

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

В. Т. Гонтковская, И. С. Гордополова, В. Я. Басевич  
(Черноголовка)

Экспериментальное изучение кинетики окисления водорода, первоначально относившееся к области полуострова воспламенения [1-3], охватывает диапазон температур приблизительно от 600 до 2000 К и давлений от десятков до  $10^6$  Па (см. [4]). Математическое моделирование реакции позволило авторам [5, 6] определить реальный механизм окисления водорода в широкой области по давлению (от 10 до  $2 \cdot 10^6$  Па) при изменении начальной температуры от 500 до 1200 К (рис. 1). Между тем практическое использование водорода возможно в условиях более высоких давлений и при заметно больших температурах. Постановка экспериментов в таких условиях существенно затруднена и целесообразно, чтобы их реализации предшествовали оценочные расчеты кинетики горения. Цель настоящей работы — проведение такого рода моделирования кинетики горения водорода для определения некоторых временных характеристик горения и выделения ведущих элементарных процессов.

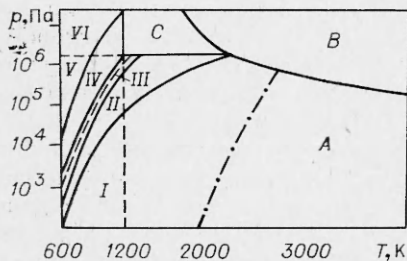


Рис. 1. Схема изменения механизма окисления водорода.

*I* — 0, 1, ±2, 3, 4 (при  $T > 900$  К добавляются стадии — 1,5); *II* — 0, 1, ±2, 3, 4, 6, 7, 8, 9; *III* — 0—15, —1, —2, —13 (штрихпунктирная кривая — второй предел); *IV* — 0, 1, 2, 3, 6, 11, 12, 14; *V* — 0, 1, 6, 11, 12, —13, 14 или 15; *VI* — 0, 1, 6, 11, 12, 14 (номера реакций даны для  $T < 1200$  К по таблице; при  $T > 1200$  К (области *I, II*) механизм несколько меняется за счет обратных процессов и включения или исключения некоторых новых стадий); *A* — ±0, ±1, ±2, ±3, ±4, ±17; *B* — время полупревращения  $H_2$  меньше  $10^{-6}$  с; *C* — механизм содержит много стадий, велика роль реакций с участием  $H_2O_2$ .

### Условия проведения расчетов

При увеличении температуры возрастает скорость химической реакции, а время сгорания резко сокращается. При очень малых временах может проявиться влияние релаксационных процессов. По-видимому, если порядок величины характерного времени сгорания водорода не меньше  $10^{-6} - 10^{-7}$  с, еще допустимо использование обычных кинетических уравнений, предполагающих равновесное распределение энергии по степеням свободы. Расчеты ниже выполнены при этом предположении.

При увеличении давления, с одной стороны, сокращается время релаксационных процессов, и это еще более оправдывает применимость равновесной кинетики. С другой стороны, делаются вероятными процессы мономолекулярного распада и бимолекулярной рекомбинации для сложных молекул. Для двухатомных молекул, участвующих в реакции горения водорода ( $H_2$ ,  $O_2$  и  $OH$ ), граница, с которой начинается мономолекулярный распад, соответствует тысячам атмосфер [7]. Для трехатомных молекул ( $H_2O$ ,  $HO_2$ ) эта граница, по-видимому, лежит в диапазоне сотен атмосфер. Для них переход к мономолекулярному распаду недостаточно изучен и в расчете ниже не будет приниматься во внимание. Для единственной четырехатомной молекулы, участвующей в окислении водорода ( $H_2O_2$ ), в диапазоне температур 700—1500 К рассматриваемая гра-

Номер реакции	Процессы	$k_i^0$ , см <sup>3</sup> /(моль·с)	$E_i$ , ккал/моль	$k_{-i}^0$ , см <sup>3</sup> /(моль·с)	$E_{-i}$ , ккал/моль
0	$H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2OH$	$2,52 \cdot 10^{12}$	39	$8,14 \cdot 10^{10}$	21
1	$OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H$	$2,24 \cdot 10^{13}$	5,24	$9,9 \cdot 10^{13}$	20,3
2	$H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$	$1,55 \cdot 10^{14}$	16,73	$1,16 \cdot 10^{13}$	0,705
3	$O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$	$2,46 \cdot 10^{13}$	9,84	$1,07 \cdot 10^{13}$	7,9
4	$2H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	$3,6 \cdot 10^{15}$	0	$1,46 \cdot 10^{16}$	104
5	$2OH \rightleftharpoons H_2O + O$	$8,65 \cdot 10^{12}$	1,49	$8,7 \cdot 10^{13}$	18,46
6	$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	$3,6 \cdot 10^{15}$	0	$3,01 \cdot 10^{15}$	47,8
7	$H + HO_2 \rightleftharpoons 2OH$	$1,7 \cdot 10^{14}$	2,0	$2,76 \cdot 10^{13}$	40,8
8	$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2 + O_2$	$10^{13}$	0	$4,92 \cdot 10^{13}$	56,8
9	$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O$	$10^{13}$	0	$1,64 \cdot 10^{13}$	55,7
10	$HO_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O + OH$	$1,55 \cdot 10^{14}$	28,5	$1,13 \cdot 10^{14}$	82,3
11	$2HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	$10^{13}$	0	$1,3 \cdot 10^{14}$	40
12	$H_2O_2 \pm M \rightleftharpoons 2OH + M$	$7,4 \cdot 10^{17}$	47	$1,11 \cdot 10^{16}$	-1,92
13	$H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2 + HO_2$	$4,17 \cdot 10^{14}$	11,8	$1,55 \cdot 10^{14}$	28,5
14	$OH + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + HO_2$	$7,95 \cdot 10^{12}$	1,6	$1,16 \cdot 10^{14}$	79,5
15	$H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + OH$	$4,17 \cdot 10^{14}$	9,0	$1,32 \cdot 10^{13}$	33,4
16	$2O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	$1,1 \cdot 10^{15}$	0	$2,67 \cdot 10^{16}$	118
17	$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	$4,7 \cdot 10^{16}$	0	$8,59 \cdot 10^{17}$	119
18	$OH + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2$	$10^{13}$	0	$2,19 \cdot 10^{14}$	71,8

ница давления приблизительно соответствует  $2 \cdot 10^6$  Па [4]; принятое значение граничной плотности —  $3,153 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/моль.

В проведенных расчетах процессы диссоциации  $H_2O_2$  и рекомбинации  $OH$  принимались до  $2 \cdot 10^6$  Па соответственно би- и тримолекулярными, выше  $2 \cdot 10^6$  Па — моно- и бимолекулярными. Таким образом, плавная переходная область здесь заменена разрывной, что делает наглядным влияние давления на кинетику на границе с би- и мономолекулярным распадом перекиси водорода.

В основу расчетов положен механизм реакции, близкий к указанному в [7]. Принятые константы (см. таблицу) в основном совпадают с приведенными в [8]. Расчеты изотермического самовоспламенения при постоянной заданной температуре и неизотермического (с учетом тепловыделения и теплоотвода) при постоянном давлении проводились по методу [9] по уравнениям

$$\begin{aligned} dn_j/dt &= \rho \sum a_{ij} w_i, \\ c \rho dT/dt &= \rho^2 \sum q_i w_i - \alpha \cdot S/V(T - T_0) \end{aligned}$$

с начальными условиями

$$n_j(0) = n_j^0 \quad (j = 1, 2, \dots, 8), \quad T(0) = T_0,$$

где  $n_j$  — относительная концентрация веществ ( $OH$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ );  $q_i$ ,  $w_i$  — тепловой эффект и скорость  $i$ -й реакции;  $a_{ij}$  — коэффициент, с которым  $i$ -я скорость входит в  $j$ -е уравнение;  $c$  — удельная теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $S$  и  $V$  — поверхность и объем реакционного сосуда;  $T$  — температура.

По полученным кинетическим кривым  $n_j - n_j(t)$  определялось время полупревращения  $t_{1/2}$  (время расхода 50%  $H_2$ ). Одновременно по ме-

тоту [5] определялся механизм реакции в заданных условиях. Диапазон расчетных давлений  $10^3 - 3,5 \cdot 10^7$  Па при начальных температурах от 600 до 4000 К. Рассматриваются разбавленные стехиометрические смеси  $H_2 : O_2 : N_2 = 0,28 : 0,14 : 0,58$ . Реакции азота не принимались во внимание.

### Результаты расчетов и обсуждение

Особенности реакции в области высоких давлений при начальных температурах от 600 до 1200 К как в изотермических, так и в пезотермических условиях изучены в работе [6]. Авторы [6] установили, что кинетическая схема окисления водорода в области V (см. рис. 1) содержит реакции: 0, 1, 6, 11, 12, -13, 14, или 15, т. е. горение водорода является реакцией с вырожденным разветвлением цепей. Там же дано аналитическое выражение для давления на нижней границе этой области

$$p_{45} = 347T^2 \exp(-8420/T). \quad (1)$$

Изучая процесс окисления водорода при высоких давлениях, авторы [6] не рассмотрели возможности мономолекулярного распада  $H_2O_2$ . Исследование влияния мономолекулярного распада  $H_2O_2$  на механизм окисления водорода при давлениях выше  $2 \cdot 10^6$  Па показало, что механизм горения водорода в области VI определяют процессы: 0, 1, 6, 11, 12', -13, 14. Для богатой смеси ( $H_2^0 : O_2^0 > 4$ ) реакцию 14 надо заменить процессом 15. Нижняя граница области по-прежнему описывается формулой (1). Таким образом, при начальных температурах 600—1200 К и давлениях, больших  $p_{45}$ , в областях би- и мономолекулярного распада  $H_2O_2$  горение водорода является реакцией с вырожденным разветвлением цепей.

Эффективность  $M$  в реакции 6 полагалась одинаковой для всех частиц смеси. Расчеты показали, что учет эффективности  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  ( $H_2 : O_2 : N_2 : H_2O = 1 : 0,35 : 0,43 : 6,5$  [7]), как партнеров тройного соударения в реакции 6, фактически не меняет решения. Для смеси, разбавленной инертным газом, ошибка не превышает 7%, а у неразбавленной смеси решения совпадают в пределах точности счета. Для всей изучаемой области температур и давлений отбор основных процессов приводит к диаграмме, представленной на рис. 1. Границы областей с различными механизмами, полученные в [5], продолжены в рассматриваемую область.

В области A устанавливается детальное равновесие с концентрацией  $H_2O < 90\%$ . Чем выше температура, тем ниже уровень концентрации  $H_2O$ , при которой система выходит на равновесие, и тем раньше по времени устанавливается детальное равновесие. Когда концентрация  $H_2O$  при детальном равновесии становится меньше 50%  $H_2^0$ , кривая зависимости  $H_2O(t)$  проходит через максимум, величина которого относительно равновесного состояния увеличивается с повышением температуры (рис. 2). На первый взгляд кажется, что с повышением температуры в реакцию будет включаться все большее число стадий. На самом деле механизм с ростом температуры фактически усложняется только за счет включения обратных процессов. Так, в области I при  $T < 900$  К (области низких давлений по терминологии авторов [6]) процесс ведут реакции 0, 1,  $\pm 2$ , 3, 4. С дальнейшим повышением температуры в число ведущих попадает все большее число обратных стадий, а при температурах  $\geq 2500$  К, реакцию определяют процессы  $\pm 0$ ,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 3$ ,  $\pm 4$ ,  $\pm 17$ .

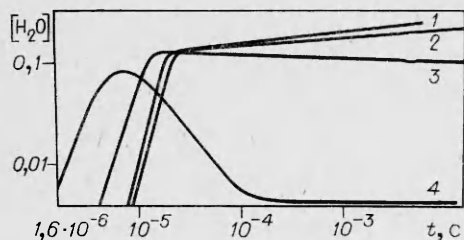


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации  $H_2O$  от времени при различных температурах ( $p=133 \cdot 10^2$  Па),  $T, K$ : 1 — 2000, 2 — 2500, 3 — 3000, 4 — 4000.

На рис. 3 представлена для конкретных условий самовоспламенения ( $p = 133 \cdot 10^2$  Па,  $T = 2500$  К) зависимость скоростей основных процессов, отобранных по методике [5], от времени. Видно, что из общего числа 38 реакций только 10 процессов являются определяющими, остальные процессы на график не нанесены. Скорость стадий  $\pm 17$  много меньше остальных скоростей, но исключение этих процессов приводит к детальному равновесию на другом уровне (рис. 4).

Основными промежуточными продуктами в областях I и A (см. рис. 1) являются атомарный водород, кислород и радикалы гидроксила. Вероятность процессов, в которых образуются и участвуют  $HO_2$  и  $H_2O_2$ , настолько мала, что они практически не идут. При низких температурах с повышением давления в число ведущих попадают реакции с участием сначала радикала  $HO_2$  (область II), затем  $H_2O_2$  (область III). При высоких температурах (больших 2500 К) сначала появляются стадии с участием перекиси, а затем включаются процессы с  $HO_2$ . Причем перекись образуется не за счет квадратичного обрыва  $HO_2$  по реакции 11 (как в областях III—VI), а за счет квадратичного обрыва радикалов  $OH$  по реакции -12. И максимальное количество перекиси при высоких температурах значительно ниже.

Из совместного решения уравнений теплового баланса и кинетических уравнений следует, что учет тепловыделения не меняет механизм реакции в каждой из рассмотренных областей. Полученное значительное упрощение механизма реакции в высокотемпературной области го-

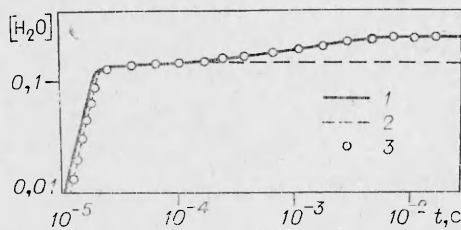


Рис. 4. Зависимость от времени относительной концентрации  $H_2O$  ( $p=133 \times 10^2$  Па,  $T=2500$  К).

1 — решение, соответствующее полной схеме (см. таблицу); 2 — решение по схеме  $\pm 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ ; 3 — решение по схеме  $\pm 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 17$ .

Рис. 5. Зависимость от давления времени полупревращения  $H_2$  при различных температурах.

$T, K$ : 1 — 773, 2 — 1500, 3 — 2500, 4 — 3000

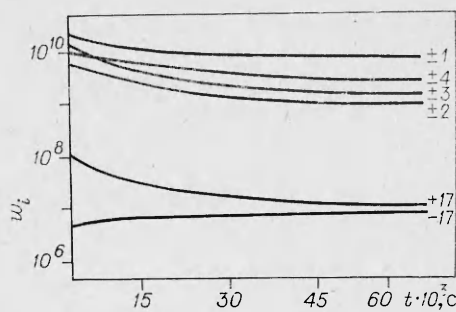
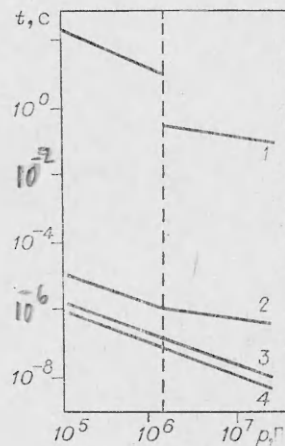


Рис. 3. Зависимость скоростей элементарных стадий ( $w_i, 1/c$ ) от времени ( $p = 133 \cdot 10^2$  Па,  $T = 2500$  К) (числа у кривых указывают номер реакции по таблице).



ворит о том, что метод выделения лимитирующих стадий [5] полезен и при изучении процессов горения.

На рис. 5 дана зависимость времени полупревращения  $H_2$  ( $t_{1/2}$ ) от давления при различных температурах. Видно, что при  $T \geq 2500$  К и  $p \geq 10^6$  Па времена столь малы, что требуется тщательный анализ влияния релаксационных процессов.

Проведенное выше рассмотрение относится к механизму и константам скоростей, указанным в таблице, и носит оценочный характер. Это связано с недостаточной изученностью констант скоростей во всей расчетной области значений  $p$  и  $T$ . Поэтому температурная зависимость предэкспонентов, а также констант скоростей, протекающих без энергии активации, во внимание не принималась. Возможное изменение констант может внести количественные и качественные коррективы в предложенные упрощенные механизмы. Не исключено, что влияние диффузии молекулярной и турбулентной, а также конкретных граничных условий реального процесса горения, также изменит роль отдельных элементарных актов. Учет этих фактов — задача дальнейшего исследования.

Авторы благодарят В. И. Димитрова за полезное обсуждение результатов работы.

*Поступила в редакцию  
7/III 1980*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., Мир, 1968.
3. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
4. Г. Шотт, Р. Гетзингер.— В сб.: Физическая химия быстрых реакций. Под ред. И. С. Заслонко. М., Мир, 1976.
5. В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Н. И. Озерковская.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черногловка, 1977.
6. В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов и др. Докл. АН СССР, 1979, 245, 3, 631.
7. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1974.
8. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М., Наука, 1970.
9. Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, Н. И. Озерковская. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 9, 1920.

---

#### РАСЧЕТ ОБРАЗОВАНИЯ И ДВИЖЕНИЯ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРА ПРИ МОЩНОМ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИИ В ЕГО ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

*А. И. Марченко, Г. С. Романов  
(Минск)*

Воздействие на полимерные материалы мощных потоков энергии может приводить к их интенсивному нагреванию и разложению — термической деструкции. В результате происходит расслоение полимера на две фазы — газ и конденсат — и взрывообразное расширение материала.