

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 662.58+536.46

О ВЕЛИЧИНЕ ВЫГОРАНИЯ H_2
ВБЛИЗИ ПЕРВОГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

В. В. Азатян, Е. Н. Александров, М. С. Хачатрян
(Москва)

Как известно [1, 2], конечная глубина выгорания стехиометрической и богатых водородом смесей H_2 и O_2 при гетерогенном обрыве цепей без учета саморазогрева реагирующей смеси определяется выражением:

$$\eta_{\infty} = -\frac{p_1}{p_0} \ln(1 - \eta_{\infty}), \quad (1)$$

где p_1 — давление на первом пределе воспламенения; p_0 — начальное давление смеси; $\eta_{\infty} = \frac{(O_2)_0 - (O_2)_{\infty}}{(O_2)_0}$ — доля израсходованного O_2 к концу воспламенения. При замене концентрации O_2 на давление смеси в случае стехиометрического состава получается [2]:

$$\eta_{\infty} = 3 \frac{p_0 - p_{\infty}}{p_0}.$$

Ранее [3] отмечалось, что в ходе горения могут протекать гетерогенные процессы, увеличивающие в итоге эффективную скорость разветвления цепей или уменьшающие скорость их обрыва. Указывалось, что в этом случае увеличится скорость горения и глубина превращения.

Конечные выгорания, намного превышающие η_{∞} и рассчитанные по уравнению (1), действительно были обнаружены нами в случае покрытия поверхности реакционного сосуда окисью магния [4]. В работе [5] было показано, что возникновение этих аномально глубоких выгораний нельзя объяснить только саморазогревом реагирующей смеси, несмотря на относительно высокие давления, обусловленные диффузионной областью обрыва цепей на окиси магния [6].

Следовало ожидать, что указанные гетерогенные процессы, приводящие к «аномально» глубоким превращениям, могут иметь место не только на MgO , но и на других поверхностях.

Представляет особый интерес изучение горения над поверхностями, на которых обрыв цепей протекает в кинетической области. В этом случае горение может протекать при давлениях, составляющих лишь десятые доли миллиметра ртутного столба. При таких низких давлениях и, значит, больших температуропроводностях сильно уменьшается роль саморазогрева реагирующей смеси. Следует отметить также, что благодаря низким давлениям с высокой степенью точности можно пренебречь теплоприходом, сопровождающим реакцию тройного столкновения, в частности реакцию $H + O_2 + M = HO_2 + M$.

В настоящей работе приводятся результаты по обнаружению глубоких выгораний в кварцевом сосуде, покрытом H_3BO_3 , а также в сосуде, промытом HF .

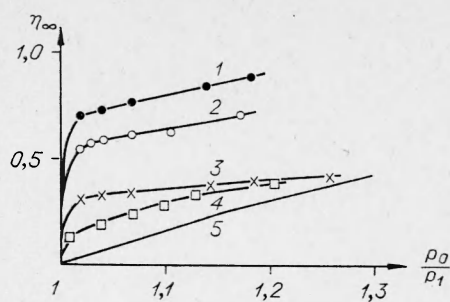
Вакуумная установка и методика эксперимента описаны ранее [4, 7]. Стехиометрическая смесь H_2 и O_2 набиралась в перепускной объем и быстрым поворотом крана впускалась в нагретый до нужной температуры реакционный сосуд. Изменение давления фиксировалось мембранным манометром. В сосуде диаметром (d) 3 см давление регистрировалось по положению зайчика на шкале манометра (чувствительностью $7 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). В сосуде с $d = 4,9$ см давление регистрировалось при помощи шлейфового осциллографа (чувствительность $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.). Обработка реакционного сосуда плавиковой кислотой, а также покрытие H_3BO_3 обеспечивали весьма низкие значения пределов воспламенения. Так, например, при $490^\circ C$ предел воспламенения в сосуде с $d = 4,9$ см в случае покрытия H_3BO_3 равен 0,067 мм рт. ст. и в случае обработки плавиковой кислотой — 0,15 мм рт. ст. В этой связи отметим, что приведенное в работе [8] утверждение

об отсутствии предела воспламенения H_2 над H_3BO_3 является неправильным. Чувствительность использованных манометров значительно выше регистрируемых значений пределов. Причем, если p_0 ниже измеренных величин пределов, то давление смеси в сосуде практически не меняется. Если же $p_0 > p_1$, то наблюдается резкое падение давления, обусловленное уменьшением числа молей газа в ходе реакции. В сосуде диаметром 4,9 см при $p_0 > p_1$ регистрировалась также хемилюминесценция, яркость которой резко уменьшается при уменьшении начального давления. При p_0 , непосредственно близких к p_1 и ниже его, хемилюминесценция не наблюдалась.

На рисунке приведена зависимость от p_0/p_1 величин η_∞ , определенных экспериментально (кривые 1) в различных сосудах и рассчитанных по уравнению (1), (кривая 2) при $470^\circ C$ в сосуде, покрытом H_3BO_3 . Наблюдаемые на опыте выгорания во много раз превышают η_∞ , соответствующие выражению (1). Следует отметить, что глубина превращения в заметной мере зависит от состояния поверхности и, в частности, от предварительной обработки ее пламенем смеси H_2 и O_2 . Наряду с падением давления, обусловленным уменьшением числа молей газа в ходе химической реакции, некоторое дополнительное уменьшение его происходит в результате сорбции образующейся воды на стенках. Однако, если даже считать, что вся вода сорбируется на стенках, то и в этом случае наблюдаемые выгорания значительно превышают η_∞ , соответствующие уравнению (1), как это видно из рисунка.

Кроме того, предположение о больших количествах поглощенной воды уже подразумевает протекание реакции до высоких степеней превращения.

В специальной серии опытов изучалось поглощение паров воды стенками реакционного сосуда и прилегающих коммуникаций в той же области температур, при которых изучалось горение H_2 . Начальные давления паров варьировались от 0,1 до 0,2 мм рт. ст. Эти опыты показали, что конечное поглощение паров составляет 60–70% от начального количества в сосуде, покрытом H_3BO_3 , и около 40% — в сосуде, обработанном HF. Однако за время, равное времени реакции, поглощение намного меньше.



Зависимость η_∞ от p_0/p_1 .

1 — $d=3$ см, покрытие H_3BO_3 , без учета поглощения воды; 2 — $d=3$ см, обработка HF без учета поглощения воды; 3 — $d=3$ см, покрытие H_3BO_3 с учетом поглощения воды; 4 — $d=4,9$ см, покрытие H_3BO_3 с учетом поглощения воды; 5 — рассчитана по уравнению (1).

Поступила в редакцию,
19/IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Докл. АН СССР, 1944, 44, 265.
2. Н. Н. Семенов. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М., «Знание», 1969.
3. В. В. Азатян, Н. Н. Семенов. Кинетика и катализ, 1972, 13, 17.
4. Е. Н. Александров, В. В. Азатян. Тезис. докл. на II Всесоюз. конф. по газофазной кинетике. Тбилиси, 1972.
5. В. В. Азатян, М. Г. Нейгауз и др. Кинетика и катализ (в печати).
6. В. В. Азатян. Арм. хим. журнал, 1967, 20, 577.
7. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ. 1961, 2, 340.
8. K. K. Foo, C. H. Jang. Comb. Flame, 1971, 17, 223.