

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ РАСПАДА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА  
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

*В. Я. Басевич, В. П. Володин, С. М. Когарко,  
Н. И. Перегудов  
(Москва)*

По разложению перекиси водорода в литературе имеются отрывочные данные о том, что она легко детонирует в жидком и газообразном состояниях, и практически отсутствуют сведения о возможности нормального распространения пламени в смесях перекиси водорода с инертными газами [1, 2]. Кинетика реакций перекиси водорода изучалась в [3, 4]. Цель данной работы — методом расчета исследовать возможность распространения нормального пламени в смесях парообразной перекиси водорода с инертным газом.

Т а б л и ц а 1

Номер реак- ции	Реакция	$A_{ij}$ , см <sup>3</sup> / (молек·с)	$E_{ij}$ , кДж/моль	$h_{ij}$ , кДж/моль
28a	$H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M$	$6,75 \cdot 10^{-8}$	175	208
28	$2OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$1,2 \cdot 10^{-30}$	0	-208
1	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	21,6	-62,5
2	$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	72,9	62,5
3	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	66,5	71
4	$OH + O \rightarrow H + O_2$	$5 \cdot 10^{-11}$	5	-71
5	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$4,2 \cdot 10^{-12}$	32,1	8,3
6	$OH + H \rightarrow O + H_2$	$10^{-11}$	31,2	-8,3
7	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$5 \cdot 10^{-33}$	0	-196
7.1	$HO_2 + M \rightarrow H + O_2 + M$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	205	196
9	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	0	-71
10	$O + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	75,8	71
11	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$10^{-32}$	0	-430
11.1	$H_2 + M \rightarrow 2H + M$	$9,15 \cdot 10^{-8}$	436	430
12	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$5 \cdot 10^{-33}$	0	-492
82	$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	500	492
13	$OH + H + M \rightarrow H_2O + M$	$10^{-31}$	0	-492
13.1	$H_2O + M \rightarrow H + OH + M$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	503	492
17	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$10^{-11}$	0	-154
17.1	$2OH \rightarrow H + HO_2$	$8 \cdot 10^{-13}$	157	154
8	$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	6,7	-129
8.1	$HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH$	$10^{-13}$	129	129
29a	$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$4 \cdot 10^{-11}$	6,3	-167
29a.1	$H_2O_2 + O_2 \rightarrow 2HO_2$	$10^{-10}$	167	167

В [5, 6] сопоставлены экспериментальные кинетические данные по самовоспламенению и реакции перекиси водорода в струе с расчетами на основе достаточно подробного и полного механизма реакции, получено удовлетворительное соответствие между ними. Это позволяет кинетический механизм реакций перекиси водорода использовать для теоретического расчета пламени распада и нахождения его количественных характеристик.

Одномерное стационарное распространение пламени описывается системой уравнений баланса тепла и веществ, участвующих в реакции [7, с. 489]:

$$\begin{aligned} d/dx \cdot \lambda \cdot dT/dx - c\rho_0 u_n \cdot dT/dx + \sum h_{ij} W_{ij} &= 0, \\ \frac{d}{dx} D_j \rho \cdot \frac{d(n_j/\rho)}{dx} - \rho_0 u_n \frac{d(n_j/\rho)}{dx} + \sum W_{ij} &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $T$  — температура;  $\lambda$  — коэффициент молекулярной теплопроводности;  $\rho_0$  и  $\rho$  — начальная и текущие плотности;  $u_n$  — нормальная скорость распространения пламени;  $x$  — координата;  $c$  — теплоемкость;  $n_i$  и  $D_i$  — концентрация и коэффициент диффузии  $j$ -го компонента химической реакции;  $W_{ij}$  и  $h_{ij}$  —  $i$ -я скорость и тепловой эффект реакции для элементарного акта с участием  $j$ -го компонента.

Эквивалентное описание распространения пламени получается после выхода на стационар решения системы уравнений (1) при замене во вторых членах системы

$$u_n/dx = 1/dt, \quad (2)$$

где  $t$  — время. Система уравнений (1) после замены (2) вместе с начальными и граничными условиями

$$\begin{aligned} t=0 \quad \left. \begin{aligned} n &= n_{1j} \\ T &= T_1 \end{aligned} \right\} \text{ для } x = 0 \div x_1; \quad \left. \begin{aligned} n &= n_{0j} \\ T &= T_0 \end{aligned} \right\} \text{ для } x = x_1 \div x_\infty; \\ x = x_\infty \quad \frac{dT}{dx} = \rho \frac{d \cdot n_j / \rho}{dx} = 0 \end{aligned}$$

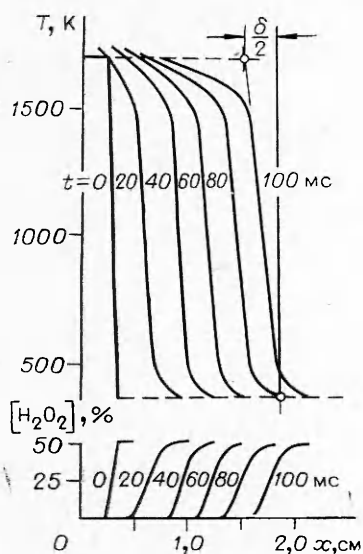


Рис. 1.

численно интегрировалась для 8 компонентов реакции ( $j = \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}, \text{H}, \text{O}, \text{HO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$ ).

Схема реакции (табл. 1), на основе которой составлялись члены  $\sum \bar{W}_{ij}$  и  $\sum h_{ij} W_{ij}$ , соответствует данным [5, 6], а также [7, с. 420]. Выражение для константы скорости элементарного акта принято в

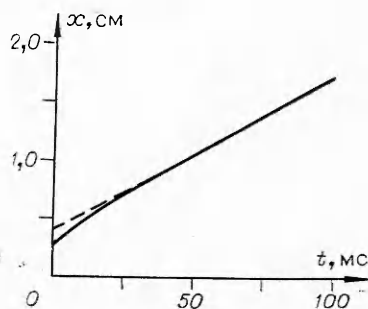


Рис. 2.

Т а б л и ц а 2

Начальные условия	Вариант	
	1	2
$T_0, \text{K}$	373	
$n(\text{H}_2\text{O}_2)_0, \%$	30	50
$T_1, \text{K}$	1300	1700
$n(\text{H}_2\text{O})_1, \%$	26	40
$n(\text{O}_2)_1, \%$	13	20
$C, \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$	9	10

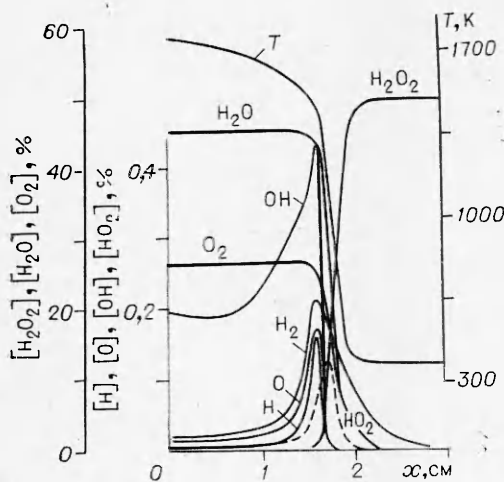


Рис. 3.

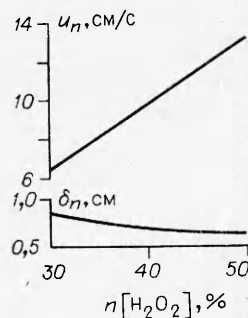


Рис. 4.

виде  $\tilde{k}_{ij} = A_{ij} \exp(-E_{ij}/RT)$ , причем  $A_{ij}$  и  $E_{ij}$  взяты такими же, как в [5, 6] ( $R$  — газовая постоянная). Значения  $A_{ij}$  и  $E_{ij}$  для обратных реакций рассчитывались на основе констант равновесия [8].

Расчеты проводились для условий, в которых возможно и удобно проведение экспериментов (табл. 2), повышенная начальная температура  $T_0$  необходима для создания нужной упругости пара, инертный разбавитель (азот) замедляет реакцию, общее давление  $p = 34$  кПа. Условия на отрезке  $x = 0 \div x_1$  взяты такими, чтобы могло произойти зажигание соседних слоев при  $x > x_1$  и распространение пламени; температура  $T_1$  выбрана более или менее близкой к адиабатической, а состав (концентрация  $H_2O$  и  $O_2$ ) приблизительно соответствует концентрации стабильных продуктов реакции.

Принято, что  $\lambda = \lambda_*(T/T_*)^{0.7}$ ,  $\rho = \rho_*(T_*/T)(p/p_*)$ ,  $D_j = D_{*j}(p_*/p) \times (T/T_*)^{1.75}$ , где  $p$  — давление, индекс \* соответствует отношению к нормальным условиям ( $p_* = 103$  кПа,  $T_* = 293$  К,  $\lambda_* = 5,1 \cdot 10^{-5}$  кал/(см·с·град),  $\rho_* = 4,16 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>). Значения коэффициентов диффузии взяты по справочным данным или оценены приближенно:

Вещество	$H_2O_2$	ОН	Н	О	$HO_2$	$H_2$	$H_2O$	$O_2$
$D_{*j}, \text{ см}^2/\text{с}$	0,22	0,32	1,06	0,34	9,22	0,79	0,40	0,27

На рис. 1 представлен пример результатов расчета распространения пламени распада — распределение  $T$  и концентрации  $H_2O_2$  для различных значений времени  $t$  (условия варианта 2). Наличие участка  $T > T_1$  для малых  $x$  объясняется влиянием начальных условий и неравенством единице числа Льюиса — Семенова.

Скорость распространения пламени может быть определена как скорость движения точки профиля со средней температурой  $T_{cp}$  и концентрацией  $[H_2O_2]_{cp}$ . На рис. 2 (условия варианта 2) нанесены траектории этих точек в координатах  $x-t$ . Наклон линии к оси времени дает нормальную скорость распространения пламени  $u_n$ . Видно, что условие стационарности выполняется уже с достаточно малого времени. Кривые на рис. 3 (условия варианта 2) представляют полученные профили всех концентраций. Видно, что концентрации активных центров  $O$ ,  $H$ ,  $OH$  и  $HO_2$  по абсолютной величине сопоставимы с их концентрациями в зоне горения бедных водородно-кислородных пламен [9].

На рис. 4 даны значения  $u_n$  и ширины зоны реакции  $\delta_n$  при изменении процентного содержания перекиси. Условно за ширину зоны реакции  $\delta_n$  принята удвоенная проекция на координатную ось отрезка касательной с максимальным градиентом к температурному (концентрационному) профилю между точками  $T_1$  и  $T_0$  ( $0$  и  $[H_2O_2]_0$ ) соответственно.

Проведенные расчеты, по-видимому, могут быть уточнены, однако есть все основания предполагать, что они качественно правильно описывают распространение пламени распада перекиси водорода. Желательно проведение соответствующих экспериментов для проверки теории.

Поступила в редакцию  
29/III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. У. Шамб, Ч. Сетерфилд, Р. Вентворс. Перекись водорода. М., ИЛ, 1958.
2. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., Мир, 1969.
3. R. R. Baldwin, D. Bratten. 8-th Symp. (Int.) on Combustion, Williams and Wilkins, 1962, p. 110.
4. E. A. Albers, K. Hoergermann et al. 13-th Symp. (Int.) on Combustion, Comb. Inst. N. Y., 1971, p. 81.
5. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 7.
6. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, О. Ю. Березин. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 9. 1986.
7. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1974.
8. Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Наука, 1974.
9. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. Кинетика и катализ, 1965, 6, 23.

### ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ДВОЙНЫХ СМЕСЕЙ СЕРЫ С ОКИСЛИТЕЛЯМИ

*В. Г. Иванов, Г. В. Иванов, П. В. Лапин*  
(Томск)

Роль плавления и растекания одного из компонентов в процессах горения гетерогенных конденсированных систем обсуждалась в [1—4], где показано, что происходящее при растекании более легкоплавкого компонента сильное уменьшение масштаба гетерогенности приводит к интенсивности химического взаимодействия реагентов. Плавление и капиллярное растекание одного из наиболее легкоплавких пиротехнических горючих — серы ( $T_{пл} = 112,8^\circ\text{C}$ ) — благодаря высокой ее текучести [5] должно оказывать сильное влияние на характер самовоспламенения и горения содержащих ее пироставов. Специфическими свойствами серы являются также отсутствие окисной пленки на поверхности частиц и значительное увеличение объема ( $\sim 15\%$ ) при плавлении [5]. Известно [6], что сера способна к горению в двойных смесях лишь с хлоратами и перхлоратами. Авторами данной работы установлено, что сера способна гореть в двойных смесях с окислом — йодноватым ангидридом ( $\text{I}_2\text{O}_5$ ), причем горение их протекает в низкотемпературном беспламенном режиме.

В настоящей работе изучалось самовоспламенение двойных стехиометрических смесей серы с  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$  и  $\text{I}_2\text{O}_5$  методом ДТА [7, 8]. Запись сигналов микротермопар (диаметр 50 мкм) осуществлялась шлейфовым осциллографом Н-041. Используемая измерительная схема, предусматривающая вывод сигнала дифференциальной термопары параллельно на гальванометры с различной чувствительностью, позволяла кроме обычной записи ДТА (рис. 1) получить полную температурную кривую воспламенения и горения смесей (рис. 2). Использовались порошки серы и окислителей дисперсностью 5—20 мкм. Навески смесей по 125 мг с