

К МЕХАНИЗМУ ПУЛЬСИРУЮЩЕГО ГОРЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Е. Н. Александров, В. В. Азатян

Пульсирующее горение газовых смесей в замкнутом объеме — одна из специфических особенностей цепных процессов. Механизм этого явления изучен далеко недостаточно.

Многократное воспламенение наблюдается, в частности, при окислении углеводородов [1, 2]. В этом случае в ходе воспламенения возможно образование ингибитора, приводящего к прекращению горения. Если этот ингибитор разлагается (в частности на стенках реакционного сосуда), то по прошествии некоторого времени возможно новое воспламенение. Такого типа реакционные схемы предполагались, например, в [3, 4]. Заметную роль в возникновении пульсирующего горения может играть саморазогрев смеси (термокинетические колебания) [5], особенно при не очень низких давлениях.

Смеси CO с O_2 — наиболее простая реагирующая система, в которой проявляется пульсирующее горение [6—8]. Механизм окисления CO в присутствии водородсодержащих соединений в непосредственной близости первого предела воспламенения в настоящее время достаточно хорошо известен и количественно описывает закономерности процесса [9, 10]. При более высоких давлениях процесс проявляет ряд особенностей, для объяснения которых требуется специальное исследование.

Поскольку водородсодержащие соединения промотируют самовоспламенение и горение окиси углерода, то к многократному воспламенению могло бы привести монотонное поступление в зону реакции водородсодержащего вещества (например H_2) [11]. Эти вещества могут поступать в реакционный объем, например, десорбируясь с поверхности реакционного сосуда. Как отмечалось в работах [8, 12], десорбирующееся с поверхности вещество (промотор) может быть как в виде насыщенных молекул, так и в виде радикалов. К переходу атомов и радикалов с поверхности в объем могут привести определенные гетерогенные реакции [12].

Настоящая работа посвящена изучению роли водородсодержащих соединений и их десорбции с поверхности сосуда в многократном воспламенении CO . Специально рассматривается также роль саморазогрева в процессе. Реакция проводилась в цилиндрическом реакционном сосуде с диаметром 5,4 см. В различных сериях опытов поверхность

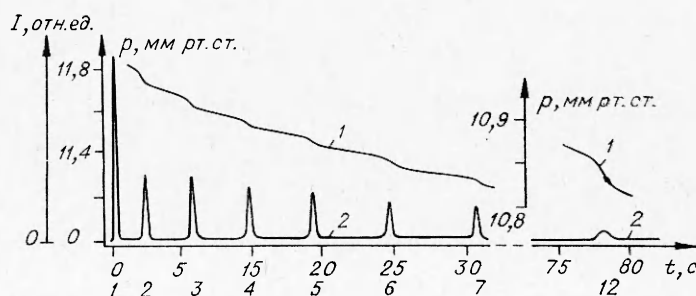


Рис. 1. Изменение давления (1) и хемилюминесценции (2) при горении смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 2\% \text{H}_2$; $p_0 = 14,1$ мм рт. ст., $T = 600^\circ\text{C}$.

сосуда покрывалась окисью магния, борной кислотой, тетраборатом калия. Перед впуском в статическую вакуумную установку и составлением рабочих смесей газы тщательно очищались. Заранее подготовленная газовая смесь набиралась в перепускной объем и быстро впускалась в нагретый до нужной температуры реакционный сосуд [8, 9].

Давление измерялось с точностью 10^{-3} мм рт. ст. при помощи мембранного манометра, комбинированного с фотоэлементом [8, 13]. С фотоэлемента сигнал поступал на многолучевой осциллограф Н-700. На этом же осциллографе регистрировалась хемилюминесценция, сигнал которой поступал с фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-64). Перед фотоумножителем устанавливался фильтр УФС-2, а также водяной фильтр.

Регистрация давления по ходу реакции позволяет изучить роль саморазогрева. Хемилюминесценция во время вспышки сопровождалась S-образным падением давления. Это означает, что рост давления из-за саморазогрева (Δp_T) меньше, чем абсолютная величина конечного падения давления в результате расходования исходных веществ в реакции

$$\Delta p_T < |\Delta p_p|. \quad (1)$$

Рост давления в замкнутом объеме, обусловленный только повышением температуры, согласно кинетической теории газов, определяется соотношением

$$\Delta p_T/p_0 = \Delta T/T_0, \quad (2)$$

где T_0 и p_0 — начальные температура и давление. Подставив (2) в (1), получаем

$$\Delta T_{\max} < T_0/p_0 |\Delta p_p|. \quad (3)$$

В качестве Δp_p рассмотрим максимальное падение давления в каждом данном воспламенении, т. е. величину падения давления к концу каждой вспышки. При $p_0 = 11,8$ мм рт. ст. и 600°C это конечное падение в различных вспышках составляет $(0,5 \div 4) \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. (рис. 1—3). Подставив значения T_0 , p_0 и $|\Delta p_{\max}|$ в выражение (3), получим величину ΔT_{\max} от десятых долей градуса до нескольких градусов.

При $p_0 = 26,9$ мм рт. ст. наблюдалась 21 вспышка (рис. 2). В этом случае вспышки были интенсивнее. Но и здесь максимальный разогрев был меньше 7° . Отметим, что при этом начальном давлении «сухая» смесь воспламенялась лишь 10 раз.

На рис. 3 представлены осциллограммы давления и хемилюминесценции смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 2,7\% \text{H}_2\text{O}$ при 600°C . Саморазогрев в этой се-

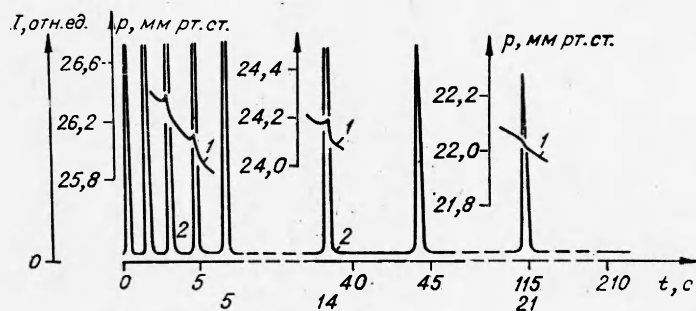


Рис. 2. Кинетические кривые падения давления (1) и изменения хемилюминесценции (2) при горении смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 1\% \text{H}_2\text{O}$; $p_0 = 26,9$ мм рт. ст., $T = 600^\circ\text{C}$.

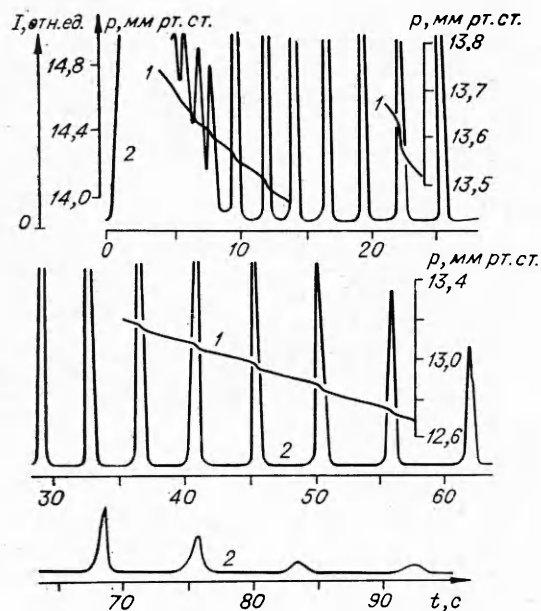


Рис. 3. Кинетические кривые изменения давления (1) и хемилюминесценции (2) при горении смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 2,7\% \text{H}_2\text{O}$; $p_0 = 16,4$ мм рт. ст.

[8]. Добавки H_2 и H_2O снижают предел воспламенения в хорошем согласии с [9]. Опыты данной серии показывают, что добавки H_2 и H_2O не устраняют пульсацию и не уменьшают число вспышек. Действительно, при начальном давлении смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 2\% \text{H}_2$ $p_0 = 9,5$ мм рт. ст. и температуре 600°C ($p_1 = 6,47$ мм рт. ст.) наблюдается 3 вспышки. При $p_0 = 14,1$ мм рт. ст. число вспышек равно 12 (см. рис. 1). При этом давлении число вспышек «сухой» смеси меньше. Состав $2\text{CO} + \text{O}_2 + 1\% \text{H}_2\text{O}$ при $p_0 = 11,5$ мм рт. ст., превышающем p_1 на 1%, воспламеняется 4 раза (600°C). При $p_0 = 11,8$ мм рт. ст. наблюдается 6 вспышек.

Увеличение числа вспышек при наличии H_2 и H_2O можно объяснить частично тем, что образующиеся в первой сильной вспышке атомы H и в меньшей мере радикалы OH сорбируются на стенках и затем, после вспышки рекомбинируя, десорбируются в виде H_2 или H_2O . Эти молекулы, выступая в качестве индуктора, вызывают воспламенение смеси, которая не догорела в предыдущей вспышке. Чем больше H_2 и H_2O в начальной смеси, тем интенсивнее происходит первая вспышка, тем больше водородсодержащих активных центров сорбируется на стен-

ри вспышек также меньше нескольких градусов. Приведенные данные показывают, что в рассматриваемых условиях роль саморазогрева в пульсирующем горении CO незначительна.

С целью выяснения роли H_2 и паров воды в многократном воспламенении окиси углерода изучалось горение «сухой» смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ и смесей CO и O_2 , содержащих 2% H_2 или различные добавки паров воды. Поверхность реакционного сосуда была покрыта окисью магния.

При 600°C первый предел воспламенения «сухой» смеси $p_1 = 13,7$ мм рт. ст. При начальных давлениях, несколько превышающих p_1 , эта смесь воспламеняется многократно, проявляя в основном те закономерности, которые обнаружены в работе

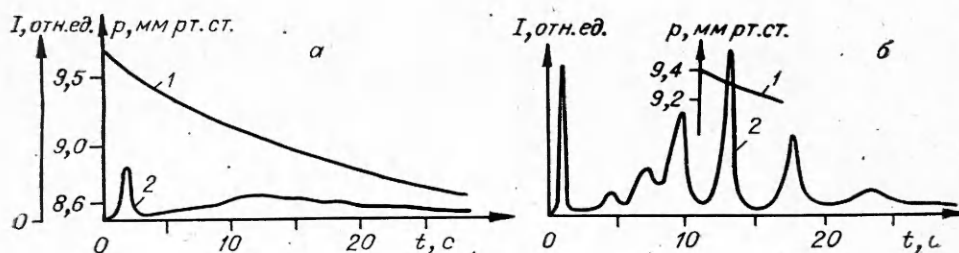


Рис. 4. Пульсирующее горение смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 9,8\% \text{H}_2\text{O}$ при 600°C .

а) $p_0/p_1 = 1,015$; б) $p_0/p_1 = 1,050$.

ке и тем большее количество индуктора выделяется с поверхности, вызывая воспламенение недогоревшей смеси. Такое объяснение может быть правильным в том случае, если молекулярный индуктор сорбируется значительно слабее, чем атомы Н и радикалы ОН. Десорбция с поверхности, действительно, наблюдается манометрически после воспламенения смесей, богатых водородсодержащим веществом.

При $p_0=16,48$ мм рт. ст. короткие вспышки следуют за одной относительно длинной вспышкой (см. рис. 3). Не исключено, что первая вспышка представляет собой совокупность частых, слитых друг с другом вспышек. Многократность наблюдается также при воспламенении смеси $2\text{CO}+\text{O}_2+9,8\%$ H_2O (рис. 4).

Как показано в работе [8], в отличие от сосуда, покрытого окисью магния, в сосуде из нержавеющей стали многократное воспламенение «сухой» смеси при $p_0/p_1 \leq 1,5$ и $600 \leq T \leq 620^\circ\text{C}$ не наблюдается. Это — одно из проявлений поверхности на закономерности пульсирующего горения. Отметим, что в условиях первого предела воспламенения обрыв цепей как на MgO, так и на нержавеющей стали протекает в диффузионной области [14]. Проведенные в настоящей работе опыты показали, что в присутствии, например 4,2% H_2O , смесь $2\text{CO}+\text{O}_2$ при $p_0/p_1 < 1,5$ в сосуде из нержавеющей стали воспламеняется многократно.

Таким образом, добавки H_2 и паров воды не уменьшают число пульсаций горения. Более того в ряде случаев при одном и том же значении параметра p_0/p_1 число вспышек в присутствии H_2 или H_2O больше, чем в «сухой» смеси. Возможно, что небольшая часть первоначально добавленных паров воды сорбируется на поверхности сосуда. Полученные данные указывают на заметную роль десорбирующегося с поверхности водородсодержащего вещества.

Сколько-нибудь заметное влияние паров смазки кранов вакуумной установки на характер пульсации следует исключить, так как давление этих паров ниже 10^{-5} мм рт. ст. На незначительную роль паров смазки указывают также результаты специальной серии опытов, в которых между реакционным сосудом и последним краном помещалась змеевиковая ловушка, охлаждаемая жидким азотом. Такая процедура опытов не повлияла на закономерности многократного воспламенения.

В кварцевых сосудах, покрытых борной кислотой и тетраборатом калия, значения p_1 для «сухой» смеси при 570°C равны 0,28 и 0,35 мм рт. ст. соответственно. Вблизи p_1 обрыв цепей на этих поверхностях протекает в кинетической области. В сосуде, покрытом борной кислотой, воспламенение однократное во всем исследованном нами интервале давлений — от 0,28 до 20 мм рт. ст. В сосуде же, покрытом тетраборатом калия, выше 7,8 мм рт. ст. наблюдается пульсация горения.

Ранее [8] было установлено, что при длительном проведении реакции «сухой» смеси над MgO число пульсаций сильно уменьшается. В случае поверхности, покрытой MgO, напуск в откаченный сосуд H_2 , паров воды и CO_2 с последующей их откачкой не приводит к сколько-нибудь заметному увеличению числа пульсаций. Однако после воспламенений H_2 с O_2 и откачки продуктов картина многократного воспламенения окиси углерода в значительной мере восстанавливается. Эти данные указывают на то, что на поверхности хемосорбируются активные центры горения H_2 , которые затем приводят к многократному воспламенению CO. Как указывалось ранее [12], с участием этих хемосорбированных частиц возможны такие гетерогенные реакции, которые приводят к переходу в газовую фазу атомов и радикалов. Эти реакции протекают при участии атомов и радикалов и являются продолжением цепей. В результате этих реакций уменьшается эффективность гетерогенного обрыва цепей по ходу развития цепного процесса в объеме [12, 15, 16].

Уменьшение эффективности обрыва цепей может протекать также в результате насыщения поверхности сорбированными частицами. Однако если бы имел место только этот механизм, то было бы трудно объяснить повышение предела воспламенения смеси H_2 с O_2 путем обработки поверхности сосуда вспышками смеси CO с O_2 [14].

Уменьшением эффективности гетерогенного обрыва цепей, возможно, следует частично объяснить наблюдаемую экстремальную зависимость интенсивности хемилюминесценции от номера вспышки (см. рис. 4, б).

Таким образом, полученные в настоящей работе данные вместе с данными работ [8, 13] показывают, что в пульсирующем горении роль саморазогрева может быть незначительной. Вместе с тем в этом явлении играют существенную роль как газофазные реакции водородсодержащих соединений (промоторов), так и реакции атомов и радикалов (H , OH , HO_2), хемосорбированных на поверхности реакционного сосуда. Не исключается заметная роль также возбужденной молекулы CO_2 , особенно при воспламенении «сухой» смеси окиси углерода с кислородом.

*Институт химической физики
АН СССР, Москва*

*Поступила в редакцию
25/IV 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., ИЛ, 1948.
2. В. Н. Кондратьев. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1973.
3. М. Б. Нейман. Acta Physicochim. URSS, 1938, 9, 372.
4. V. F. Gray. Trans. Faraday Soc., 1970, 66, 1118.
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
6. P. G. Asmore, R. G. W. Norrish. Nature, 1951, 167, 390.
7. J. W. Linnett, V. G. Reuben, T. E. Wheatley. Comb. Flame, 1968, 12, 325.
8. В. В. Азатян, Е. Н. Александров. В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
9. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ, 1961, 2, 341.
10. В. В. Азатян, Л. А. Акопян. Докл. АН СССР, 1961, 141, 129.
11. Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян. Докл. АН СССР, 1952, 85, 1309.
12. В. В. Азатян, Н. Н. Семенов. Кинетика и катализ, 1972, 13, 17.
13. Е. Н. Александров. Канд. дис., ИХФ АН СССР, 1975.
14. В. В. Азатян. Арм. хим. журнал, 1967, 20, 577.
15. Е. Н. Александров, В. В. Азатян. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1358.
16. В. В. Азатян, Е. Н. Александров, М. С. Хачатрян. ФГВ, 1973, 9, 3.

УДК 621.791.1

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ВОЛН ПРИ СВАРКЕ ВЗРЫВОМ ОТ ФАЗЫ РАЗГОНА МЕТАЕМОЙ ПЛАСТИНЫ

Г. Е. Кузьмин, В. А. Симонов, И. В. Яковлев

Одним из определяющих параметров сварки взрывом является угол соударения свариваемых пластин γ , равный сумме начального угла α и угла поворота метаемой пластины β . Для расчетов режимов сварки и определения параметров образующихся волн необходимо вы-