

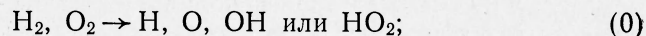
**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ
В СМЕСИ КИСЛОРОДА С ВОДОРОДОМ
ПРИ ОТНОСИТЕЛЬНО ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ
И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В УДАРНОЙ ТРУБЕ¹**

К. Хасегава, Т. Асаба

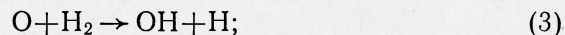
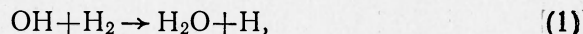
(Япония)

После работ Семенова и Хиншельвуда реакция кислорода с водородом изучалась многими исследователями, и механизм реакции был установлен достаточно четко. Если влияние стенки мало, как в случае экспериментов в ударной трубе, то считается, что на ранней стадии реакции преобладающим является следующий цепной механизм:

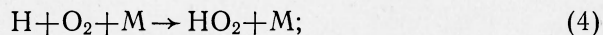
1) инициирование:



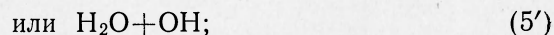
2) разветвление:



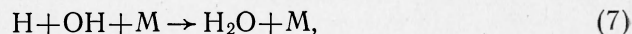
3) обрыв цепей:



4) восстановление цепей:



5) завершение:



Достоверные константы скоростей этих реакций были определены, за исключением реакций (0) и (5). На основе этого кинетического механизма могут быть удовлетворительно объяснены многие явления в системе кислород—водород.

В ряде исследований, выполненных в ударных трубах при изучении реакции смеси кислорода с водородом в отраженных ударных волнах, были получены серьезные расхождения между кинетическими расчетами и измерениями периодов индукции при относительно низких температурах и высоких давлениях [1]. Очень четко это положение можно увидеть в работе Воеводского и Солоухина [2]. В качестве причины расхождения, во-первых, можно было бы учесть неидеальность течения волны в ударных трубах, т. е. существование более высокой локальной температуры вследствие взаимодействия отраженной волны с пограничным слоем. Хотя Уэйкфилд и др. [3] считают это основной причиной, несколько фактов, а именно результаты, полученные из экспериментов с «вырезанием» центральной части потока [2], и сравнение периодов ин-

¹ К. H a s e g a w a, Т. A s a b a. Faculty of Engineering, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan.

дукции, полученных в отраженных волнах, с периодами индукции в падающих волнах [4], по-видимому, приводят к обратному заключению. Следовательно, во-вторых, может оказаться неправильной оценка констант скоростей реакций в этих условиях. Константы скоростей реакций (5), полученные Бэлдином или Шофилдом, могут быть достаточно надежными, но они измерены только при температуре около 750°K . Поэтому нет оснований экстраполировать их до области рассматриваемых температур. Наконец, в-третьих, следует учитывать также и рост температуры системы из-за выделения тепла в процессе протекания химических реакций.

Просматривая данные нескольких исследователей, можно заметить, что чем больше экзотермичность газовых смесей, а также ниже температуры реакций, тем больше расхождение между наблюдаемыми и расчетными значениями задержек воспламенения. Поскольку теперь хорошо известно, что реакция (4), которая сильно экзотермична, становится существенной при рассматриваемых условиях, то можно заключить, что наблюдаемое расхождение может быть тесно связано с саморазогревом реагирующей системы.

В данной работе описываются эксперименты по определению констант скоростей реакций (0) и (5) и на основе полученных данных дается количественное объяснение имеющихся расхождений путем учета саморазогрева реагирующей системы.

Экспериментальная установка. Опыты проводились в ударной трубе сечением $60 \times 60 \text{ мм}^2$, длиной секции низкого давления $3,5 \text{ м}$ и длиной секции высокого давления $2\text{--}3 \text{ м}$. Давление за фронтом ударных волн и поглощение ОН ($3080\text{--}3095 \text{ \AA}$) измерялись соответственно пьезодатчиками и спектрофотометрическим устройством. Образцы осциллограмм в случае экспериментов с использованием отраженной ударной волны показаны на рис. 1. Минимально обнаруживаемая концентрация ОН — около 10^{-6} моль/л .

Реакция инициирования. Известно, что реакции инициирования, в которых из исходных продуктов образуются носители цепи реакции, важны только в самой начальной стадии процесса и обычно замаскированы более быстрыми реакциями разветвления. Поэтому механизм реакции инициирования обычно трудно определить.

Для того чтобы решить систему дифференциальных уравнений химической кинетики, необходимо знать константу скорости реакции инициирования. Только в нескольких работах рассматривался механизм инициирования, например в [5—7]. К сожалению, константа скорости, предложенная Яхимовским и др., намного отличается от уточненной величины константы скорости Риплея.

В настоящей работе были проведены эксперименты с тремя смесями при совершенно отличных от предыдущих работ условиях. Условия опытов показаны в табл. 1. Следует выбрать достаточно вы-

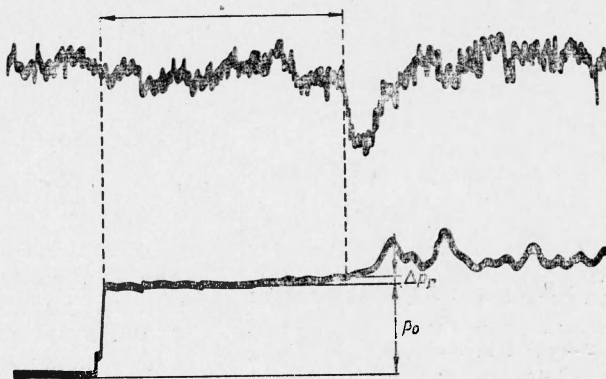
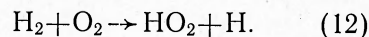
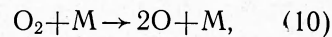
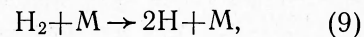


Рис. 1. Типичные осциллограммы. Смесь а, $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{Ar} = 3:1:96$, $T = 1122^\circ\text{K}$, $p = 8522 \text{ мм рт. ст.}$
Верхняя кривая — поглощение ОН, нижняя — давление.

сокие температуры, при которых преобладают только реакции (0) ~ (3). С помощью обработки экспериментально полученных данных о величине периода индукции на вычислительной машине были определены константы реакций иницирования. В качестве основных реакций иницирования следует считать следующие элементарные реакции:

Т а б л и ц а 1
Экспериментальные условия при изучении реакции (0)

Смесь	H ₂ :O ₂ :Ar	p, мм рт. ст.	Вид ударной волны
<i>в</i>	2 : 98	3040 ± 380	Отраженная
<i>с</i>	2 : 98	6840 ± 600	»
<i>д</i>	1 : 1 : 98	2170 ± 300	Падающая



Отметим, что константы скоростей реакций (9) и (10) уже были определены ранее многими исследователями. Можно убедиться в том, что вклад реакций (9) и (10)

в качестве реакций иницирования смеси кислорода с водородом при температурах ниже 2500°K невелик. Таким образом, неясно, какая же реакция является доминирующей при иницировании — (11) или (12). Недавно корреляция между реакционной способностью реакций типа

$\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ и правилом Вудварда-Гофмана послужила поводом для полемики. Реакция (11) также относится к этому типу, но так как в этом случае O₂ находится в триплетном состоянии, то не следует отбрасывать возможность ее существования.

На рис. 2 приведены кривые Аррениуса для k_0 . Данные Асабы, Гарднера и Стуббемана, использованные Риплеем для получения k_2 , были пересчитаны с использованием приведенных ниже констант скоростей, рекомендованных в [9] в качестве универсальных данных:

$$k_1 = 10^{11,35} \exp(-16,8 \cdot 10^3/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$k_2 = 10^{10,24} \exp(-9,45 \cdot 10^3/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$k_3 = 10^{10,34} \exp(-5,15 \cdot 10^3/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$k_4 = 10^{9,9} \exp(1,0 \cdot 10^3/RT) [x_{\text{H}_2} + 0,35x_{\text{O}_2} +$$

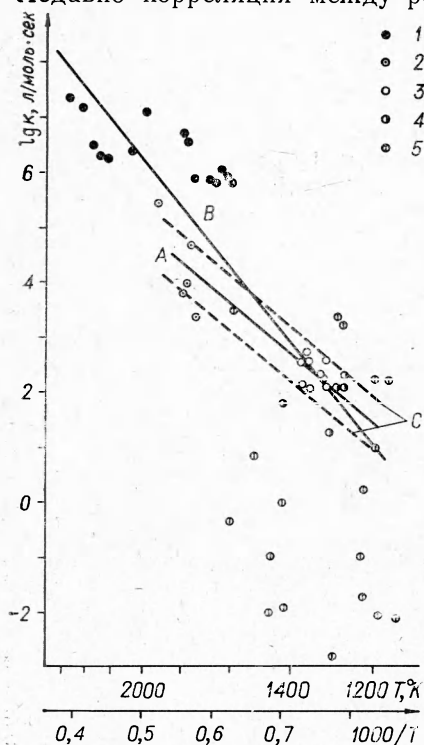


Рис. 2. Кривая Аррениуса для k_0 :

1 — концентрация OH равна $10^{-6,4}$ моль/л [8], 2 — смесь *в*; 3 — смесь *с*; 4 — смесь *д*; 5 — данные Воеводского и Солоухина. А) k_0 взята по Яхимовскому и Ноутону, В) k_0 , принятая в настоящей работе; С) — пределы надежности.

Кроме того, на рисунке нанесены для сравнения величины k_0 , рассчитанные по данным Воеводского и Солоухина в предположении, что задержки воспламенения равны времени, необходимому для появления OH концентрации, равной 10^{-6} моль/л.

Линия наиболее вероятных дан-

ных о температурной зависимости k_0 проведена без учета данных Воеводского и Солоухина и соответствует величине

$$k_0 = 10^{14} \exp(-71 \cdot 10^3/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.} \quad (13)$$

По-видимому, в каждом эксперименте существуют систематические ошибки измерений. Следует заметить, что метод определения величины k_0 очень чувствителен к величине минимально определяемой концентрации ОН. В этом отношении интересно проанализировать данные Воеводского и Солоухина. Гидродинамические условия в их системе могут быть найдены теоретически с использованием константы скорости реакции (8) и констант скоростей из работы [9]. На рис. 3 приведены данные о задержках воспламенения, полученные в опытах Воеводского и Солоухина, а также результаты расчетов, выполненных с использованием метода Лакса для той же самой смеси (рис. 3, 1, 2). Там же приведены задержки, рассчитанные в предположении об изотермичности и изохоричности процесса. Можно убедиться в том, что по крайней мере качественно принятая схема объясняет экспериментальные результаты. Видно, что наблюдаемые задержки воспламенения находятся в хорошем соответствии с рассчитанным временем роста давления при более высоких температурах, в то время как соответствующие величины k_0 , показанные на рис. 2, имеют сильный разброс. Таким образом, найденная величина константы скорости (13) для реакции иницирования, по-видимому, является вполне приемлемой.

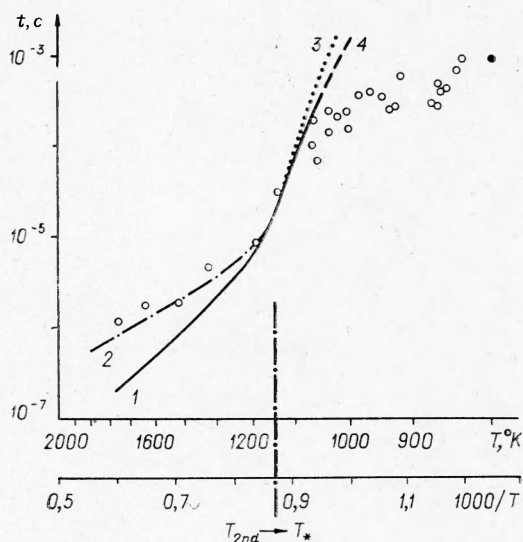


Рис. 3. Сравнение задержек воспламенения, полученных в опытах Воеводского и Солоухина, с рассчитанными величинами. T_* — температура второго предела.

1 — концентрация ОН · 10^{-6} моль/л; 2 — рост давления; 3 — концентрация ОН, изотермические условия; 4 — концентрация ОН, изохорические условия.

Константа скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$ или $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}$. При более низких температурах, помимо реакций (0) ~ (3), становятся существенными реакции (4) и (5). Константа скорости первой из них была измерена различными способами, в то время как для второй реакции существует только несколько кинетических исследований, которые были проведены в ограниченном температурном диапазоне 650—850° К

[9]. В настоящей работе константы скоростей реакции (5) были получены при температурах выше 1000° К с помощью метода обработки полученных в экспериментах данных о величине периода индукции на вычислительной машине с использованием констант скоростей (9) и данных [9]. В условиях,

Таблица 2

Экспериментальные условия для изучения реакции (5)

Смесь	$\text{A}_2:\text{O}_2:\text{Ar}$	p , мм рт. ст.	T , °К
<i>a</i>	3 : 1 : 96	7980 ± 760	1080 ~ 1380
<i>b</i>	2 : 98	3040 ± 380	1025 ~ 1430
<i>c</i>	2 : 98	6840 ± 600	1100 ~ 1380

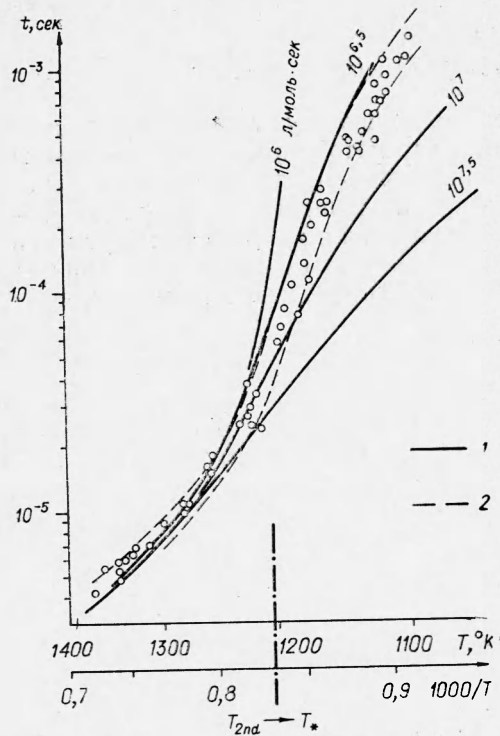
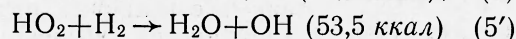
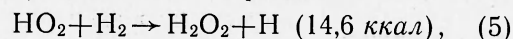


Рис. 4. Период индукции в смеси c , $H_2:O_2 = 2:98$, $p = 6840 \pm 600$ мм рт. ст.

1 — величина периода индукции, рассчитанная при фиксированных значениях константы скорости k_5 ; 2 — пределы надежности используемых данных.

относительной температуры T/T_2 (T_2 означает температуру 2-го предела воспламенения). Видно, что отклонение от изотермического условия становится заметно ниже T_2 . Рост температуры пропорционален росту давления, поскольку в условиях рассматриваемых опытов справедливо предположение о изохоричности процесса. Сравнение экспериментальных данных для смеси a с расчетными приведено в табл. 3. В пределах экспериментальных ошибок наблюдается хорошее совпадение. Можно сказать, что, поскольку даже в этой смеси эффект влияния роста температуры на длину периода индукции пренебрежимо мал, его не следует учитывать в экспериментах со смесями b и c .

Из рассмотрения расчетных данных (рис. 5) видно, что обе реакции



дают почти одинаковые значения периода индукции, несмотря на различие теплот реакций. Однако недавно Алберс и др. [12]

когда существенны реакции (4) и (5), температура системы способна повышаться благодаря экзотермичности реакции (4). Составы газовых смесей, используемых в экспериментах, приведены в табл. 2. Они выбирались с учетом 1) экзотермичности, 2) теплоемкости, 3) чувствительности метода обнаружения малой концентрации OH и т. д.

Наиболее типичные результаты приведены на рис. 4. Кривые Аррениуса для интервала наиболее достоверных значений k_5 в эксперименте показаны на рис. 5 вместе с кривыми, полученными по данным Воеводского и Солоухина. По-видимому, на величину полученных ими значений оказывал влияние рост температуры системы.

Вопрос о справедливости предположения об изотермичности системы в течение периода индукции рассмотрим следующим образом. Рост давлений за время периода индукции (концентрация OH около 10^{-6} моль/л) был измерен (см. рис. 1) и нанесен на рис. 6 в виде зависимости от

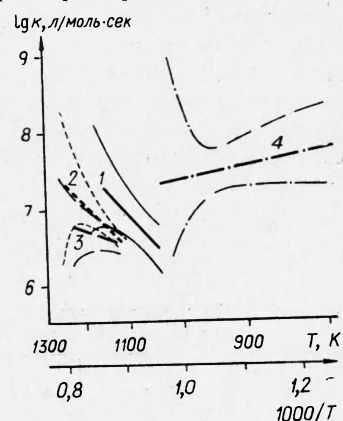


Рис. 5. Пределы надежности k_5 , представленные в виде аррениусовской зависимости.

1 — смесь a , в этом случае как k_5 , так и k_5' почти идентичны; 2 — смесь c , k_5 ; 3 — смесь c , k_5' ; 4 — данные Воеводского и Солоухина.

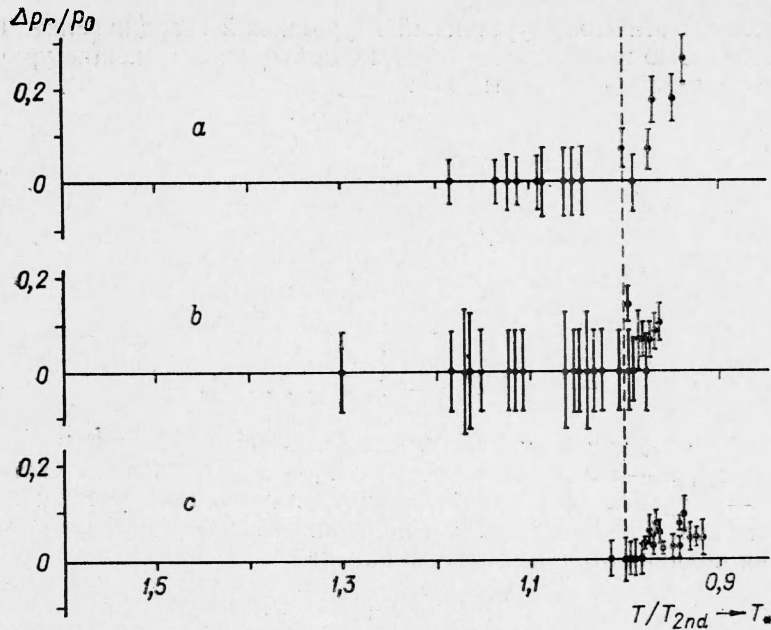
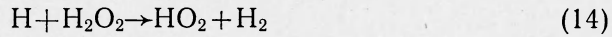


Рис. 6. Экспериментальные данные о росте давления в конечной стадии периода индукции, определяемые как промежуток времени, необходимый для появления регистрируемого поглощения ОН.

экспериментально нашли, что константа скорости реакции



равна $7 \cdot 10^9 \exp(-4200 \pm 400/RT)$ л/моль·сек. Величина k_5 , полученная из (14), приведена на рис. 7 вместе с ранее полученным значением k_5 . По-видимому, существует небольшое различие между этими величинами у Бэлвина и Алберса и в настоящей работе¹. Принимая во внимание все эти данные, можно рекомендовать следующее значение k_5 :

$$k_5 = 1,3 \cdot 10^{11} \exp(-22 \cdot 10^3/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.} \quad (15)$$

Газодинамический расчет отраженных ударных волн с химическими реакциями. Как уже отмечалось, предположение о том, что система при высоком давлении и низкой температуре является изотермической, не является справедливым. Должна быть совместно реше-

Таблица 3

Сравнение наблюдаемых величин с рассчитанными в экспериментах со смесью а

T, °K	T/T ₂	τ, сек		
		экспериментальное	изотермическое	изохорическое
1150	0,9917	150	141,5	133
1050	0,9055	1800	1700	1505

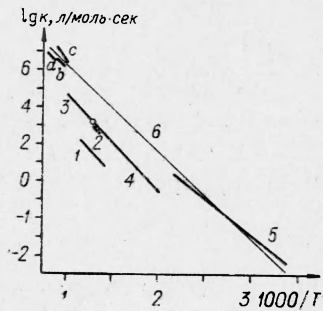


Рис. 7. Кривая Аррениуса для k_5 :

1 — Воеводский и Тальрозе [17]; 2 — Бэлвин и др. [18]; 3 — Шофилд [19]; 4 — рекомендуемые данные таблиц [9]; 5 — Алберс и др. [12]; 6 — наиболее вероятные значения.

¹ Хотя Скиннер и Рингроуз предположили ту же величину k_5 , принятое ими значение k_4 значительно отличается от значений, использованных в настоящей работе.

на система кинетических уравнений и уравнений газодинамики. Пренебрегая вязкостью и теплопроводностью, получаем следующие уравнения в случае одномерной системы [13]:

$$d\xi = \rho dx - \rho u dt, \quad (16)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial \xi} = 0, \quad (17)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial \xi} = 0, \quad (18)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(e + \frac{U^2}{2} \right) + \frac{\partial p u}{\partial \xi} = 0, \quad (19)$$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = V W_i \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (20)$$

где V — объем единицы массы; ρ — плотность; u — скорость частицы; p — давление; e — внутренняя энергия; Y_i — массовая доля частиц i -го типа; W_i — скорость химической реакции для i -го типа частиц; t — время; ξ — массовая координата. Все написанные выше дифференциальные уравнения подчиняются законам сохранения

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial G}{\partial \xi} + H = 0. \quad (21)$$

Следуя методу Лакса, разностные схемы первого порядка точности для написанных выше уравнений преобразуем в следующие выражения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} &\rightarrow \frac{F(t + \Delta t, \xi) - \frac{1}{2}[F(t, \xi + \Delta \xi) + F(t, \xi - \Delta \xi)]}{\Delta t}, \\ \frac{\partial G}{\partial \xi} &\rightarrow \frac{G(t, \xi + \Delta \xi) - G(t, \xi - \Delta \xi)}{2}, \\ H &\rightarrow [H(t, \xi + \Delta \xi) + H(t, \xi - \Delta \xi)]/2. \end{aligned} \quad (22)$$

Эти разностные уравнения могут иметь устойчивые решения при выполнении условия Куранта — Фридрихса — Леви [14], т. е.

$$L_f = \frac{a_f}{v} \left(\frac{\Delta t}{\Delta \xi} \right) \leq 1, \quad (23)$$

где a_f — замороженная скорость звука; L_f — число Куранта. При решении уравнений (20), описывающих реакцию смеси кислорода с водородом, использование машины неэкономично, тем более что это приводит к неточным результатам, поэтому они были преобразованы в обыкновенные дифференциальные уравнения

$$\frac{dY_i}{dt} = V W_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (23')$$

при условии, что химические реакции, зависящие от одной массовой координаты, протекают самостоятельно. Параметры отраженных ударных волн, полученные из одномерной теории стационарной ударной волны, используются как начальные величины для каждой из координат после момента прохождения отраженной ударной волны. Граничные условия на стенке для скорости u и других параметров, обозначенных значением E , записываются соответственно следующим образом:

$$u(t, \xi + \Delta \xi) = -u(t, \xi - \Delta \xi), \quad (24)$$

$$E(t, \xi + \Delta \xi) = E(t, \xi - \Delta \xi). \quad (25)$$

С помощью метода Рунге-Кутты определяется размер шага по t для того, чтобы получить устойчивое и точное решение уравнения (20') при условии (23).

Примеры результатов вычислений вместе с результатами, полученными в предположении об изотермичности и изохоричности¹, показаны на рис. 8. Следует упомянуть в заключение, что изохорическое приближение для экспериментов с отраженными ударными волнами является хорошим приближением по крайней мере до тех пор, пока не появляется воспламенение (рост температуры и давления); критерии, описываю-

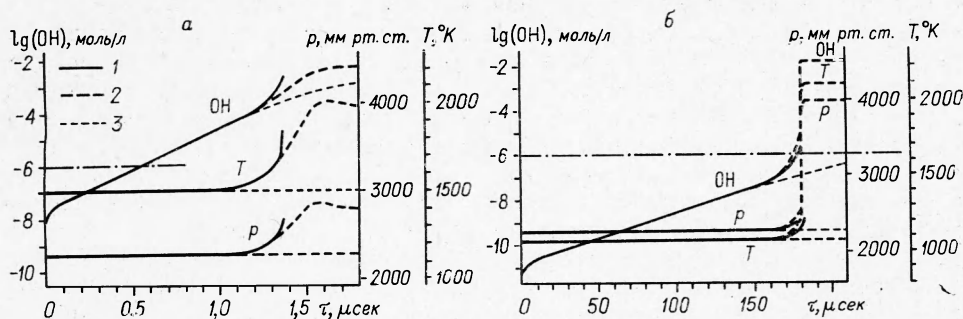


Рис. 8. Расчетные профили концентрации ОН, температуры и давления для смеси $H_2:O_2=50:50$, давление 3 атм; $T=1500^\circ K$ (а), $T=1075^\circ K$ (б): 1 — Метод Лакса; 2 — изохорический процесс; 3 — изотермический процесс.

щие период индукции, должны быть различными для разных значений начальной температуры системы.

При повышенных температурах рост концентрации ОН заметно опережает рост давления. Это происходит потому, что бимолекулярные реакции разветвления протекают быстрее, чем реакции при тройных столкновениях, которые сопровождаются высвобождением тепла. При более низких температурах начало роста давления совпадает со временем, когда концентрация ОН достигает 10^{-6} моль/л (3). При добавлении инертного газа в систему рост давления становится быстрее роста концентрации ОН, как видно из результатов Миямы и Такеямы [1]. Это объясняется тем, что экзотермические тримолекулярные реакции становятся быстрее бимолекулярных реакций, образующих ОН (4). Как видно из рис. 8, рост давления становится круче при более высокой начальной температуре, т. е. Δp (перепад давления) растет экспоненциально. Величины $d \ln \Delta p / dt$, которые почти постоянны при фиксированных температурах, приведены в табл. 4. По-видимому, этот факт соответствует области «резкого» воспламенения, которое было описано Воеводским и Солоухиным, а также Мейером и Опленгеймом [15]. Переход от «мягкого» воспламенения к «резкому», по-видимому, в этих расчетах отсутствует. Следует заметить, что при более высоких температурах существуют волны сжатия, отходящие от стенок и развивающиеся в детонацию,

Таблица 4

Расчетные скорости роста давления при воспламенении смеси $H_2:O_2=50:50$ при давлении 3 атм

$T, ^\circ K$	$\frac{d \ln \Delta p}{dt}$
1500	5,55
1200	0,77
1075	0,063

¹ В этих расчетах решения асимптотически стремятся к бесконечности в областях быстрого роста температуры, по-видимому, вследствие слишком большого размера шага. Чтобы получить информацию об этих областях, следует составить другую программу счета.

как показано Шеером [13] (5). Рост как концентрации ОН, так и давления и температуры при использовании метода Лакса является более быстрым, чем при использовании условия изохоричности. Однако неясно, иллюстрирует ли это на данной стадии расчета реальное явление.

* *
*

В работе определены константы скоростей реакций (0) и (5) при относительно высоких температурах, которые до сих пор являлись недостаточно достоверными. С использованием этих величин были численно решены уравнения газовой динамики для системы кислород — водород в предположении об идеальности течения. Результаты расчета достаточно хорошо объясняют экспериментальные явления, за исключением количественного объяснения при более низких температурах. Если объяснить это расхождение неидеальностью потока в ударной трубе, как например, эффектом пограничного слоя, то получаемые данные могут иметь систематические отклонения, характеризующиеся конкретной конструкцией используемой ударной трубы, особенно в случае отраженных волн, как это было показано в [16]. Поэтому в дальнейшем, по-видимому, следовало бы поставить эксперимент, в котором использовалась бы другая конструкция ударной трубы, чем в опытах Воеводского и Солоухина — при тех же экспериментальных условиях, с тем чтобы независимо проверить воспроизводимость получаемых данных и узнать достоверные, оценить пределы систематических отклонений.

В данной работе задержки воспламенения, или величина периода индукции длительностью до нескольких миллисекунд в ударных волнах, получили объяснения с точки зрения химической кинетики с одновременным учетом тепла, выделяющегося в процессе развития реакции. При существенно меньших температурах, однако, несмотря на то, что экзотермические термомолекулярные реакции становятся доминирующими, диссоциация давления вследствие замедления всех химических реакций происходит быстрее, чем его формирование, поэтому изотермическая трактовка вновь становится справедливой.

Авторы выражают свою признательность профессорам Х. Огуши и М. Ясухара за помощь при выполнении гидродинамических расчетов, доктору Х. Мияма — за ценные рекомендации и докторам Вада и Инаба — за предоставленную ими возможность проведения численных расчетов. Нам также приятно поблагодарить профессора Т. Хикита за его постоянное внимание и интерес к работе.

*Поступила в редакцию
10/111 1972*

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Miyama, T. Takeyama. J. Chem. Phys., 1965, **41**, 2287; G. B. Skinner, G. H. Ringrose. J. Chem. Phys., 1965, **42**, 2190.
2. V. V. Voevodsky, R. I. Soloukhin. 10-th Symp. on Combustion, The Combustion Institute, 1965, p. 278.
3. C. B. Wakfield, D. L. Ripley, W. C. Gardiner. J. Chem. Phys., 1969, **50**, 325.
4. R. I. Soloukhin. 11-th Symp. on Combustion. The Combustion Institute, 1967, p. 671.
5. D. L. Repley, W. C. Gardiner. J. Chem. Phys., 1966, **44**, 2285.
6. D. L. Repley. Dissertation. The Univ. of Texas, 1969.
7. C. J. Jachimowsky, W. M. Houghton. Comb. and Flames, 1971, **17**, 25.
8. T. Asaba, W. C. Gardiner, R. F. Stubbeman. 10-th Symp. on Combustion, The Combustion Institute, 1965, p. 295.

9. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, A. C. Lloyd. Critical Evaluation of Rate Data for Homogeneous Gas — Phase Reactions of Interest in High — Temperature System, № 3, The Univ. Leeds, 1969.
10. R. R. Baldwin, D. Jackson a. o. Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 1665.
11. R. I. Soloukhin. 12-th Symp. on Combustion. The Combustion Institute, 1969, p. 799.; D. R. White, G. E. Moore. 10-th Symp. on Combustion. The Combustion Institute, 1965, p. 785.
12. E. A. Albers, K. Hoyer mann a. o. 13-th Symp. on Combustion. The Combustion Institute, 1971, p. 81.
13. P. D. Lax. Comm. Pure Appl. Math., 1954, 7, 159; R. E. Shear Reflected Shock Initiation of a Chemical Reaction. BRL MR, 1743, 1966.
14. P. D. Lax, R. D. Com. Pure Appl. Math., 1956, 9, 267.
15. J. M. Meyer, A. K. Oppenheim. 13-th Symp. on Combustion. The Combustion Institute, 1971, p. 1153.
16. R. A. Strehlow. Ann. Rev. Phys. Chem., 1969, 20, 255.
17. В. В. Воеводский, В. Л. Тальрозе. ЖФХ, 1948, 1192.
18. R. R. Baldwin, D. Jackson a. o. Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 1665.
19. K. Schofield. Planet. Space Sci., 1967, 15, 643.

УДК 536.46

О ВЕРХНЕМ ПРЕДЕЛЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ

В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, О. М. Саркисов
(Москва)

В настоящее время по верхнему пределу самовоспламенения водорода с кислородом накоплен довольно обширный материал. Можно сформулировать следующие основные экспериментальные факты.

1. Давление на пределе растет с ростом температуры. Зависимость предельного давления от температуры описывается законом Аррениуса лишь в узком интервале температур. Эффективная энергия активации равна 18—20 ккал/моль [1, 2].

2. Предел самовоспламенения зависит от обработки реактора [3, 4].

3. В сосудах, обработанных борной, плавиковой и азотной кислотами, давление на пределе одинаково и выше, чем в сосудах, обработанных солями, например KCl, BaCl₂ [1—4].

4. Предел самовоспламенения в сосудах, обработанных борной кислотой, не зависит от диаметра реактора [4], в то время как для сосудов, обработанных KCl, имеется слабая зависимость от диаметра [2].

5. Пределы самовоспламенения для сосудов, обработанных KCl и борной кислотой, имеют резко различную зависимость от состава [4]. В сосуде, обработанном борной кислотой, наблюдается резкое увеличение предельного давления с уменьшением содержания кислорода в смеси.

Наличие второго предела самовоспламенения было объяснено введением тримолекулярной реакции обрыва цепи на кислороде [2, 5]. Однако такая простейшая схема не могла объяснить указанные выше экспериментальные факты. В работах [2—4] делаются попытки объяснить экспериментальные данные по верхнему пределу самовоспламенения. В приводимых схемах значительное место отводится распаду перекиси водорода, образующейся либо на поверхности [2, 4], либо в объеме [3]. Однако для объяснения экспериментальных данных по второму пределу самовоспламенения авторы работы [2—4] вводят ряд маловероятных, на наш взгляд, реакций перекиси водорода: $H + O_2 + H_2O_2 =$