

## ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ГРЕМУЧЕГО ГАЗА, ИНИЦИИРОВАННЫЙ СТЕНКОЙ КВАРЦЕВОГО РЕАКТОРА

Е. Н. Александров<sup>1</sup>, Н. М. Кузнецов<sup>2</sup>, С. Н. Козлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119991 Москва, 28en1937@mail.ru

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва

Предложен критерий воспламенения, которое начинается на стенке камеры сгорания, нагреваемой теплом гетерогенной реакции окисления водорода. В согласии с постулатом о низкотемпературном воспламенении газа на поверхности (Н. Н. Семенов) рассчитан разогрев поверхности, в результате которого в пристеночном слое газа формируются цепно-тепловая лавина и фронт горячего пламени. Саморазогрев («розжиг») поверхности происходит в режиме самоускорения по закону Аррениуса за счет выгорания веществ, блокирующих центры гетерогенного катализа. Критерий воспламенения, инициируемого гетерогенной реакцией, в отличие от критериев гомогенного теплового взрыва в реакторах с инертной стенкой, разработан для расчета воспламенения газа в реакторах с каталитически активной стенкой.

Ключевые слова: гремучий газ, тепловой взрыв газа, каталитическая поверхность.

### ВВЕДЕНИЕ

Габер и Алиа [1] обнаружили, что гремучий газ вблизи первого предела при температуре  $T^* = 833$  К загорается при введении в реактор кварцевого стержня, нагретого до 793 К. Эти опыты Н. Н. Семенов объяснил гетерогенным катализом реакции зарождения цепей на кварце [2]. Положение о потоке носителей цепей (НЦ) с поверхности реактора в газе Н. Н. Семенов распространил на любые реакции молекул на любой поверхности [3, т. 3, с. 214]. По результатам работ [1–32] это положение можно считать действующим в области температур  $T \leq T^* \approx 900$  К.

Согласно теории [2–4] воспламенение начинается в зоне максимальной концентрации НЦ: при  $T < T^*$  — около стенки, а при  $T > T^*$  — в центре реактора ( $T^*$  — граничная температура области воспламенения, инициируемого поверхностью).

### РАЗВИТИЕ КОНЦЕПЦИИ Н. Н. СЕМЕНОВА О ГЕТЕРОГЕННОМ ИНИЦИИРОВАНИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Высококчувствительная методика, разработанная в [6, 22], позволила изучить гетерогенные реакции, сопровождающие горение водорода, и согласовать теорию и опыты вблизи первого и третьего пределов [5–9, 11, 22, 28]. Цепно-тепловой взрыв и воспламенение газа,

инициированное реакциями на поверхности катализатора, были изучены в работах [12, 13]. В согласии с теорией [2, 12] для очистки выхлопа двигателей в [10] применена схема, подобная схеме из [12].

Область низкотемпературного воспламенения гремучего газа практически совпадает с областью температур третьего предела воспламенения:  $T < T_B \approx 850$  К в теории [3] и  $T < 890$  К в опытах [15] ( $T_B$  — точка перехода второго предела в третий предел, рис. 1). Воспламенение на третьем пределе, как правило, должно начинаться на стенке реактора [2, 4, 7–9]. При начальном факторе разветвления цепей  $\phi_0 < 0$  количество НЦ, выходящих с поверхности в опытах вблизи первого предела, в  $100 \div 1000$  раз меньше количества молекул воды, появляющихся в газе [9, 11, 24, 27]. Поэтому ниже третьего предела воспламенения реакции с участием НЦ в газе дают малый вклад в разогрев стенки реактора. Оценочный расчет разогрева при  $p = 1$  атм ( $10^5$  Па) и  $T = 770$  К [7] указал на возможность чисто теплового ускорения гетерогенной реакции за счет «розжига» кварцевой стенки реагирующим на ней газом. В этом случае цепная лавина может появиться в газе лишь как следствие нагрева стенки реактора и перемещения координат реагирующей системы газ — стенка в область воспламенения, которая на рис. 1 заштрихована.

В работе [15] отмечалось, что давление гремучего газа на третьем пределе воспламене-

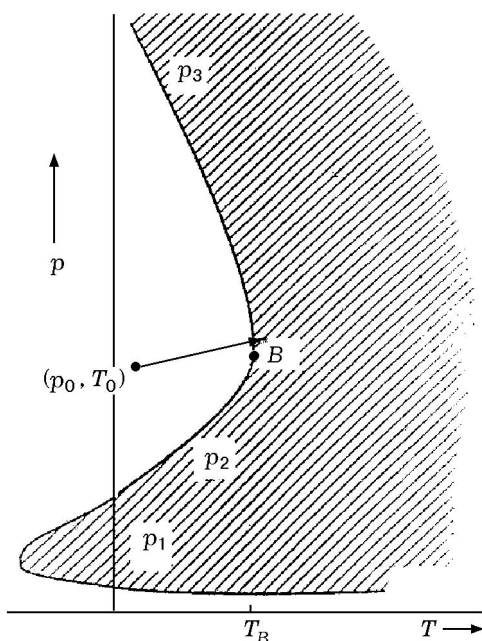
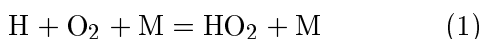


Рис. 1. Схема трех пределов воспламенения [3]:

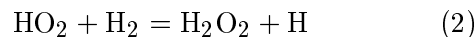
в области низкотемпературного воспламенения  $T \leq T^* \approx 900$  К цепная лавина, как правило, появляется в результате разогрева поверхности гетерогенной каталитической реакцией и перемещения координат реагирующего газа в область  $T > T_B$

ния ( $p_3$ ) в пирексовом реакторе повысилось до  $p \approx 1.5p_3$  после промывки реактора раствором KCl. Зависимость  $p_3$  от состояния стенки реактора авторы [15] объяснили гипотезой о разветвлении цепей на третьем пределе воспламенения. Место гипотезы В. В. Воеводского, изложенной в [15], в теории горения Н. Н. Семенов определил так: «Третий цепной предел воспламенения, как это показал Воеводский, иногда возможен. Однако можно видеть, что он может возникать лишь как исключение, при очень специальных условиях проведения реакции и лишь для реакции очень редко встречающегося цепного механизма. Причиной распространности третьего предела является неизбежность теплового взрыва при высоких давлениях. Третий предел, как общее правило, имеет тепловую природу» (см. [3, т. 2, с. 587]).

Поверхность KCl, согласно [15], поставляла в газ радикалы  $\text{HO}_2$  со слабой связью (10 ккал/моль), которые в конкуренции между реакцией обрыва цепей



и реакцией продолжения цепей



должны были быстро реагировать по реакции (2), превращая обрыв цепей (1) в цикл продолжения цепей (1), (2). Гипотеза [15] не получила развития, так как радикал  $\text{HO}_2$  со слабой связью не был обнаружен и, видимо, не существует. Гипотеза [15] о цепном третьем пределе была рассмотрена количественно в работах [16, 19].

Авторы [16] методом численного моделирования на цепном третьем пределе получили задержки воспламенения  $\tau \ll 1$  с. Величина  $\tau = 0.004$  с из [16, рис. 2] была подтверждена в [8] расчетом по другой методике —  $\tau = 0.005$  с.

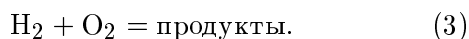
В работах [7–9] из расхождения «теоретической» величины  $\tau \approx 10^{-3}$  с [16] и экспериментальной  $\tau = 10 \div 20$  с [15] сделан вывод об отсутствии цепного третьего предела, наблюдаемого в опытах. Цепной третий предел можно обнаружить в реакторе со стенкой, поверхность которого является сильным катализатором распада перекиси водорода [9]. В таком реакторе перекись водорода, образующаяся в реакции (2), должна превращаться в радикалы  $\text{OH}$  и обрыв цепей в реакции (1) в газе может быть скомпенсирован.

Авторы [18, 19] считают, что ингибирование возможно только при обрыве разветвленных цепей. Известный факт ингибирования воспламенения гремучего газа при атмосферном давлении авторы [18, 19] связывают с цепной природой третьего предела. Такое объяснение следовало бы обосновать схемой компенсации тримолекулярного обрыва цепей, как это сделано в классических работах [4, 15]. Такой схемы в [18, 19] нет. В работе [9] предложено альтернативное объяснение: причиной эффективности ингибиторов в области температур  $T \leq T^* \approx 900$  К в основном является хорошо известная возможность отравления горячей, каталитически активной поверхности [20], которая инициирует воспламенение и тепловой взрыв гремучего газа.

Отравление горячей кварцевой стенки реактора ингибиторами на примере паров вакуумной смазки было изучено в лаборатории Н. Н. Семенова в 1984 г. Замена вентиля со смазкой на входе в реактор на тефлоновый привела к удалению паров смазки из реактора и к понижению давления газа на первом пределе в 30 раз [5, 6]. Изменение скорости гете-

рогенной реакции окисления водорода вследствие отравления горячей кварцевой стенки парами смазки было установлено авторами [7–9] из опытов [21]. В экспериментах [21] после удаления смазки из реактора удельная скорость гетерогенной реакции образования воды увеличилась в тысячу раз — от  $k_I \approx 10^{-21}$  до  $k_I \approx 10^{-18}$  см<sup>3</sup>/(с·молекула) [7–9]. Таким образом, в 1984 г. в лаборатории Н. Н. Семенова в опытах [21] был определен каталитический потенциал кварцевой стенки, обнаруженный в опытах Габера и Алиа [1] в 1930 г.

Воспламенение в газе начинается с гетерогенной реакции на стенке, обеспечивающей выброс в газ потока молекул воды вместе с малой долей НЦ:



Авторы [7–9] оценили, что в экспериментах, выполненных в серебряном реакторе [23],  $k_3^{\text{кат}} > 10^{-17}$  см<sup>3</sup>/(с·молекула), а в реакторе с поверхностью из MgO —  $k_3^{\text{кат}} \approx (2 \div 3) \cdot 10^{-17}$  см<sup>3</sup>/(с·молекула). Для кварцевых реакторов с очищенной стенкой из опытов [21] и расчета [25] было получено, что  $k_3^{\text{кат}} \approx 10^{-18}$  см<sup>3</sup>/(с·молекула) и  $k_3^{\text{НЦ}} = 7 \cdot 10^{-19}$  см<sup>3</sup>/(с·молекула). Величина  $k_3^{\text{НЦ}} = 2 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>/(с·молекула) рассмотрена в [19] как газофазная, так как была измерена в ударной волне [26]. Индексы указывают на способ определения величины  $k_3$ : «кат» — по скорости гетерогенной каталитической реакции, в продуктах которой, как правило, воды не меньше 99 %; «НЦ» — по скорости появления в реакторе носителей цепей, в основном выходящих с поверхности.

Цель настоящей работы — анализ влияния активации стенки реактора, разработка критерия теплового воспламенения в реакторе с каталитически активной стенкой и определение диапазона значений эффективной константы скорости гетерогенной реакции ( $k_3$ ), в пределах которого при давлении газа в реакторе  $p = 10^5$  Па и температуре  $T = 773$  К воспламенение и взрыв формируются на поверхности.

### ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ КАК СПОСОБ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ГЕТЕРОГЕННОГО АВТОКАТАЛИЗА

В работе [27] было установлено, что реакция окисления водорода между вторым и третьим пределами — автокаталитическая. Мы

предлагаем схему автокатализа, в которой схема [27] является частным случаем.

Воспламенение гремучего газа, введенного в реактор, нагретый до  $600 \div 770$  К, сопровождается активацией кварцевой стенки за счет очистки стенки продуктами реакции (3), взаимодействие которых с загрязнениями приводит в основном к образованию H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Реакция отравленных активных центров (АЦ) гетерогенного катализа происходит в процессе автокатализа гетерогенной реакции, который связан с наличием положительной обратной связи поверхности с пламенем [9]. Процесс очистки стенки реактора продуктами пламени, как правило, экзотермический. Этот процесс ускоряется саморазогревом стенки реактора и обеспечивает рост потока НЦ с поверхности при увеличении концентрации НЦ в газе [9, 11]. Схема активации, разработанная в работах [8, 9, 28], не является гипотетической; ее построение выполнено для конкретных АЦ на поверхности, изученных в опытах [29]. Модель автокатализа в системе газ — поверхность, в которой ключевым является процесс самоочистки стенки реагирующим газом, насколько нам известно, ранее не применялась.

### ТЕПЛОВЫЙ ВЗРЫВ, ИНИЦИИРОВАННЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Тепловой взрыв в реакторах стандартного размера (2 ÷ 7 см) на начальной стадии — это относительно медленный разогрев стенки, очистка которой в присутствии НЦ и кислорода в газе в опытах [15], видимо, происходила в течение времени задержки взрыва, в среднем равной 15 с. Процесс постепенного разблокирования центров гетерогенного катализа при очистке поверхности является причиной медленного самоускорения реакции при начальном факторе разветвления  $\phi_0 < 0$ . Завершающая стадия взрыва — это сильное самоускорение реакции после перехода реагирующей системы в область  $\phi > 0$ , где в течение нескольких миллисекунд развивается цепно-тепловая лавина. Таким образом, около стенки реактора формируется фронт горячего пламени (взрыв и как предельный случай — детонация, см. рис. 1). В настоящей работе сделан расчет инициирования воспламенения реакцией H<sub>2</sub> с O<sub>2</sub> на поверхности SiO<sub>2</sub> при температуре 770 К, примерно близкой к температурам в опытах [1–9].

Обозначим газофазную и гетерогенную части  $k_3$  соответственно через  $k_V$  и  $k_S$ , а значение  $k_e$  отнесем к эффективной константе  $k_3$ . В процессе реакции на стенке в диффузионном режиме при  $p = 10^5$  Па время теплопередачи становится больше времени тепловыделения. При выполнении очень сильного неравенства

$$k_S \gg k_V \quad (4)$$

газ разогревается и воспламеняется в пристеночной области. Причиной условия (4) может быть, в частности, автокатализ и активация пламенем поверхности в процессе воспламенения [8, 28]. Если скорость зарождения НЦ велика на макроскопическом участке стенки реактора (назовем его белым пятном 1), малым по сравнению со всей поверхностью, но сравнимым с толщиной фронта горения, то такое пятно может быть инициатором горения газа в объеме реактора.

Другой механизм гетерогенного поджигания газа возможен, если на поверхности имеется пятно, отличающееся от остальной поверхности малой константой линейной гибели АЦ (назовем его белым пятном 2). Размеры пятна такие же, как и для белого пятна 1. В этом случае при высоких давлениях ( $p \approx 1$  атм) имеется такая область начальных состояний после впуска газа в реактор, когда около пятна реализуются надпороговые условия, а во всем остальном объеме реактора газ находится в подпороговом состоянии. При этом газ начнет гореть, подожженный белым пятном 2, как и в случае белого пятна 1. Дальнейший анализ воспламенения относится к любому из таких вариантов.

Схема инициирования гетерогенного воспламенения дана на рис. 2. Реакция в пристеночном слое  $S$  оказывает влияние на слой  $A$  начиная от радиуса стенки сосуда  $r$  до радиуса эффективной границы прогретого слоя газа  $r_d$ ,

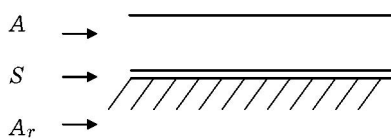


Рис. 2. Схема инициирования воспламенения на стенке реактора:

$S$  — тонкий пристеночный слой, в котором протекает гетерогенная реакция (3),  $A$  — слой нагретого газа с температурой  $T_0 + \Delta T$ ,  $A_r$  — слой стенки реактора с температурой  $T_0 + \Delta T$

т. е.  $r - r_d \approx \sqrt{2\chi t}$ , где  $\chi$  — коэффициент температуропроводности газа,  $t$  — время. Объем слоя  $A$  равен  $\sim s_0(r - r_d)$ , где  $s_0$  — площадь белого пятна.

Задача о нагреве и воспламенении газа в реакторе решается при следующих начальных и граничных условиях. Начальные температуры реактора и газа одинаковы. Стенку сосуда можно считать бесконечно толстой. В слое  $A$  действуют два фактора, увеличивающие его объем и константу  $k_V$  и приближающие тем самым слой  $A$  к пределу воспламенения: 1) увеличение температуры, 2) диффузия АЦ (радикалов ОН, наиболее подвижных частиц — атомов Н и др.) со стороны слоя  $S$  и примыкающего к нему слою  $A$ . Характерные времена теплопроводности и диффузии сравнимы. В анализе ограничимся учетом теплопроводности.

Температура  $T_A$  слоя  $A$  до его воспламенения определяется балансом тепла, выделяющегося в слоях  $S$  и  $A$ . Введем обозначения:  $x \equiv r - r_d$ ,  $\delta$  — толщина пристеночного слоя, полагаемая далее равной  $2 \cdot 10^{-8}$  см,  $n_1$  — число молекул кислорода в единице объема газа,  $c_p$  и  $c_r$  — теплоемкость единицы объема газа и стенки реактора,  $Q$  — количество тепла, выделяющегося при расходовании одного моля кислорода в гремучем газе с образованием воды,  $t$  — время, отсчитываемое от момента ввода газа в реактор,  $t_1$  — время начала прогревания слоя газа с координатой  $x$ ,  $\delta_r$  — толщина слоя стенки реактора, прогретая за время  $t$ :

$$x = \sqrt{2\chi t}, \quad \delta_r \approx \sqrt{2\chi_r t}, \quad (5)$$

где  $\chi$  и  $\chi_r$  — коэффициенты температуропроводности газа и материала стенки,

$$\chi = \kappa/c_p, \quad \chi_r = \kappa_r/c_r, \quad (6)$$

где  $\kappa$  и  $\kappa_r$  — коэффициенты теплопроводности.

При малых степенях выгорания и одинаковых температурах теплоемкость  $c_p$  всех слоев газа можно считать одинаковой. При этом в классическом приближении для зависимости колебательных степеней свободы молекул водорода и кислорода тепловая энергия газа пропорциональна температуре. В дальнейших расчетах температура всех нагретых слоев полагается одинаковой, зависящей от времени. Количество тепловой энергии  $d\varepsilon_s$  и  $d\varepsilon_g$ , выделяющейся на единичной площади  $s_0$  поверхности реактора (слоя  $S$ ) и в примыкающем слое газа  $A$  единичной площади за время  $dt$ , определяется соответственно уравнениями

$$d\varepsilon_s = A_S s_0 dt, \quad (7)$$

$$d\varepsilon_g = B s_0 \sqrt{2\chi t} dt, \quad (8)$$

где  $A_S = 2n_1^2 k_S Q$ ,  $B = 2n_1^2 k_V Q$ . Приращение температуры за время  $dt$  равно сумме приращений энергии (7), (8), деленной на теплоемкость ( $\Sigma c$ ) всех прогретых слоев. Суммарная теплоемкость прогретых слоев газа и стенки сосуда, имеющих в момент времени  $t$  соответственно объемы  $s_0 \sqrt{2\chi t}$  и  $s_0 \sqrt{2\chi_r t}$ , равна

$$\Sigma c = s_0 [c_p (\sqrt{2\chi t} + \delta) + c_r \sqrt{2\chi_r t}]. \quad (9)$$

Из (7)–(9) следует

$$\frac{dT}{dt} = \frac{2n_1^2 Q (k_S \delta + k_V \sqrt{2\chi t})}{c_p (\sqrt{2\chi t} + \delta) + c_r \sqrt{2\chi_r t}}. \quad (10)$$

При замене  $k_V$  и  $k_S$  в (10) одной эффективной константой  $k_e$  получаем

$$\frac{dT}{dt} = \frac{2n_1^2 Q k_e (\delta + \sqrt{2\chi t})}{c_p (\sqrt{2\chi t} + \delta) + c_r \sqrt{2\chi_r t}}. \quad (11)$$

Формулы (10) и (11) выражают в неявном (параметрическом) виде искомую связь между константами  $k_e$ ,  $k_V$  и  $k_S$ . Исключая  $dT/dt$  из (10) и (11), находим

$$\frac{k_e}{k_V} = \frac{\sqrt{2\chi t} + \delta k_S / k_V}{\sqrt{2\chi t} + \delta}. \quad (12)$$

Согласно [30, с. 239] температурная зависимость константы скорости реакции  $k_V$  определяется экспонентой  $\exp(-\varepsilon/RT)$  с энергией активации  $\varepsilon = 39$  ккал/моль. Энергию активации константы для  $k_S$  в дальнейших расчетах будем полагать такой же, как и для  $k_V$ . Обе эти константы выражаются через их значения при исходной температуре  $T_0$ , обозначаемые добавлением индекса 0, и через относительное приращение температуры  $\Theta = \Delta T/T_0$ :

$$k_V = k_{V,0} \exp\left(\frac{\tilde{\varepsilon}\Theta}{1+\Theta}\right), \quad \tilde{\varepsilon} \equiv \frac{\varepsilon}{T_0}, \quad (13)$$

$$k_S = k_{S,0} \exp\left(\frac{\tilde{\varepsilon}\Theta}{1+\Theta}\right). \quad (14)$$

Из (9) следует, что такую же энергию активации имеет и константа  $k_e$ . Вследствие одинаковой температурной зависимости констант в (10) и (11) решение уравнения (10) сводится к квадратурам и выражается в виде

$$T_0 \int_0^\Theta \exp\left(-\frac{z\tilde{\varepsilon}}{1+z}\right) dz = \\ = 2n_1^2 Q k_{V,0} \int_0^t \frac{k_{S,0}/k_{V,0} \delta + \sqrt{2\chi y}}{c_p (\sqrt{2\chi y} + \delta) + c_r \sqrt{2\chi_r y}} dy. \quad (15)$$

При вычислении  $\Delta T$  искомой величиной в (12) является верхний предел интеграла по  $dz$ . Данные о теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности для количественного расчета зависимости температуры от отношения констант  $k_{S,0}/k_{V,0}$  и от времени  $t$  по уравнению (15) и связи констант (12) взяты из [30, 31].

Теплоемкость газа  $c_p \approx 9$  кал/(моль·К); в пересчете на  $1 \text{ см}^3$  (при  $p = 1$  атм) это дает значение  $c_{p,v} = 4.018 \cdot 10^{-4}$  кал/(см<sup>3</sup>·К). Теплоемкость кварцевого стекла при  $T = 800$  К в пересчете на  $1 \text{ см}^3$  составляет около  $0.634$  кал/(см<sup>3</sup>·К) [31, с. 219]. Теплопроводности гремучего газа и кварцевого стекла при  $T = 800$  К равны [31, с. 346, 347, 357]

$$\kappa = 0.286 \text{ Вт/(м·К)}, \\ \text{т. е. } 6.84 \cdot 10^{-4} \text{ кал/(см·с·К)}, \quad (16)$$

$$\kappa_r = 1.81 \text{ Вт/(м·К)}, \\ \text{т. е. } 4.33 \cdot 10^{-3} \text{ кал/(см·с·К)}. \quad (17)$$

Подстановка значений теплоемкости (16), (17) в (6) дает

$$\chi = 1.70 \text{ см}^2/\text{с}, \quad \chi_r = 6.83 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (18)$$

Примеры результатов вычисления  $\Delta T$  по формуле (15) при  $T_0 = 773$  К и  $p = 10^5$  Па приведены в таблице и на рис. 3 для случая задержки взрыва  $\tau \approx 15$  с [15].

Критерием теплового взрыва, инициированного стенкой и заканчивающегося цепно-тепловой лавиной, можно считать выполнение неравенства

$$\Delta T \geq T_3 - T_0, \quad (19)$$

где  $\Delta T$  — полученный из решения уравнения (15) предвзрывной разогрев тонкого слоя газа у стенки реактора ( $2 \cdot 10^{-8}$  см),  $T_3$  — температура на третьем пределе воспламенения, а  $T_0$  — начальная температура стенки реактора. Этот критерий, как и другие подобные критерии, является приближенным.

$k_{S,0}, \text{см}^3/(\text{с} \cdot \text{молекула})$	$k_{V,0}, \text{см}^3/(\text{с} \cdot \text{молекула})$	$k_{S,0}/k_{V,0} = k_S/k_V$	$\Delta T, \text{K}$	$k_e/k_{V,0}$	$k_e, \text{см}^3/(\text{с} \cdot \text{молекула})$
$2 \cdot 10^{-22}$	$2 \cdot 10^{-22}$	1	2.4	1	$2 \cdot 10^{-22}$
$2 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$10^5$	2.4	1	$2 \cdot 10^{-22}$
$2 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$10^7$	2.47	1.12	$2.24 \cdot 10^{-22}$
$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$10^8$	3.8	1.45	$2.90 \cdot 10^{-22}$
$2.0 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$10^9$	15.0	6.14	$1.23 \cdot 10^{-21}$
$3.17 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$10^{9.2}$	39.0	18.3	$3.66 \cdot 10^{-21}$
$4.0 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$10^{9.3}$	63.6	44.9	$9.0 \cdot 10^{-21}$
$4.67 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$10^{9.365}$	111	182	$3.6 \cdot 10^{-20}$
$4.8 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$10^{9.38}$	159	573	$1.1 \cdot 10^{-19}$
$4.86 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$10^{9.386}$	213	1800	$3.6 \cdot 10^{-19}$
$4.91 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$10^{9.39}$	773	$2.4 \cdot 10^6$	$4.8 \cdot 10^{-16}$

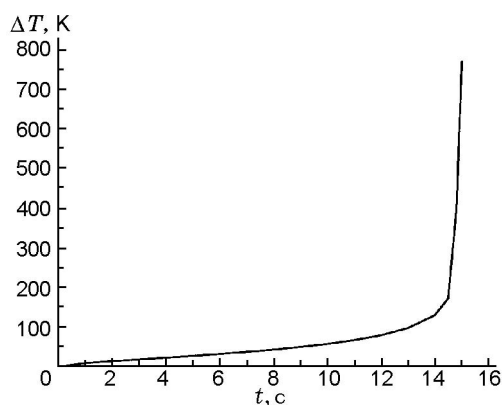


Рис. 3. Зависимость приращения температуры от времени при  $k_{S,0}/k_{V,0} = 10^9$ :

расчетная задержка взрыва  $\tau = 15$  с близка к среднему значению задержек взрыва  $\tau \approx 15$  с в опытах [15]

В завершение проанализируем соответствие теории [2–4], эксперимента [15] и расчета, выполненного в настоящей работе. Авторы [15] величину  $p_3$  определяли при последовательном увеличении давления в среднем на 0.7 %. Значение  $p_3$  находили как среднее величин  $p_-$  и  $p_+$  — начальных давлений газа соответственно в предпоследнем и последнем опытах серии, заканчивающейся вспышкой. Для входа в область воспламенения в последнем шаге перед вспышкой в опыте, показанном на рис. 4 (заимствован из [15, рис. 2]), требуется разогрев  $\Delta T \approx (0.004)T_0 \approx 3.7$  К, создающий рост давления от  $p_-$  до  $p_3$ :  $\Delta p = (p_- + p_+)/2$ . Здесь  $p_- = 585$  Торр и  $p_+ = 590$  Торр — началь-

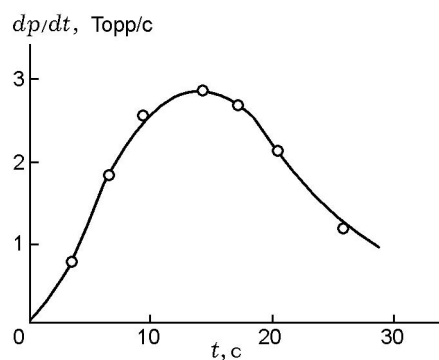


Рис. 4. Кинетика реакции при давлении ниже третьего предела воспламенения гремучего газа в пирексовом реакторе при начальной температуре стенки реактора и давлении газа в реакторе  $T_0 = 870$  К и  $p_0 = 585$  Торр (77220 Па) [15]:

максимум скорости реакции достигается на 15-й секунде после ввода газа в реактор, при  $T_0 = 870$  К и  $p_0 = 590$  Торр (77880 Па) вспышка произошла на 12-й секунде

ное давление газа в предпоследнем и последнем опытах серии (см. подпись к рис. 4). Расчет сделан по формуле  $\Delta T/T_0 = \Delta p/p_-$  при  $\Delta p = 2.5$  Торр. Из таблицы видно, что при стандартной процедуре опытов разогрев стенки и воспламенение может обеспечить реакция с  $k_e > k^*$ , где  $k^* \approx 10^{-21}$  см<sup>3</sup>/(молекула · с).

Условием воспламенения, инициированного стенкой реактора в опытах [15], можно считать выполнение неравенства

$$\Delta T > \Delta T^{**}, \tag{20}$$

в котором  $\Delta T^{**} \leq 3.7$  К. Разогрев  $\Delta T^{**}$ , при-

водящий к воспламенению, зависит от величины последнего перед вспышкой роста давления  $\Delta p$ . (Последовательное увеличение давления в опытах можно проводить не с «шагом» 0.7 %, как в [15], а, например, с «шагом» 0.07 %.) Величина  $\Delta T^{**}$ , зависящая таким образом от деталей эксперимента, лежит в диапазоне от долей градуса до нескольких градусов. То есть в опытах по определению давления  $p_3$  не следует ожидать большого предвзрывного разогрева стенки реактора. Разогрев стенки, приводящий к воспламенению, относительно мал, но без него переход из области  $\phi_0 < 0$  в область  $\phi > 0$ , как правило, невозможен.

Авторы [15] после ввода гремучего газа в нагретый реактор вблизи третьего предела наблюдали понижение давления, абсолютные значения скорости падения которого приведены на рис. 4 [15, рис. 2]. Мы видим, что скорость реакции  $dp/dt$  в сосуде из пирекса возрастает от 0 до  $\approx 3$  Торр/с (396 Па/с). При образовании воды три моля реагентов дают два моля продукта, т. е.  $2(dp/dt) \approx dp_{\text{кат}}/dt \approx 6$  Торр/с (792 Па/с) ( $p_{\text{кат}}$  — сумма парциальных давлений водорода и кислорода, полученная по скорости образования продуктов при протекании каталитической реакции). В расчете применяли формулы  $W = d[n]/dt = k_3^{\text{кат}}(2/9)[n]^2$  и  $[n] = (0.97p/T) \cdot 10^{19}$  [4, с. 501], где  $W$  — скорость реакции,  $n$  — количество молекул в  $1 \text{ см}^3$ , а  $p$  дано в торрах. Расчет показал, что при  $\tau = 15$  с удельная скорость  $k_3^{\text{кат}}$  должна быть близка к  $10^{-21} \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{молекула})$  (см. рис. 4). Сравнив  $k_3^{\text{кат}}$  с величиной  $k_e$  из таблицы, видим, что значению  $k_3^{\text{кат}} = k_e = 1.23 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{молекула})$  соответствует разогрев  $\Delta T = 15$  К, который для опытов в реакторе, не промытом КСl (см. рис. 4), существенно выше полученного из формулы (20). Отметим также, что максимальная скорость реакции в сосуде, промытом КСl, в опытах вблизи предела [15, рис. 3] в три раза меньше:  $k_3^{\text{кат}} \approx 4 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{молекула})$ . Эта величина соответствует разогреву стенки  $\Delta T$ , не превышающему 4 К, и достаточна для самовоспламенения газа на стенке также и в сосуде, промытом КСl. Таким образом, схема воспламенения гремучего газа на стенке реактора оказалась согласованной с опытами работы [15], выполненными в реакторе из пирекса, промытом и не промытом КСl.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теория горения в рамках положений, сформулированных в общем виде Н. Н. Семеновым в 1934–1958 гг. [2–4], дополнена результатами работ [5–12]. Теория достаточна для интерпретации практически всех известных фактов взаимодействия газ — поверхность. На практике переход из области отрицательного фактора разветвления цепей  $\phi < 0$  в область  $\phi > 0$  в соответствии с теорией реализуется с помощью тепла, полученного от свечи зажигания при  $T_0 \approx 2000$  К (двигатель внутреннего сгорания), от горячего газа, сжатого поршнем до  $T_0 > 1000$  К (дизель), от ударной волны, от фронта горячего пламени (детонации). Как видим, в технике цепная лавина развивается только после теплового импульса, переводящего газ в область, находящуюся правее линии трех пределов (см. рис. 1).

Применение теории [2–4] в наше время мы связываем с более полным учетом универсальной эффективности ингибиторов на третьем пределе воспламенения. Ингибитор, как выяснилось, может остановить как газофазную, так и гетерогенную реакции, инициирующие взрыв. Выгорание примесей, блокирующих на стенке активные центры катализа, наоборот, может привести к образованию очагов самовоспламенения или детонации на каталитически активной стенке камеры сгорания. Таким образом, давно известный эффект отравления катализаторов разными веществами [20] и противоположный процесс активации поверхности можно учесть и даже использовать применительно к двигателям.

Широкий диапазон требований и запросов современной техники в ряде случаев не может быть удовлетворен без фундаментальных и прикладных исследований, в основе которых находится теория Н. Н. Семенова о гетерогенном сопровождении горения [2–4], детально дополненная авторами работ [5–14].

В работах [8, 9, 16] и в настоящей подтверждена концепция Воеводского — Семенова о редком, но теоретически возможном цепном третьем пределе, связанном с активной поверхностью реактора, и вывод Н. Н. Семенова о том, что цепной третий предел может возникать лишь как исключение, при очень специальных условиях проведения реакции и лишь для реакции очень редко встречающегося цепного механизма [3]. В частности, цепной третий предел можно обнаружить в реакторе, стенка

которого сильно ускоряет реакцию распада перекиси водорода [9].

Подчеркнем, что первое количественное согласие кинетики воспламенения на стенке реактора (см. рис. 3) с кинетикой процесса на третьем пределе, изученной в опытах [15] (см. рис. 4), было получено в строгом соответствии с теорией. Теория, созданная Н. Н. Семеновым [2–4] и уточненная в [5–14, 32, 33], достаточна для оценок и расчетов процессов в рамках современной водородной энергетики.

Выделим основные результаты работы.

- В соответствии с постулатом Н. Н. Семенова о воспламенении, инициированном гетерогенными реакциями, разработан критерий теплового воспламенения, которое развивается в режиме саморазогрева на стенке реактора в течение  $10 \div 20$  с, после чего в пристеночной области формируется цепная лавина, которая в течение нескольких миллисекунд может превратиться в цепно-тепловую или взрыв.

- Показано, что в диапазоне известных значений эффективных «констант» скорости реакции молекул водорода и кислорода — от  $k_e \approx 10^{-17}$  см<sup>3</sup>/(с·молекула) до  $k_e \approx 10^{-22}$  см<sup>3</sup>/(с·молекула), рассмотренных в работах [4–8, 23–25], — не менее четырех порядков диапазона относится к воспламенению газа на каталитически активной поверхности.

- Предложенный в настоящей работе критерий воспламенения и взрыва, начинающегося на каталитически активной стенке реактора, можно применять наряду с широко известными критериями воспламенения и гомогенного теплового взрыва, начинающихся, как правило, в центре реактора [2–4, 33].

Авторы благодарят В. А. Радцига за полезное критическое обсуждение работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Alyea H. N., Haber F. Ignition of hydrogen — oxygen mixture by quartz rod // *J. Phys. Chem.* — 1930. — V. 10. — P. 193.
2. Семенов Н. Н. Цепные реакции. — М.: Госхимтехиздат, 1934.
3. Семенов Н. Н. Избранные труды. Т. 1–4. — М.: Наука, 2005.
4. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
5. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Дубровина И. В., Козлов С. Н. Гетерогенное отрицательное взаимодействие цепей в реакции водорода с кислородом // *Хим. физика.* — 1984. — Т. 3, № 5. — С. 765.
6. Александров Е. Н. Кинетическая резонансно-флуоресцентная спектроскопия разреженных пламен: дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ РАН. — М., 1986.
7. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Иницирование цепного и теплового взрывов поверхностью реактора. Критерий участия разветвленных цепей в тепловом взрыве // *Физика горения и взрыва.* — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 44–51.
8. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. О возможности теплового взрыва, инициированного гетерогенной реакцией  $H_2$  с  $O_2$  // *Физика горения и взрыва.* — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 135–140.
9. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Количественная кинетика пламени гремучего газа, взаимодействующего с поверхностью реактора // *Наука и технологии в промышленности.* — 2008. — № 4. — С. 70.
10. Deutschmann O., Maier L., Riedel U., Stroemann A. H., Dibble R. W. Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum // *Catalysis Today.* — 2000. — V. 59. — P. 141–150.
11. Александров Е. Н., Козлов С. Н., Кузнецов Н. М. Гетерогенное развитие цепей на поверхности кварца // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 42–52.
12. Мержанов А. Г., Барелко В. В., Курочка И. И. и др. О распространении фронта гетерогенной каталитической реакции // *Докл. АН СССР.* — 1975. — Т. 221, вып. 5. — С. 1114–1117.
13. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. Квазистационарная теория теплового взрыва самоускоряющихся реакций // *Журн. физ. химии.* — 1960. — Т. 34, вып. 10. — С. 656.
14. Азатян В. В., Калканов В. А., Мержанов А. Г., Шавард А. А. Тепловой взрыв при разветвленно-цепном механизме химического процесса // *Хим. физика.* — 1987. — Т. 6, № 12. — С. 1596–1707.
15. Полтораки В. А., Воеводский В. В. Экспериментальное изучение реакции окисления водорода и третьего предела воспламенения // *Журн. физ. химии.* — 1950. — Т. 24, № 2. — С. 299.
16. Иванова А. Н., Андрианова З. С., Азатян В. В. Применение общего подхода к получению пределов воспламенения в реакции окисления водорода // *Хим. физика.* — 1998. — Т. 17, № 8. — С. 91–100.
17. Baulch D. L., Drysdale D. D., Horne D. G., Lloid A. C. Evaluated Kinetic Data for high Temperature Reactions. — London: Butterworths, 1972. — V. 1.
18. Азатян В. В., Андрианова З. С., Иванова А. Н. Роль цепной лавины в развившемся горении смесей водорода с воздухом при атмосфер-



- ном давлении // Журн. физ. химии. — 2006. — Т. 80, № 7. — С. 1194–1199.
19. **Азатян В. В.** Цепной характер третьего предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом и распространения пламени при атмосферном давлении // Журн. физ. химии. — 2006. — Т. 80, № 1. — С. 82–86.
  20. **Крылов О. В.** Гетерогенный катализ. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
  21. **Азатян В. В., Шавард А. А.** О закономерностях разветвленно-цепных процессов при низких давлениях и некоторые вопросы методики эксперимента // Кинетика и катализ. — 1984. — Т. 25. — С. 1285.
  22. **Александров Е. Н.** Некоторые особенности горения водорода и окиси углерода вблизи первого предела воспламенения: дис. ... канд. хим. наук / ИХФ АН СССР. — М., 1975.
  23. **Hinshelwood C. N., Moevin-Hyghes J. K., Rolf H.** The combination of hydrogen and oxygen in a silver vessel // Proc. Roy. Soc. A. — 1933. — V. 139. — P. 521.
  24. **Азатян В. В., Марголис Л. Я., Наморадзе М. А., Скляренко В. И.** Изучение кинетики спонтанного зарождения цепей и каталитического превращения на оксиде магния в реакции водорода с кислородом // Кинетика и катализ. — 1976. — Т. 17, вып. 4. — С. 828–833.
  25. **Азатян В. В., Семенов Н. Н.** О роли отрицательного взаимодействия цепей // Горение и взрыв. — М., 1972. — С. 625–631.
  26. **Химия горения** / ред. У. Гардинер. — М.: Мир, 1988.
  27. **Чирков Н. М.** Автокаталитическая реакция окисления водорода // Acta Physicochimica. URSS. — 1937. — N 6. — С. 1915.
  28. **Маркевич Е. А., Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н.** Активация пламенем гетерогенного кварцевого катализатора реакции зарождения цепей, инициирующих окисление в газе силана и водорода // Докл. РАН. — 2009. — Т. 424, № 6. — С. 781–784.
  29. **Перменов Д. Г., Радциг В. А.** Механизмы гетерогенных процессов в системе  $\text{SiO}_2 + \text{CH}_4$  // Кинетика и катализ. — 2004. — Т. 45, № 2. — С. 284–292.
  30. **Кондратьев В. Н.** Константы скорости газофазных реакций. — М.: Наука, 1970.
  31. **Физические величины: справочник** / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
  32. **Кармилова Л. В., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н.** Исследование кинетики горения водорода над нижним пределом воспламенения // Журн. физ. химии. — 1958. — Т. 32. — С. 1193.
  33. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Изд-во АН СССР, 1948.

*Поступила в редакцию 5/Х 2009 г.*