

**О закономерностях горения водорода вблизи нижнего предела
воспламенения в кинетической области обрыва цепей**

Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.

Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения РАН

Как известно, одним из подтверждений теории разветвленно-цепных процессов Н.Н.Семенова является количественное описание закономерностей модельного разветвленно-цепного процесса – горения водорода вблизи нижнего предела самовоспламенения (p_1). Это – прежде всего, экспериментальные данные по изучению воспламенения и кинетики процесса при давлениях 0.095 – 1.2 Тор [1,2]. Благодаря протеканию обрыва реакционных цепей на стенках реактора, отводящих значительную долю энергии рекомбинации атомов Н, а также низким давлениям, горение в этих опытах протекало практически без саморазогрева. Действительно, нетрудно убедиться, что в этих условиях характерное время реакции горения, даже отсчитанное после периода индукции, в тысячи раз превышает время теплоотвода из реакционной смеси. Благодаря специальной обработке поверхности и низким давлениям обрыв цепей протекал в кинетической области в отсутствии градиентов концентраций.

Количественное согласие расчетных уравнений с экспериментальными данными по кинетике процесса горения [1–3] стало образцом проверки научной теории. Результаты работ [1,2] используются в монографиях и в курсах химической кинетики (например, [3–5]).

Результаты работ [1,2], однако, искаженно интерпретируются в статьях [6,7].

1. Вопреки объяснениям, данным Н.Н. Семеновым, утверждается, будто обрыв цепей при указанных в [1] давлениях протекал не в кинетической области, а «имел место диффузионный режим обрыва цепей». Вместо использованного в [1,2] выражения фундаментальной характеристики ϕ , соответствующего кинетической области обрыва цепей, предлагается выражение, относящееся к диффузионной области, которое, как известно, качественно другое. Поскольку выражение ϕ лежит в основе других расчетных формул, использованных в [1,2] и определяет их функциональный характер, то утверждение статьи [6] о диффузионной области обрыва цепей означает принципиально другие по виду расчетные выражения, известные, например, из [2,4,5].

Таким образом, приведенное в [1,2] объяснение результатов эксперимента в [6] признается неправильным. Тем самым в статье [6] отрицается согласие теории разветвленно-цепных процессов со всей совокупностью экспериментальных данных, рассмотренных в указанных работах Н.Н.Семенова.

Между тем, легко убедиться, что приведенная в статье [6] критика работ Н.Н.Семенова не имеет под собой оснований. Действительно, как известно (например, [2,8]), концентрация смеси на нижнем пределе самовоспламенения определяется выражением:

$$[M]_1 = \frac{k_{zem}}{2k_p f}, \quad (1)$$

где k_{zem} и k_p – константы скорости разветвления и обрыва цепей, f – мольная доля O_2 .

В диффузионной области обрыва цепей скорость гибели активных частиц лимитируется лишь скоростью их диффузии к стенке. Поэтому, k_{zem} очень велика. Из уравнения (1) видно, что соответственно высока также концентрация смеси $[M]_1$ на первом пределе. Этим определяется то, что хорошо известное предельное давление (P_1) стехиометрической смеси H_2 с O_2 (например, [2,9]) в диффузионной области обрыва цепей при 800–850К и в реакторах, близких по размерам реактору, использованному в [1], равен 10–12 Тор, т.е. превышает измеренные в работе [1] значения на два порядка. Рассмотренные же в работах [1,2] величины P_1 (0,095–0,1 Тор) равны тем, которые, как специально показано, например, в монографии [2], соответствуют именно кинетической области. Отметим, что автор статьи [6] и сам в [10] с соавтором приводит измеренную им величину p_1 в диффузионной области, составляющую 7 Тор при 878 К. Это значение в 70 раз выше измеренных в [1,2].

В диффузионной области обрыва цепей константа скорости гетерогенного обрыва в цилиндрическом реакторе определяется следующим выражением:

$$k_{zem} = \frac{23.2D}{d^2}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии активной частицы к поверхности, d – диаметр реактора [2,8].

Выражения (1) и (2) позволяют по известным величинам D , k_p и d рассчитать величину p_1 в диффузионной области. Результаты такого расчета находятся в хорошем согласии с измеренными величинами предела в диффузионной области (например, [2] стр. 528) и, соответст-

венно, на два порядка величины превышают значения, измеренные в работе [1].

Вместе с тем, автор [6] считает, что в горячем кварцевом реакторе обрыва цепей по существу нет: вероятность захвата частицы стенкой $\varepsilon = 10^{-6}$, а обрыв протекает на поверхности входного металлического вентиля, обеспечивая диффузионную область во всем реакторе. Из приведенной в работах [1,2] величины P_1 легко убедиться, что автором статьи [6] величина ε в десятки раз занижена (см. также рис.1). Кроме того, действие “холодного крана” должно быть идентично действию металлических стержней, которые в [17] вводили в реактор для увеличения P_1 . Но в этом случае в результате сильного увеличения скорости гетерогенного обрыва P_1 возрастал от значения 0.94 до 8.2 Тор, т.е. практически до проведенной выше величины для диффузионной области (10-12 Тор). Согласно всему сказанному выше, величина $P_1 = 0.09$ Тор, ошибочно предлагаемая в [6] как первый предел в диффузионной области, не может являться таковой. Таким образом, нет оснований возражать против интерпретации Н.Н. Семенова также по этой причине.

2. В статье [6] утверждается, что в области низких давлений, к которым относятся экспериментальные данные работ [1,2], вакуумная смазка искажала результаты. При этом сказано, что Н.Н. Семенов и его соавторы в работах [1,2] использовали давления выше 0.38 Тор. Оба утверждения не соответствуют действительности.

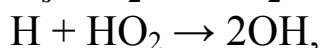
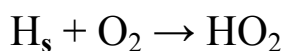
Как нетрудно убедиться, величина P_1 , входящая в показатель экспоненты основного расчетного выражения (24) работы [2], в разных сериях опытов лежала в интервале 0,07–0,16 Тор и при температуре 795К, к которой относятся большинство иллюстраций, составляла 0,11 тор. Отсюда следует, что утверждение статьи [6] об искажающем влиянии смазки относится ко всем данным работ [1–3]. Между тем, количественное согласие приведенных в [1–3] всех экспериментальных данных с расчетными выражениями означает, что никаких искажений не было. Заметим, что не соответствует действительности также утверждение в статье [6] будто работа с гипотезой об искажающем влиянии смазки выполнена в лаборатории Н.Н. Семенова. К этому времени автор статьи [6] был выведен из состава указанной лаборатории.

Гипотеза автора работы [6] о возможном образовании ингибитора в реакции атомарного водорода со смазкой противоречит, например, результатам, приведенным в [6,7] по измерению нижнего предела са-

мовоспламенения смеси $2\text{H}_2+\text{O}_2$. В то время как в [6] автор демонстрирует уменьшение P_1 при удалении паров смазки из реактора, в [7] представлены кинетические кривые, из которых следует, что при удалении паров смазки из реактора P_1 , наоборот, повышается, причем более чем в 5 раз. Использование предложенной в [6] модели реактора “с пятном”, на котором должен происходить эффективный гетерогенный обрыв, не объясняет эти результаты, поскольку как в опытах, описанных в [6], так и описанных в [7], такое “пятно” существует и в обоих случаях с очевидностью должно приводить к повышению P_1 . Таким образом, данные [6,7] взаимно исключают друг друга.

Кроме того, авторы статьи [7] рассматривают внутреннюю поверхность металлического вентиля напуска газов как основной фактор гетерогенного обрыва. Они говорят « На холодной поверхности металлического вентиля появились аномально глубокие выгорания, вызванные уменьшением ε ввиду пассивации парами воды».

Предложенные в работах Н.Н. Семенова дополнения к реакционной схеме, использованной в [1,2], основаны на экспериментальных фактах и многократно проверенных расчетах. К этим дополнениям относятся реакции бимолекулярного нелинейного обрыва $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$, а также гетерогенного развития цепей с участием адсорбированного атома водорода H_s [18]:



Протекание гетерогенного развития цепей было непосредственно подтверждено разными экспериментальными методами для реакций окисления водорода и дихлорсилана [19–22], в том числе, путем регистрации спектров излучения в ИК-области молекул $\text{H}_2\text{O}_2 (v)$ в пламени дейтерия с кислородом в реакторах, на стенках которых был предварительно адсорбирован атомарный водород. Совершенно очевидно, что непосредственная регистрация гетерогенного развития цепей в указанных работах показывает также реальность аномально глубоких выгорания [18,23], и обсуждение этого вопроса потеряло актуальность.

Хорошо известно, что реакции развития (продолжения и разветвления) реакционных цепей принципиально отличаются от реакций зарождения не только химической природой участвующих в них компонентов, но также очень большим различием их скоростей и функций в развивающемся горении [2–5]. Реакции развития цепи являются стадиями звена цепи и, соответственно, реализуются с той же частотой, что и са-

мо звено. Зарождение же цепи происходит намного реже, и при развившемся горении (в отсутствие положительного взаимодействия цепей) его роль незначительна [2–5,8]. В процессе окисления H_2 скорость зарождения не влияет на критические условия самовоспламенения, на максимальную скорость реакции, на зависимость степени превращения от начальных концентраций. Поэтому в расчетных формулах, относящихся к развившемуся горению, скоростью зарождения обычно пренебрегают [2–5,8]. Все сказанное о различии зарождения и развития цепей в равной мере относится также к реакциям гетерогенного зарождения и не известного до работ [18-23] гетерогенного развития цепей. В работе [18] по поводу этого типа реакций специально сказано, что этот фактор «в ранее выполненных работах не учитывался». Автор же статьи [6] это отрицает. Он отождествляет реакции зарождения и развития цепей, ошибочно ссылаясь на работы Н.Н. Семенова, в которых, однако, наоборот, обстоятельно объяснено качественное различие между этими реакциями (например, [2,3]). Объяснение этого различия приведено также в курсах химической кинетики. Поэтому, «история вопроса», изложенная в [6] без учета этого различия, является искаженной, даже если не учитывать субъективное истолкование литературных данных.

Автор [6], таким образом, претендует на то, что он обнаружил противоречия экспериментальных данных с теорией Семенова и устранил эти противоречия, переработав теорию Семенова с помощью теории “пятна” и гипотетического ингибитора. Однако, как показано в настоящей работе, приводимые автором [6] аргументы не выдерживают критики. Это означает также, что основания для ревизии теории Семенова, навязываемые автором [6] читателю, отсутствуют. При этом приписывание Н.Н.Семенову высказываний, противоположных его утверждениям и объяснениям, не добавляет убедительности умозаключениям автора [6].

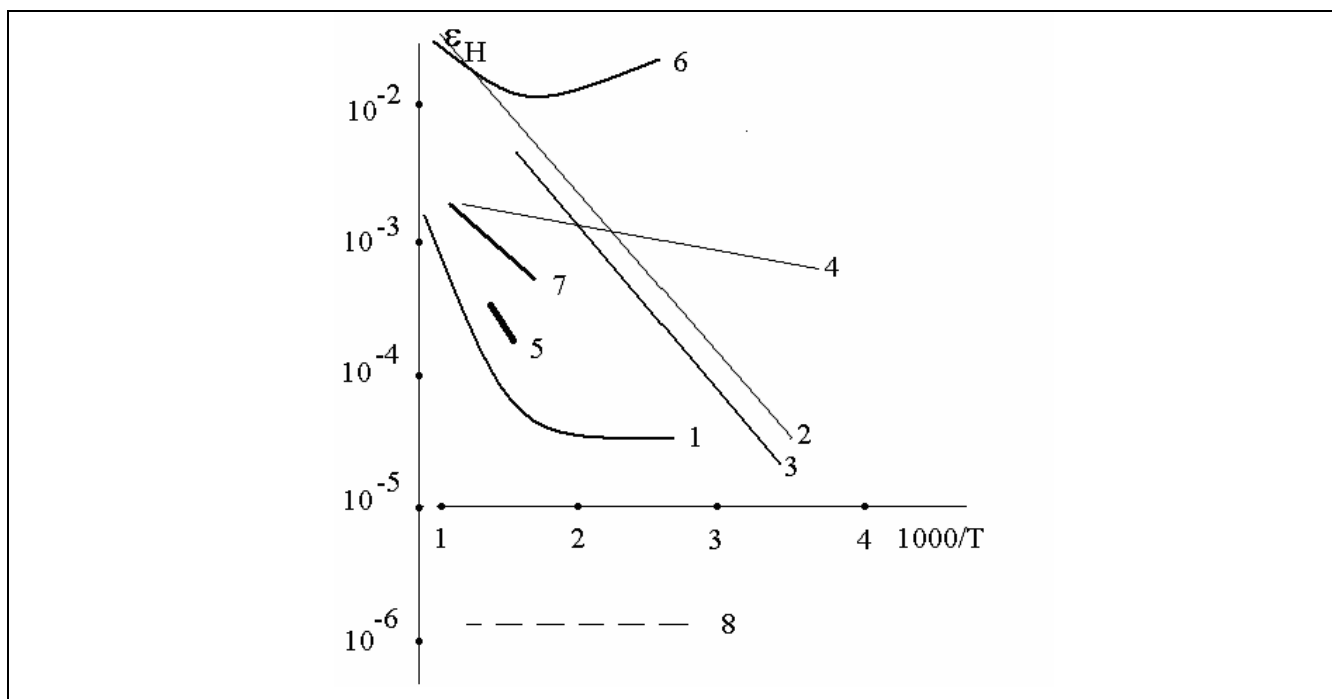


Рис.1. Зависимость ϵ для кварца и стекла от температуры стенки.
 1 – [11], 2 – [13], 3- [12], 4 – [14], 5 – [2], 6 – [15], 7 – [16], 8- [6].

Список литературы

1. Кармилова Л.В., Налбандян А.Б. Семенов Н.Н. Исследование кинетики горения водорода с кислородом над нижним пределом самовоспламенения. //Журнал физической химии. 1958. Т.32. №10. С.1193–1204.
2. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686с.
3. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва. 1969. М.; Изд-во Знание. 95с.
4. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика газофазных реакций. М., 1973, Наука. 558с.
5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.1984; Высшая школа. 334с.
6. Александров Е.Н. Гетерогенное развитие цепей в разреженных пламенах. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 2. С.10–18.
7. Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Козлов С.Н., Инициирование 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. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 180.с.

9. Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. Различный характер действия малых активных добавок на воспламенение водорода и метана// Кинетика и катализ, 2008, Т. 49, № 3, с. 1–9
10. Александров Е.Н., Азатян В.В. О критических явлениях в некоторых разветвленных цепных реакциях вблизи первого предела воспламенения.// Доклады АН СССР. 1973. Т. 210. № 6. С.1358–1361.
11. *Smith W.V.* Surface recombination of H atoms and OH radicals //J.Chem.Phys., 1943, v.11,N1, p.110-125.
- 12 *Воеводский В.В., Лавровская Г.К.* Реакция атомов водорода и кислорода на твердых поверхностях// Ж.Ф.Х., 1951, Т.25, №8, с.1050-1057.
13. *Treen M, Lennings K.R., Linnet J.W., Schofield D,* Recombination atoms at surfaces. Trans.Far.Soc.// 1959, V.55, N12, P.2152-2161.
14. *Поспелова И.Н., Мясников И.А.,* К вопросу о механизме гетерогенной рекомбинации атомов водорода// ДАН СССР, 1970, Т.190, №2, с.390-393.
15. *Лавренко В.А., Чеховской А.А., Тикуш В.А.* Температурная зависимость коэффициента рекомбинации атомов водорода. кислорода и азота на поверхности монокристаллов окиси магния. Кинетика и катализ// 1974, Т.15, №4, С.1072-1079.
16. *Кислюк М.У., Крылов О.В.,* Исследования гетерогенной рекомбинации атомов водорода и кислорода на поверхности галогенидов щелочных металлов// Кинетика и Катализ, 1970. Т.11, №5, с.1200-1205.
17. А.Б. Налбандян, С.М.Шубина. К механизму горения водорода вблизи первого предела воспламенения смесей водорода с кислородом.// Журн.физ.химии, 1946, Т.20, С. 1249-1259.
- 18.*Семенов Н.Н., Азатян В.В.* О роли отрицательного взаимодействия цепей и гетерогенных реакций активных центров при горении водорода. Сб. Горение и взрыв. 1972. Наука. С.625–633.
19. *Азатян В.В., Кислюк М.У., Третьяков И.И., Шавард А.А.* Роль хемосорбции атомарного водорода в процессе цепного горения водорода. //Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 3. С. 583–587.
20. *Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Кадушин А.А. и др.* Обнаружение обратимого химического модифицирования поверхности в ходе газофазных цепных процессов методом ИК-спектроскопии. //Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 2. С. 405 – 410.
21. *Карпов В.П.,Рубцов Н.М., Рыжков О.Т., Темчин С.М., Черныш В.И.,* Изучение цепного самовоспламенения в реакции окисления дихлорсилана методом скоростной шпирен-киносъемки, Химическая физика, 1998, Т.17, №4, С.73-79.

22. *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.* Участие предварительно адсорбированных атомов водорода в развитии реакционных цепей горения дейтерия. //Журнал физической химии. 2005. Т.79. №. 3. С.402.

23. *Семенов Н.Н., Азатян В.В.* О роли отрицательного взаимодействия цепей и гетерогенных реакций активных центров при горении водорода. Материалы Всесоюзного симпозиума по горению. 1971.М.; Наука.С.258–260.