

горения образца, не приводит к воспламенению ни ЭД-20, ни ЭД-20 + 10% V_2O_4 . Способность композиции, содержащей VCl_3 , к воспламенению может быть объяснена высокой плотностью коксового остатка ($1,59 \text{ г/см}^3$ при добавке 10%, в то время как при добавке V_2O_4 в том же количестве она составляет лишь $1,16 \text{ г/см}^3$, хотя выход кокса в первом случае даже несколько меньше [7]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Миркин. Физические основы обработки материалов лучами лазера. М.: Изд-во МГУ, 1975.
2. Дж. Реди. Промышленные применения лазеров. М.: Мир, 1982.
3. Л. Г. Страковский, Е. И. Фролов. ФГВ, 1980, 16, 5, 140.
4. Л. Г. Страковский, П. И. Уляков, Е. И. Фролов. ФГВ, 1980, 16, 6, 59.
5. Л. Г. Страковский. ФГВ, 1985, 21, 1, 41.
6. А. Э. Аверсон, М. В. Алексеев, В. П. Борисов и др. ФГВ, 1985, 21, 1, 61.
7. Р. М. Мансурова, Р. Г. Абдулкаримова, Б. Я. Колесников и др.— В кн.: Межвузовский сборник научных трудов. Химия и технология элементоорганических продуктов и полимеров. Волгоград, 1981.

Поступила в редакцию 24/VI 1985

ОПРЕДЕЛЕНИЕ САМОРАЗОГРЕВА ПЛАМЕНИ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Г. А. Арутюнян, Г. А. Мартоян, В. М. Бейбутян,
К. В. Акопян
(Ереван)

Одна из важных задач при изучении механизма горения состоит в определении роли и вклада тепловых факторов в общих кинетических закономерностях процесса. Отсутствие надежных данных по температуре реагирующей смеси принципиально затрудняет определение основных характеристик и параметров разветвленно-цепного процесса.

Для экспериментального установления величины саморазогрева пламени опыты обычно проводят в струевых условиях. При этом стабилизация горения обеспечивает стационарность температурных профилей, и для определения саморазогрева часто бывает достаточно помещать в пламя подвижную, соответствующим образом защищенную от рекомбинационных эффектов термпару или же нить сопротивления [1—4]. Однако в ряде случаев (при выявлении роли гетерогенных факторов, определении температурного режима осциллирующих пламен, решении прикладных задач) целесообразнее проводить эксперимент в статических условиях или же в режиме распространения пламени [4—9].

Регистрация температуры быстропротекающего процесса воспламенения из-за инерционности контактных датчиков температуры связана со значительными трудностями. Для их преодоления в [10] предложен способ определения саморазогрева пламени H_2 с O_2 измерением изменения давления реагирующей смеси по ходу реакции. Полученные величины саморазогрева оказались более чем на порядок меньше рассчитанных на ЭВМ [11]. В ряде работ (см., например, [12, 13]) полученные с помощью ЭВМ величины саморазогрева служат основой для обсуждения механизма горения H_2 с O_2 . Причиной расхождения расчетных и экспериментальных данных в модельном разветвленно-цепном процессе горения H_2 с O_2 является, как указано [10], наличие тепло- и массообмена между объемом коммуникаций вакуумной установки, в котором газ имеет комнатную температуру, и реактором, находящимся при температуре опыта.

В настоящей работе поставлена цель количественно определить вклад процессов теплообмена в закономерностях горения гремучей смеси при

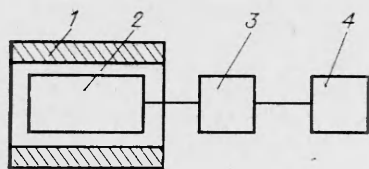


Рис. 1. Блок-схема установки.

наличии в реакторе «холодной» зоны. Для решения этой задачи проведен эксперимент по изучению горения H_2 с O_2 в статических условиях, результаты которого сопоставлены со счетом на ЭВМ.

Опыты проводили на вакуумной установке, блок-схема которой приведена на рис. 1. Использовали электролитический водород и кислород, которые перед напуском в установку очищали в ловушках с жидким азотом. Смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ напускали в помещенный в электропечь 1 кварцевый цилиндрический реактор 2 ($d_{\text{вн}} = 3$ см, $l = 15$ см), соединенный с системами напуска 3 и регистрации давления 4 стеклянной трубкой ($d_{\text{вн}} = 0,8$ см, $l = 50$ см), находящийся при комнатной температуре.

Методика опыта в статических условиях с одновременной регистрацией хемилюминесценции и давления реагирующей смеси подробно изложена в [4, 6, 10]. Характерная осциллограмма приведена на рис. 2.

Для счета на ЭВМ использовали программу ДЗОР-1 с применением метода обратного шага с переменным шагом интегрирования [14, 15]. На основе полной кинетической схемы горения водорода [16, 17] проводили оптимизацию и выделили набор элементарных реакций (см. таблицу), играющих наиболее значительную роль в условиях проведенного эксперимента. Величины констант скоростей и тепловых эффектов реакций взяты из [18—22]. Непосредственными опытами в [4, 6, 21] показано, что из-за изменения состояния контактирующей с реакцией поверхности «константа» гетерогенной гибели атомов водорода есть величина переменная. Закон изменения коэффициента гетерогенного обрыва зависит от условий эксперимента, поэтому заранее не предсказуем [4, 21].

В данной работе скорость обрыва цепей на поверхности условно принята постоянной и включена в схему из-за ее важной роли в температурном режиме горения.

Программа ДЗОР-1 позволяет определять саморазогрев пламени в ходе горения по уравнению теплового баланса

$$c\rho \frac{dT}{dt} = \sum_i q_i W_i - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0). \quad (1)$$

Здесь ρ — плотность газа; c — удельная теплоемкость; q_i , W_i — тепловой эффект и скорость i -й реакции; α — коэффициент теплоотдачи; S и V — площадь поверхности и объем реакционного сосуда; T и T_0 — температуры пламени и стенок реактора. Величина $\text{Nu} = 5,44$ взята из [11].

Многокомпонентность при определении коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости в пламени учитывали по формулам (см. [4, 23])

$$\lambda = 0,5 \left[\sum_i x_i \lambda_i + \left(\sum_i x_i / \lambda_i \right)^{-1} \right], \quad c = \sum_i x_i c_i,$$

где λ_i , x_i и c_i — коэффициент теплопроводности, мольная доля и теплоемкость i -го компонента. Расчетные выражения для λ и c взяты из [24, 25]. Программа позволяет на каждом шагу интегрирования проводить перерасчет для λ и c по изменению температуры и состава реагирующей смеси.

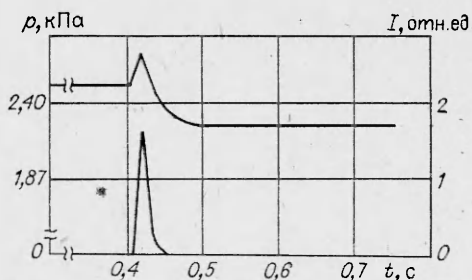


Рис. 2. Осциллограммы изменения давления и хемилюминесценции при воспламенении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$; $T_{01} = 731$ К; $p_0 = 2,527 \cdot 10^3$ Па.

Номер реакции	Реакция	K_0 , см/с	ΔE , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
0	$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	$1,38 \cdot 10^{-10}$	188,55	77,93
1	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$0,36 \cdot 10^{-10}$	21,96	-61,59
2	$H + O_2 \rightarrow O + OH$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	70,39	69,55
3	$OH + O \rightarrow H + O_2$	$0,4 \cdot 10^{-10}$	—	-69,95
4	$O + H_2 \rightarrow H + OH$	$0,6 \cdot 10^{-10}$	43,58	7,96
5	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	2,095	301,68
6	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	7,96	-158,38
7	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$0,41 \cdot 10^{-10}$	2,93	-235,90
8	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$0,2 \cdot 10^{-10}$	2,93	-227,94
9	$H + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$0,3 \cdot 10^{-10}$	—	-227,94
10	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$9,1 \cdot 10^{-10}$	4,19	-169,28
11	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$0,17 \cdot 10^{-29} T^{-1}$	—	-432,83
12	$H + H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H_2$	$0,27 \cdot 10^{-32}$	-146,65	-192,74
13	$H + O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + O_2$	$0,09 \cdot 10^{-32}$	-5,87	-192,74
14	$H + O_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2O$	$1,75 \cdot 10^{-32}$	12,57	-192,74
15	$H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	$1,65 \cdot 10^{-10}$	85,06	61,59
16	$O + H_2O \rightarrow 2OH$	$1,33 \cdot 10^{-13}$	76,26	69,55
17	$H \rightarrow ст.$	0,04	—	217,88

Из полученных экспериментальных данных (см. рис. 2) оценим величину саморазогрева (ΔT) по росту давления реагирующей смеси

$$\Delta T = \Delta p \cdot T_0 / p_0 \quad (2)$$

(Δp — прирост давления реагирующей смеси).

Поскольку ни на одной стадии процесса горения водорода число частиц не увеличивается, то очевидно, что наблюдаемый рост давления на первоначальном этапе горения обусловлен только саморазогревом смеси. Между тем из счета на ЭВМ, проведенного без учета холодного объема в условиях опыта (см. рис. 2), величина саморазогрева достигает до 1100 К, т. е. превосходит экспериментально определенные ΔT более чем на порядок. Причина этого расхождения, как указано в [10], состоит в наличии не учитываемых при счете на ЭВМ «холодных» коммуникаций реакционного сосуда. Для установления роли «холодного» объема в температурном режиме горения, в общем случае, необходимо решить пространственно-временную задачу теплопроводности для данной конфигурации «горячих» и «холодных» зон. Вместе с тем при определенных условиях опыта, параметров зон и характеристик реакции можно обходить характерные для пространственно-временной задачи трудности, обусловленные необходимостью учета процессов тепло- и массопереноса. Эти условия определяются следующим соотношением характерных времен:

$$\tau_x \gg \tau_n \geq \tau_{тр}, \quad (3)$$

где τ_n , $\tau_{тр}$ и τ_x — характерные времена поглощения тепла поверхностью холодной зоны, транспортировки тепла и химической реакции. τ_x определяется из экспериментальных или же расчетных данных (см. рис. 2). Согласно [26], τ_n можно установить из следующего выражения:

$$\tau_n = c_2 \rho_2 V_2 / \alpha_2 S_2 \quad (4)$$

(индекс 2 относится к параметрам холодной зоны). Характерное время транспортировки тепла можно оценить из выражения для релаксации температуры, [27]

$$\tau_{тр} = \frac{c_1 \rho_1 d_0 V_1 V_2}{\lambda_1 S_0 (V_1 + V_2)} \quad (5)$$

Здесь S_0 — сечение трубки, соединяющей реактор с холодным объемом; d_0 — ее длина; индекс 1 относится к параметрам горячей зоны. Когда две зоны непосредственно контактируют между собой без соединительной коммуникации (как это имеет место в нашем эксперименте), то под d_0 будем понимать характерную длину, на которой температура горячей зоны переходит в температуру холодной. Для определения характерной длины напишем уравнение теплового баланса между непосредственно контактирующими друг с другом горячей и холодной зонами

$$-\lambda_1 S_0 \cdot dT/dx = c_1 \rho_1 \bar{v} S_0 (T - T_2).$$

Решение этого уравнения с учетом, что $T(x=0) = T_1$, будет иметь вид

$$T = T_2 + (T_1 - T_2) \exp(-c_1 \rho_1 \bar{v} / \lambda_1 \cdot x).$$

Характерная длина, на которой T_1 падает до T_2 , определяется как $d_0 = \lambda_1 / c_1 \rho_1 \bar{v}$ (\bar{v} — средняя тепловая скорость частиц газа). Как следует из (4), (5), при известном τ_x можно в принципе варьировать параметрами горячей и холодной зон так, чтобы выполнилось условие (3), что даст возможность перейти к двухточечной модели с холодным объемом. В этом случае уравнение теплового баланса примет следующий вид:

$$\begin{aligned} c_1 \rho_1 V_1 \frac{dT_1}{dt} &= V_1 \sum_i q_i W_i - \alpha_1 S_1 (T_1 - T_{01}) - \frac{\lambda S_0}{d_0} (\Delta T_1 - \Delta T_2), \\ c_2 \rho_2 V_2 \frac{dT_2}{dt} &= \frac{\lambda S_0}{d_0} (\Delta T_1 - \Delta T_2) - \alpha_2 S_2 (T_2 - T_{02}), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta T_1 = T_1 - T_{01}$, $\Delta T_2 = T_2 - T_{02}$, T_{01} и T_{02} — температура стенок горячей и холодной зон. Система (6) представляет собой тепловой баланс процесса с учетом «холодного» объема реактора при соблюдении условия (3).

В эксперименте (см. рис. 2): $\lambda = 0,184$ Дж/(м·с·град), $c_1 \approx c_2 = 5,447$ кДж/(кг·град), $\alpha_1 = 2,05 \cdot 10^{-2}$ кДж/(м²·с·град), $\alpha_2 = 1,37 \cdot 10^{-2}$ кДж/(м²·с·град) и $T_{02} = 300$ К, $\tau_{тр} \approx 7 \cdot 10^{-4}$ с, $\tau_n \approx 3 \cdot 10^{-3}$ с. Как следует из счета на ЭВМ, а также из непосредственных измерений, $\tau_x \sim 10^{-2}$ с. Период индукции горения минимум на 3 порядка больше величины $\tau_{тр}$, поэтому еще до воспламенения смеси между «холодной» и «горячей» зонами устанавливается стационарный теплообмен. После воспламенения с момента нарастания температуры в «холодную» зону передается тепло из «горячей», которое затем там рассеивается. Таким образом, в условиях нашего опыта создается ситуация, когда в «горячей» зоне по всему объему генерируется тепло, которое поглощается как поверхностью реактора, так и стенками холодного объема. Численным решением уравнения (6) в условиях опыта получены следующие значения для саморазогревов:

$$\Delta T_1 = 21 \text{ К}, \Delta T_2 = 12 \text{ К}.$$

Определенный же экспериментально по формуле (2) саморазогрев в этих условиях равен 56,9 К.

Неопределенность в величинах констант скорости реакций при счете на ЭВМ и ошибки эксперимента при определении Δp позволяют считать найденные экспериментально и численно величины саморазогрева пламени H_2 с O_2 удовлетворительно согласующимися. Предложенный метод учета холодных коммуникаций в закономерностях горения дает возможность сопоставить экспериментальные и расчетные данные, что особенно важно при решении обратных задач.

Авторы выражают признательность Г. Б. Ростомяну и А. Г. Гаспаряну за полезное обсуждение настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М.: Металлургия, 1969.
2. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
3. В. В. Азатян, Г. А. Арутюнян. Докл. АН СССР, 1978, 238, 1, 119.
4. Г. А. Арутюнян. Канд. дис. Ереван, ИХФ АН АрмССР, 1980.
5. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР, 1949.
6. А. А. Шавард. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1981.
7. И. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
8. В. Г. Воронков, Н. И. Семенов. ЖФХ, 1939, 13, 1695.
9. Р. Р. Бородулин. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1979.
10. В. В. Азатян, А. А. Шавард. Хим. физика, 1983, 2, 12, 254.
11. А. И. Поройкова, А. В. Обвивальнева, В. В. Азатян и др. Кинетика и катализ, 1977, 18, 12, 301.
12. В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, А. И. Поройкова и др. Кинетика и катализ, 1981, 22, 1, 86.
13. W. Kordylewski, S. K. Scott. Comb. Flame, 1984, 57, 127.
14. Отчет НПО «Энергия», 1982.
15. С. В. Адельсон, И. Г. Леватина, В. И. Никонов и др. Кинетика и катализ, 1972, 13, 5, 1327.
16. В. И. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975.
17. В. И. Димитров. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1975.
18. В. И. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М., 1970.
19. D. L. Baulch, D. D. Drisdale, D. G. Horne. e. a. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactors. V. 1. London, 1972.
20. Chlorofluoromethans and Stratosphere, NASA, Reference Publication, 1977.
21. В. В. Азатян. Докт. дис. М., ИХФ АН СССР, 1979.
22. L. Rue-Rong, M. C. Sauer, H. S. Gordon. Chem. Phys., 1980, 84, 817.
23. Warnatz Ber Bunsenges. Phys. Chem., 1978, 82, 2, 193.
24. Дж. Гиршфельдер, Г. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1964.
25. М. Х. Карапетянц. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
26. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
27. И. К. Кикоин, А. К. Кикоин. Молекулярная физика. Ереван: Луїс, 1968.

Поступила в редакцию 23/VII 1985,
после доработки — 10/II 1986

ИНГИБИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ МОНОСИЛАНА С КИСЛОРОДОМ ХЛАДОНАМИ

С. А. Арутюнян, Э. Н. Саркисян
(Ереван)

Один из важнейших показателей эффективности ингибирования горения — степень сужения полуострова самовоспламенения под влиянием ингибиторов. Количественные закономерности влияния ингибиторов на воспламеняемость газовых смесей имеют очевидную практическую значимость в связи с проблемами взрыво- и пожаробезопасности.

В настоящей работе с целью выявления эффективных ингибиторов горения SiH_4 в атмосфере O_2 количественно изучено влияние CH_3I и $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ на нижний предел самовоспламенения смесей моносилаана с кислородом. В связи с тем, что эффективность ингибирования существенным образом зависит не только от реагирующей среды и химической устойчивости ингибитора, но и от температуры воспламенения [1, 2], исследования проведены в большом температурном интервале.

Ингибирующее действие хладонов определяли по повышению нижнего предела воспламенения при данной температуре (или по повышению температуры самовоспламенения при данном давлении), а также