

## ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ В РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ

© 2025 г. В. В. Азатыан<sup>а, \*</sup>, В. М. Прокопенко<sup>б, \*\*</sup>, Н. Н. Смирнов<sup>а</sup>, С. К. Абрамов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт системных исследований РАН, Москва, Россия

<sup>б</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН, Черноголовка, Россия

\* e-mail: vylenazatyana@yandex.ru

\*\* e-mail: vprok48@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 02.05.2024 г.

Установлена зависимость характеристик распространения пламени от гетерогенных реакций атомов и радикалов при атмосферном давлении. Отмечено, что наряду с участием в обрыве реакционных цепей, адсорбированные атомы водорода осуществляют гетерогенное развитие цепей: реагируют с  $O_2$  с образованием радикалов  $HO_2$ , зарегистрированных методом лазерного магнитного резонанса. В пламени радикалы  $HO_2$  с атомами H образуют радикалы OH, и таким образом происходит гетерогенное развитие цепей. Пламя изменяет химические свойства поверхности. Сделан вывод, что выявленный механизм и полученные на его основе уравнения количественно описывают наблюдаемые закономерности.

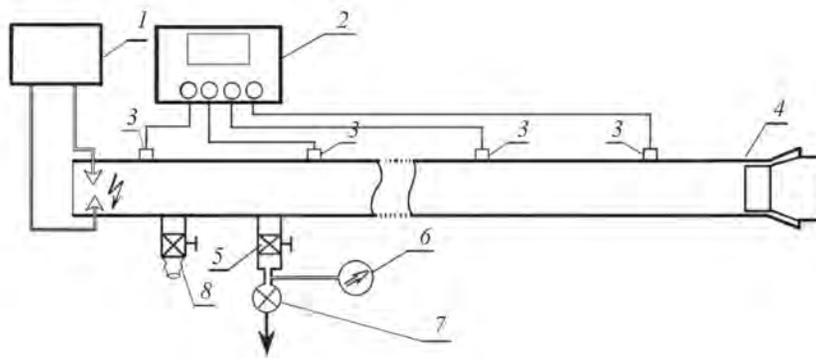
*Ключевые слова:* пламя, гетерогенные реакции развития цепей, горение, атомы, радикалы

DOI: 10.31857/S0044453725020231, EDN: DCLZYR

Химические процессы горения газов длительного времени считались одностадийными реакциями. Роль цепного характера реакции считалось существенной только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного, в условиях отсутствия заметного саморазогрева (например, [1–3]). О цепном характере горения в условиях саморазогрева говорится в ряде работ. Однако считается, что основным фактором, определяющим горение, в том числе распространение пламени, является саморазогрев (например, [3–6]), и горение рассматривается без учета ускоряющего действия атомов и радикалов. Температурной зависимости скорости реакции горения даже в обстоятельных монографиях и в энциклопедиях (например, [1–7]) приписывают закон Аррениуса, игнорируя сильную зависимость от температуры концентраций активных промежуточных частиц. Роль поверхности реакторов в горении при атмосферном давлении было общепринятым сводить только к теплоотводу. В работах [8, 9], однако, было показано, что в силу больших энергий активации межмолекулярные без участия свободных атомов и радикалов обеспечить горение не могут. В этих исследованиях впервые было осуществлено ингибирование детонации и этим был установлен цепной характер реакции,

обеспечивающей протекание этого интенсивного режима горения. Зародившись в медленных реакциях исходных молекул, активные частицы в реакциях с молекулярными реагентами регенерируются и размножаются по цепным механизмам при любых давлениях и температурных режимах. В работе [10] смоделировано ингибирование детонации добавками пропилена.

С учетом цепного характера горения при атмосферном давлении в [11] было обращено внимание на то, что со стенками реакторов сталкиваются не только молекулярные компоненты, осуществляя теплоотвод, но также свободные атомы и радикалы—носители цепей (НЦ). Эти частицы, в отличие от валентно насыщенных молекул, частично адсорбируются, приводя, например к обрыву реакционных цепей. Это значит, что стенки реактора при любых давлениях осуществляют не только теплоотвод, но на них происходит также реакции активных частиц, влияющие на горение по законам, принципиально отличным от законов теплоотвода. Доступ атомов и радикалов к поверхности облегчен эстафетным характером диффузии этих регенерирующихся частиц [12] аналогично теплопередаче в пламени. Такой характер диффузии сокращает путь каждой из активных частиц и в соответствии



**Рис. 1.** Схема реактора: 1 – высоковольтный блок питания, 2 – осциллограф, 3 – фотодатчики, 4 – реактор, 5 – кран, 6 – вакуумметр, 7 – вакуумный насос, 8 – кран пробоотборника.

с законом Эйнштейна–Смолуховского ускоряет диффузию [13].

Для выявления и изучения роли гетерогенных реакций НЦ в распространении пламени и взрыве была использована известная зависимость эффективности адсорбции от химических свойств поверхности. Эксперименты подтвердили вывод о зависимости распространения пламени от химических свойств поверхности [11, 14]. В настоящей статье приводятся новые результаты по зависимости распространения пламени от свойств поверхности, новые закономерности горения, вызванные гетерогенными реакциями атомов и радикалов. Обсуждается механизм наблюдаемых закономерностей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Распространение пламени проходило при атмосферном давлении в горизонтальных трубчатых реакторах (рис. 1) разных диаметров из молибденового стекла и из нержавеющей стали. Поверхности реакторов в разных опытах споласкивались раствором борной кислоты, тонкой суспензией оксида магния или дистиллированной водой. Смесь 15% водорода с воздухом составляли в резервуаре за 24 ч до измерений.

Горение инициировали у закрытого конца трубы с помощью искры с энергией 3.6 Дж. Пробег пламени регистрировали по хемилюминесценции с помощью фотодатчиков (интервал длин волн чувствительности 300–600 нм), расположенных на равных расстояниях между собой вдоль реакторов. На реакторах из молибденового стекла (длина 2.2 м) и из нержавеющей стали (длина 5 м) расположены соответственно четыре и шесть датчиков. С целью устранения помех от посторонних источников света стеклянная трубка была обернута черной бумагой с прорезями для фотодатчиков. На металлической трубе для фотодатчиков сделаны

окошечки. Сигналы от датчиков передавались в четырехканальные осциллографы ТЕКТРОНИХ и обрабатывались на компьютере. В опытах с реактором длиной 6 м использовались два осциллографа со стыковкой сигналов четвертой секции, регистрируемой первым и вторым осциллографами. Хемилюминесценция регистрировалась на осциллограммах при прохождении пламени мимо каждого из окон. По этим осциллограммам строились  $x-t$ -диаграммы пробега пламени, которые являются аналогами кинетических кривых. После каждого опыта реактор откачивался.

Кинетику расходования кислорода при горении водорода в области первого предела самовоспламенения изучали на статической вакуумной установке с высокочувствительными датчиками давления температуры и фотоумножителем ФЭУ 39 в интервале длин волн 300–600 нм [15].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены  $x-t$ -диаграммы пламени смеси в двух опытах в реакторе из молибденового стекла, промытой борной кислотой (кривые 1, 2) и в трех опытах в реакторе промытом тонкой суспензией MgO (кривые 3–5). Все результаты показывают сильную зависимость характеристик распространения пламени от химических свойств поверхности, и значит – определяющую роль гетерогенных реакций свободных атомов и радикалов в горении. Зависимость проявляется прежде всего от химического состава поверхности. Видно, что над борной кислотой пламя почти с самого начала распространяется с ускорением. Его скорость больше, чем в первых опытах над MgO.

При повторении опытов с одной и той же смесью характеристики горения изменяются. Из кривых 3, 4 и 5 (рис. 2) видно, что характер зависимости  $x-t$  в следующих друг за другом опытах изменяется: замедляющееся пламя становится ускоряющимся.

При длительном контакте с пламенем свойства поверхности в основном стабилизируются. Таким образом,  $x-t$ -диаграммы показывают не только зависимость скорости пламени от начального состава поверхности, но также изменение химических свойств поверхности под влиянием пламени.

Влияние изменяющихся свойств поверхности на распространение пламени отражают также осциллограммы хемилюминесценции. На рис. 3 каждая из четырех осциллограмм относится к горению в одной из следующих друг за другом секций реактора. Видно, что в двух последовательных опытах осциллограммы в одной и той же секции реактора разные. Во втором опыте расстояния между пиками меньше. Меньше также толщины пиков. Это значит, что во втором опыте скорость пламени больше. Такое различие характера хемилюминесценции, а также  $x-t$ -диаграммы горения одной и той же смеси указывает на изменение свойств поверхности стекла после первого опыта.

Из более сильного влияния на горение свежего покрытия оксида магния, известного своей высокой активностью к гетерогенной рекомбинации следует, что основной гетерогенной реакцией, не учтенной ранее в учении о горении, является гетерогенная рекомбинация активных промежуточных частиц, приводящая к обрыву реакционных цепей.

Во всех повторных опытах характер пульсаций горения разный, т.е. изменяются свойства стенок.

Из сравнения осциллограмм рис. 3а с осциллограммами рис. 4 видно, что под воздействием пламени свойства поверхности MgO изменяются сильнее.

Ниже описывается роль гетерогенных реакций активных частиц в горении в реакторе из нержавеющей стали.

Известно, что высокой рекомбинирующей активностью обладают оксиды также других металлов, в том числе оксид хрома, покрывающий поверхность нержавеющей стали (марка хром 17). Было изучено распространение пламени смеси 65% H<sub>2</sub> с воздухом в цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 5 см и длиной 5 м. Известно, что в силу большого коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов на нержавеющей стали скорость гетерогенного обрыва цепей лимитируется скоростью диффузии к поверхности. Кроме того, нержавеющая сталь известна стойкостью к химическому воздействию. Тем не менее, как это видно из рис. 5, пассивирование поверхности борной кислотой ускоряет на

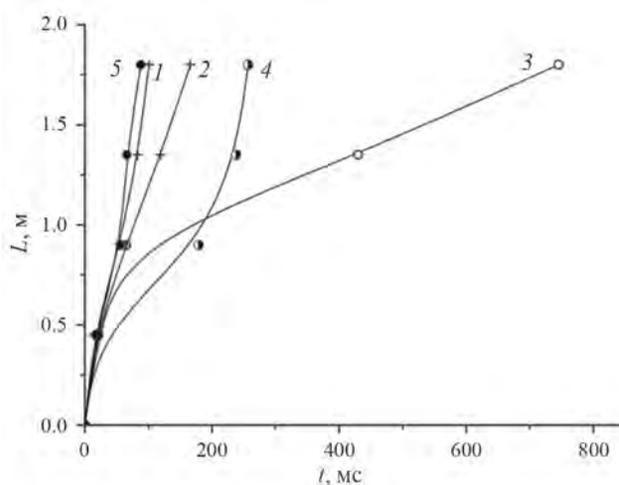


Рис. 2. Зависимости  $x-t$ -диаграмм пробега пламени от покрытия поверхности, промытой: 1, 2 – борной кислотой; 3–5 – оксидом магния.

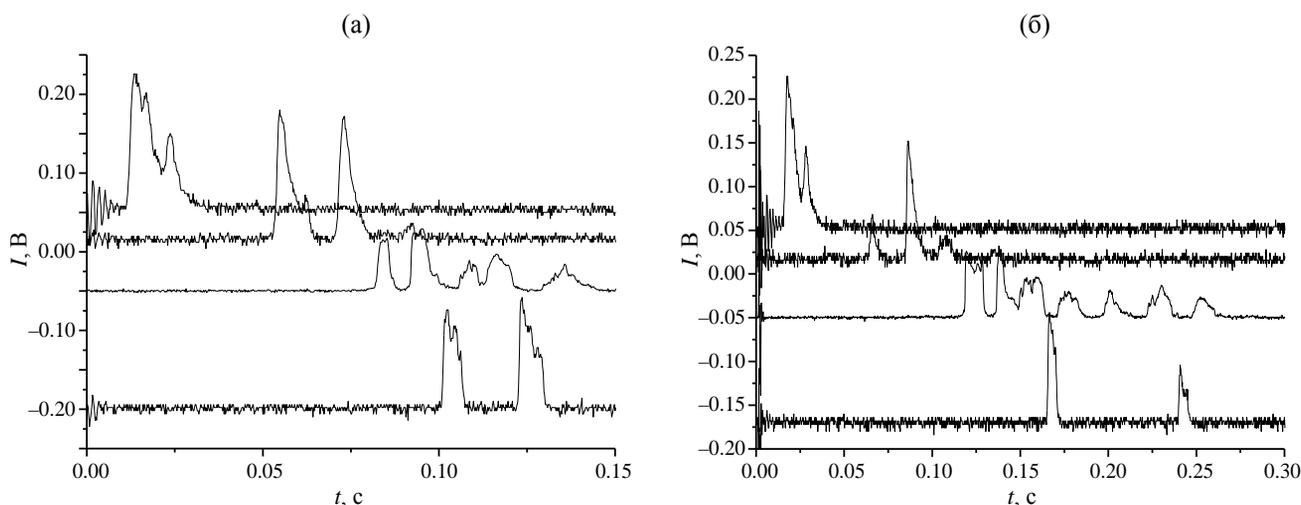


Рис. 3. Осциллограммы хемилюминесценции в опыте 1 (а) и 2 (б) в реакторе, промытом H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

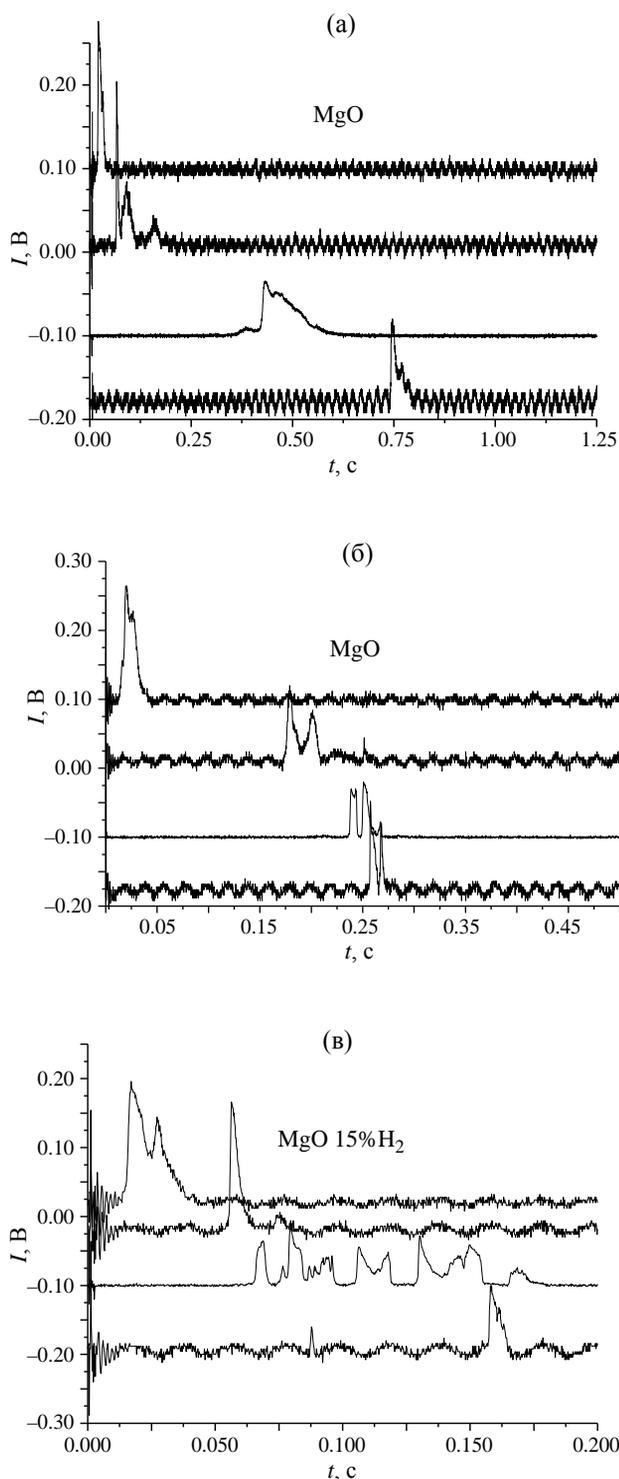


Рис. 4. Осциллограммы хемилуминесценции пламени над MgO: опыт 1 (а), 2 (б), 3 (в).

30% горение в секциях реактора 2 и 3. При обработке поверхности борной кислотой более высокой концентрации влияние усиливается. Из рис. 6 видно более сильное ускорение пламени в начальном

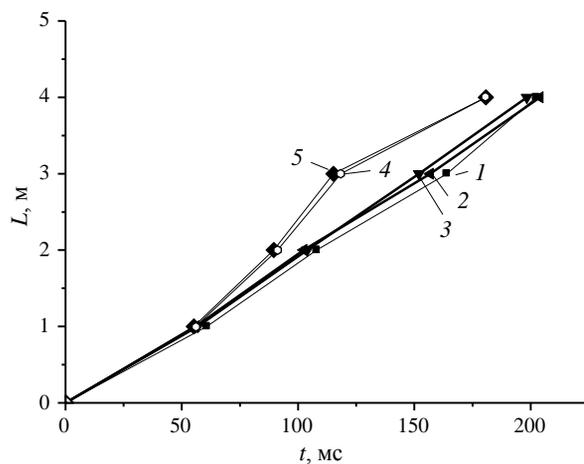


Рис. 5. Влияние обработки поверхности борной кислотой на  $x-t$ -диаграмму пламени в реакторе из нержавеющей стали. Кривые (1–3) – до обработки, (4, 5) – после обработки поверхности реактора борной кислотой.

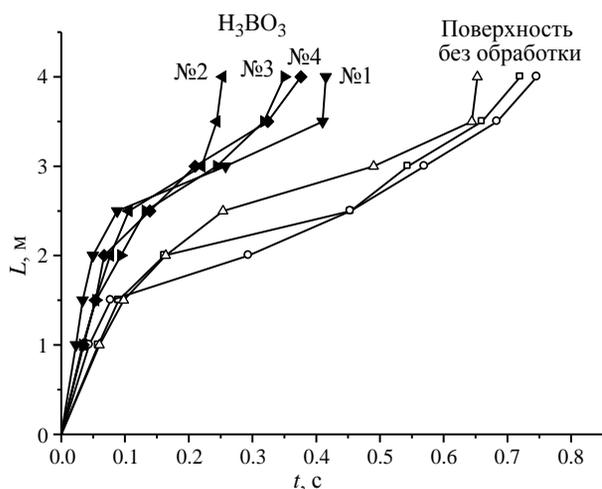


Рис. 6. Влияние обработки поверхности нержавеющей стали концентрированным раствором борной кислоты на распространение пламени. Черные и светлые точки – соответственно до и после обработки поверхности борной кислотой. Номера кривых показывают последовательность опытов.

участке реактора, сокращение времени перехода в режим резкого самоускорения. Более резким является самоускорение в последней секции. Очевидно, что все эти последствия обработки борной кислотой вызваны не изменением скорости теплоотвода, а уменьшением скорости гетерогенного обрыва реакционных цепей.

Влияние обработки борной кислотой на горение над нержавеющей сталью показывает осциллограммы на рис. 7 и 8.

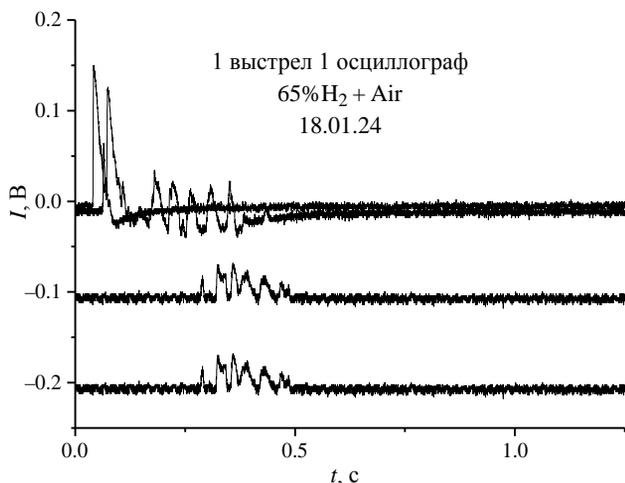


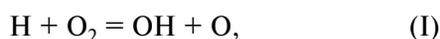
Рис. 7. Осциллограммы пламени в первых четырех секциях реактора до обработки поверхности.

$x-t$ -Диаграммам на рис. 5 и 6 соответствуют осциллограммы на рис. 7 и 8, которые в хорошем согласии с  $x-t$ -диаграммами на рис. 6 показывают, что обработка поверхности борной кислотой интенсифицирует горение так же, как и в реакторе из молибденового стекла.

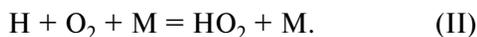
Обработка поверхности борной кислотой способствует переходу горения во взрыв (рис. 8).

Механизм гетерогенных реакций, определяющих закономерности горения

Поскольку при горении Н с  $O_2$  разветвление цепей происходит в реакции атомарного водорода:



то в обрыве цепей, конкурирующем с этой реакцией и определяющем критическое условие воспламенения, тоже участвует атомарный водород. При атмосферном давлении это реакция:



При давлениях выше верхнего предела воспламенения реакция (II) превалирует над реакцией разветвления и горение становится невозможным. Из константы скорости реакции (II), равной  $1.2 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ молек}^{-2} \text{ с}^{-1}$  при 810 К [16], и величины константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов Н (лимитированной диффузией) следует, что в этих условиях обрыв цепей по реакции (II) быстрее адсорбции атомов Н:



При этой и более низких температурах реакция  $HO_2$  с  $H_2$  крайне медленна в силу энергии

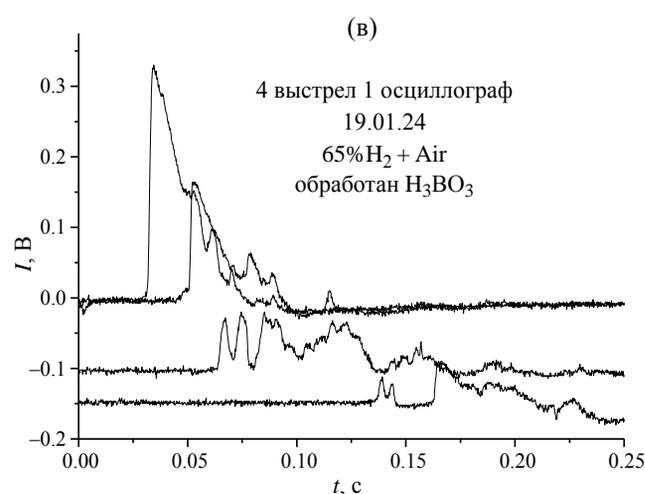
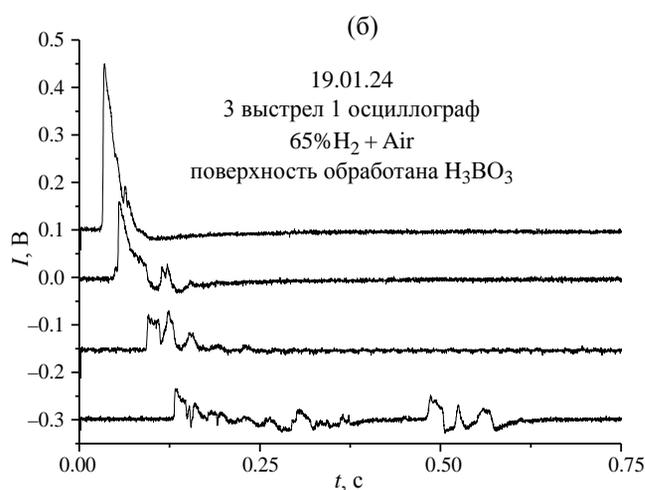
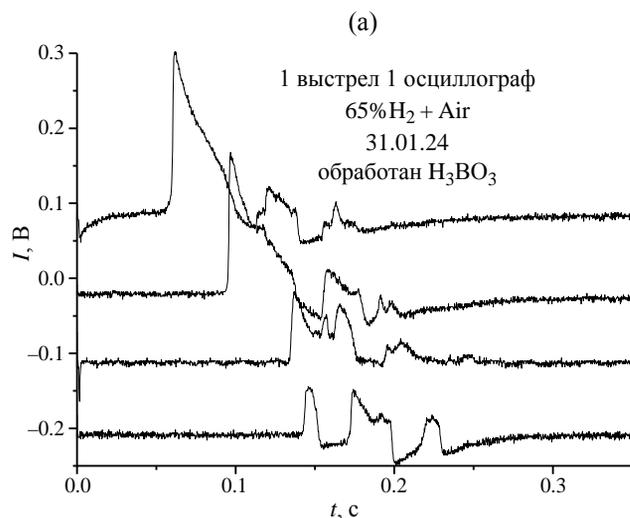


Рис. 8. Осциллограммы пламени в первых четырех секциях реактора после обработки поверхности. Первые четыре секции — это 2.5 м трубы реактора. После первого выстрела фронт пламени достигает 4-го датчика за 147 мс, после третьего выстрела — за 134 мс и после четвертого выстрела — за 139 мс.

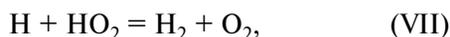
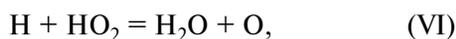
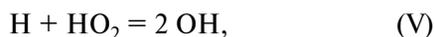
активации, равной 26 ккал/моль [16]. В отсутствие горения концентрации активных частиц крайне низки. Радикалы  $\text{HO}_2$ , образующиеся в реакции (II) адсорбируются:



и затем распадаются на  $\text{O}_2$ , воду, адсорбированный атом Н и частично десорбируются.

В режиме горения диффузия атомов Н имеет эстафетный характер [12] и, соответственно эти атомы достигают поверхности значительно быстрее.

Показателем того, что не все достигшие поверхности радикалы  $\text{HO}_2$  приводят к обрыву цепей, является протекание реакций атомов Н с этими адсорбированными радикалами. В газовой фазе радикалы  $\text{HO}_2$  способны вступать в реакции с активными частицами:



характеризующиеся большими константами скорости [16]. К переходу  $\text{HO}_2$  в газовую фазу приводит также зарегистрированная экспериментально реакция  $\text{O}_2$  с адсорбированными атомами Н [17, 18]:



Эта реакция конкурирует с рекомбинацией, протекающей с участием адсорбированных атомов  $\text{H}_s$ :



Доли адсорбированных атомов  $\text{H}_s$  и радикалов  $\text{HO}_2$ , реакции которых приводят в итоге к образованию радикалов  $\text{OH}$ , атомов  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ , зависят от химических свойств поверхности. Этим и определяется описанная выше зависимость скорости пламени от химических свойств поверхности.

Условие воспламенения, как известно, обеспечивается превышением скорости разветвления цепей над скоростью обрыва [19]. Из описанных выше закономерностей следует, что этому условию соответствует следующее выражение:

$$2k_1[\text{O}_2] \geq k_2[\text{M}][\text{O}_2] \frac{k_4 + k_7[\text{H}]}{k_4 + (k_5 + k_6 + k_7)[\text{H}]} + k_{10}, \quad (1)$$

где  $[\text{O}_2]$  и  $[\text{M}]$  – концентрация  $\text{O}_2$  и всей смеси, индексы констант соответствуют номерам реакций.

Знак равенства в уравнении (1) относится к критическому условию воспламенения. Соотношение величин констант скорости всех конкурирующих реакций с участием гетерогенных реакций определяется химическими свойствами поверхности. Дробь представляет собой долю радикалов  $\text{HO}_2$ , приводящих к обрыву цепей. Величина  $k_9$  в выражении (1) показывает удельную скорость реакций (III), приводящих к обрыву цепей (IX):

$$k_{10} = k_3 \frac{k_9}{k_8[\text{O}_2] + k_9}. \quad (2)$$

Таким образом, участие адсорбированных радикалов  $\text{HO}_2$  в развитии реакционных цепей во многом определяет закономерности горения.

#### *Гетерогенное развитие реакционных цепей*

Ниже приводятся результаты, показывающие важную роль адсорбированных активных частиц – атомов водорода, осуществляющих развитие цепей. Влияние этой реакции проявляется в том, что возгорание, начавшееся при концентрации исходного реагента, например  $\text{O}_2$ , превышающей нижний предел воспламенения лишь на 1%, не прекращается после расходования этого количества [17] вопреки известному условию цепного горения [19]. Горение, начавшееся при превышении начального давления над первым пределом воспламенения лишь на 1% и протекающее без саморазогрева, прекращается лишь после выгорания десятков процентов  $\text{O}_2$ . В ходе горения концентрация  $\text{O}_2$  становится значительно ниже, чем нижний предел воспламенения, измеренный в том же эксперименте. Особенность явления также в том, что после прекращения горения остается не прореагировавшей около половины  $\text{O}_2$  даже если начальная концентрация  $\text{O}_2$  превышает первый предел не на 1%, а например, на 20–30%. “Аномально” большой оказывается также скорость реакции горения.

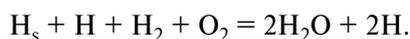
Было установлено, что эти “аномальные” закономерности вызваны неизвестным ранее участием адсорбированных атомов водорода в развитии реакционных цепей. Все стадии этого процесса в области полуострова воспламенения подтверждены экспериментами. Адсорбция атомарного водорода на поверхностях кварца и оксида магния регистрировалась по падению давления водорода в замкнутом реакторе, через который была протянута платиновая проволока, накаливаемая электрическим током. Реактор нагревался в разных опытах до 720–760К [17, 18]. Падение давления при включении накала проволоки вызвано образованием атомов  $\text{H}$  из  $\text{H}_2$  на проволоке с последующей адсорбцией на стенках реактора. Адсорбция атомов  $\text{H}$  на окиси магния протекает

интенсивнее, чем на кварце в хорошем согласии с большей адсорбционной способностью MgO. Откачка удаляет адсорбированный водород лишь частично, что указывает на разную прочность связи атомов с разными участками поверхности. При напуске новой порции H<sub>2</sub> падение давления повторяется но при том же токе накала менее интенсивно и в меньшем количестве.

Адсорбированный атом интенсивно H реагирует с O<sub>2</sub> из газовой фазы [17, 18, 20].

Радикал HO<sub>2</sub> после десорбции в быстрой реакции с атомом H из пламени образует два активных носителя цепей: два радикала OH. Таким образом, адсорбированный атом H с атомарным водородом из газовой фазы образует два активных носителя цепей (рис. 9) и этим участвует в развитии цепной реакции.

Реакция (VIII) адсорбированных атомов H с O<sub>2</sub> из газовой фазы была зарегистрирована по интенсивному падению давления при напуске кислорода в замкнутый реактор с адсорбированными атомами водорода. Поскольку атом H находится на поверхности, то в этой реакции не требуется участия третьей частицы для отвода избытка энергии от образованной HO<sub>2</sub>. В отсутствии горения эти радикалы адсорбируются на стенках с дальнейшим образованием H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>. Вода в основном хемосорбируется. В условиях же горения водорода радикалы HO<sub>2</sub> вступают в быстрые газофазные реакции (V)–(VII), и таким образом протекает развитие реакционных цепей с участием адсорбированных атомов H<sub>s</sub>. Итогом гетерогенного развития цепей является реакция:



#### Идентификация радикалов HO<sub>2</sub> в пламени

Гетерогенное образование радикалов HO<sub>2</sub>, постулированное в [21], было впервые зарегистрировано с использованием спектроскопии лазерного магнитного резонанса (ЛМР) [22] в условиях полуострова воспламенения при давлении 1730 Па (13 Торр). Скорость реакции горения под вторым пределом, определяемая скоростью разветвления цепей с участием атомов H, намного больше скорости тримолекулярной реакции (II). Скорость достижения атомами H поверхности диффузией, тем более ускоренной ее эстафетным механизмом, тоже намного больше скорости тримолекулярной реакции (II) образования HO<sub>2</sub>. Таким образом, зарегистрированные радикалы HO<sub>2</sub> образованы в гетерогенной реакции (VIII).

В этом пламени методом лазерного магнитного резонанса, комбинированного с электронным парамагнитным резонансом (ЭПР), были зарегистрированы также атомы H, O и радикалы OH. Было

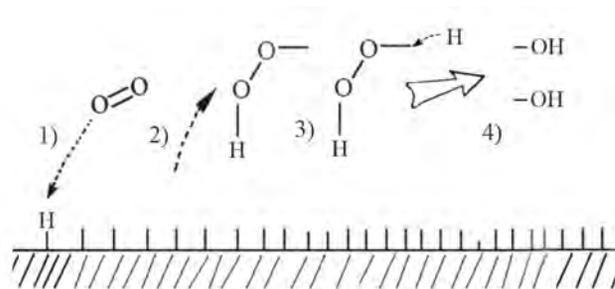


Рис. 9. Схема участия адсорбированных атомов в регенерации носителей цепей. Обозначения: см. текст.

также показано образование HO<sub>2</sub> при введении пропана в горючую смесь и этим подтверждено участие этого радикала в горении C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Протекание реакций гетерогенного образования HO<sub>2</sub> – стадий (IV) и (V), последующих за (VIII) в условиях горения H<sub>2</sub>, показывает также результаты, полученные с использованием ИК-спектроскопии, метода изотопов [23]. В этом эксперименте вакуумная установка комбинировалась с многоканальным спектральным анализатором OSA-500 с областью спектральной чувствительности 200–900 нм и разрешающей способностью оптической системы 0.4 нм на канал. Кварцевый реактор со съемными кварцевыми окнами нагревался в электрической печи с терморегулятором. Излучение пламени фокусировали через коллиматор (флюорит) на входной щели оптического прибора. В память компьютера OSA-500 записывали требуемое число накоплений спектра. Система обеспечивала такое число накоплений сигнала, при котором отношение интенсивностей сигнал/шум превышало 25. Использовали водород и дейтерий марки “х.ч.”. Атомы H получали индуктивным разрядом в смеси 3% H<sub>2</sub> с аргоном. Давление и температуру варьировали в интервалах 0.66–10 кПа, 700–900 К. Измеряли также нижний предел воспламенения.

После адсорбции атомов H реактор откачивался форвакуумным и паромасляным насосами и напускалась смесь дейтерия с кислородом, в ходе самовоспламенения которой записывали спектр излучения. При этом каждый раз регистрировались спектры излучения молекул воды и пероксида водорода содержащих легкий изотоп водорода. Спектры соединений с легким водородом регистрируются только при предварительной адсорбции атомов H. Таким образом, адсорбированный атомарный водород реагирует с O<sub>2</sub> из газовой фазы с образованием в пламени дейтерия газофазных продуктов, содержащих адсорбированный легкий изотоп водорода. Тем самым было показано, что адсорбированные атомы H переходят в газофазные продукты горения.

*Количественная проверка теории  
гетерогенного развития цепей*

Участие адсорбированных атомов Н в цепном горении было выявлено и количественно изучено также с использованием отмеченной выше фундаментальной особенности цепного горения [24] – протекания прогрессирующего самоускорения, т.е. горения только в условиях превышения скорости разветвления цепей над скоростью обрыва. У первого предела воспламенения это условие выражается следующим известным соотношением [19]:

$$2k_1[\text{O}_2] > k_{10}^{\text{np}} = k_3, \quad (3)$$

где  $k_1$  и константа скорости разветвления цепей,  $k_3$  – константа скорости реакции обрыва в момент начала воспламенения, пока адсорбированные атомы Н не вступили в реакцию с  $\text{O}_2$ ,  $[\text{O}_2]$  – концентрация кислорода.

Условие (3) определяет концентрацию  $\text{O}_2$  на первом пределе самовоспламенения, на котором скорости реакций разветвления (I) и гетерогенного обрыва



равны:

$$2k_2[\text{O}_2]_1 = k_{10}^{\text{np}}. \quad (4)$$

По существу,  $k_{10}^{\text{np}}$  – константа скорости хемосорбции атомов Н, закончившейся обрывом цепей. Если протекают только реакции (I) и (X), и нет саморазогрева, то ниже предельной концентрации  $[\text{O}_2]_1$  горение невозможно и скорость реакции горения равна нулю. Это значит, что если начальная концентрация  $\text{O}_2$  превышает предельное значение, например на 1%, то после израсходования этого процента  $\text{O}_2$  горение должно прекратиться. Если же часть атомов сорбированных атомов  $\text{H}_s$  вступает в реакцию (VIII), и затем протекает реакция (IV), то это значит, что не все адсорбированные атомы  $\text{H}_s$  приводят к обрыву цепей. В начавшемся горении “константа” скорости гетерогенного обрыва цепей оказывается уменьшенной. В этом случае горение продолжится до тех пор, пока расходование  $\text{O}_2$  не приведет к нарушению соотношения (3). Таким образом, выгорание  $\text{O}_2$ , заметно большее 1%, служит показателем участия определенной доли адсорбированных атомов Н в реакции (VIII), за которой следуют реакция (IV) образования радикалов  $\text{OH}$  или реакция (V) образования  $\text{O}$ .

Для выявления таких реакций и определения их количественных характеристик была изучена зависимость конечного расходования  $\text{O}_2$  от превышения начальной концентрации смеси над величиной первого предела, измеренной в тех же условиях, т.е.

от величины  $[\text{O}_2]_0/[\text{O}_2]_1$ . Результаты этих измерений сопоставляются с расчетом конечной степени превращения при учете гетерогенного развития цепей.

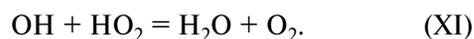
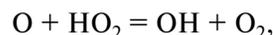
Зависимость измеренного конечного расходования  $\text{O}_2$  сопоставляли также с известной из теории [19] зависимостью:

$$\eta_\infty^0 = -(P_1/P_0)\ln(1 - \eta_\infty^0), \quad (5)$$

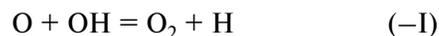
$$\eta_\infty^0 = \frac{[\text{O}_2]_0 [\text{O}_2]_\infty}{[\text{O}_2]_0}$$

Согласно стехиометрии окисления  $\text{H}_2$ , падение концентрации  $\text{O}_2$  равно падению концентрации смеси. Очевидно, что на пределе воспламенения отношение  $[\text{O}_2]_0/[\text{O}_2]_1$  равно  $[\text{M}]_0/[\text{M}]_1$  или  $P_1/P_0$ . Верхний индекс при  $\eta_\infty^0$  указывает на то, что реакция (VIII) и реакции  $\text{HO}_2$  с атомами Н в уравнении (4) не учитывались. Формула (5) получена с учетом только реакции разветвления (I) и гетерогенного обрыва (3).

Для расчета же расходования  $\text{O}_2$  в гетерогенном развитии цепей наряду с реакциями (II)–(V), (VII) были также учтены реакции (IX), (X):



так же, как и реакции квадратичного обрыва цепей:



Обозначив через  $\beta$  долю адсорбированных атомов Н, вступивших в реакцию (VII), можно выразить их долю, приводящую к регенерации активных частиц, следующим выражением, в котором дробь – это доля радикалов  $\text{HO}_2$ , приводящая к образованию радикалов:

$$\beta \frac{(k_4 + k_5)[\text{H}]}{(k_4 + k_5 + k_6)[\text{H}] + k_9[\text{O}] + k_{11}[\text{OH}]}$$

Соответственно, константа скорости гетерогенного обрыва в начинающемся горении равна:

$$k_{10}^{\text{rop}} = k_{10}^{\text{np}} \left\{ 1 - \beta \frac{(k_4 + k_5)[\text{H}]}{(k_3 + k_4 + k_5)[\text{H}] + k_9[\text{O}] + k_{11}[\text{OH}]} \right\}. \quad (6)$$

Вне области горения и на самом пределе, где атомов Н,  $\text{O}$  и  $\text{OH}$  практически нет, величина в фигурной скобке равна 1 и величина  $k_{10}^{\text{rop}}$  равна  $k_{10}$ , т.е. адсорбция атомов Н равносильна обрыву цепей. В начавшемся же горении концентрации

атомов Н, О и ОН резко возрастают, также резко возрастает дробь в выражении (5), величина  $k_{10}^{пл}$  становится меньше  $k_{10}$ . Верхний индекс  $k_8^{пл}$  указывает на наличие пламени, где концентрации активных частиц велики.

Таким образом, при протекании реакций (VII), (IV) и (V) даже без саморазогрева в начавшемся горении расходование  $O_2$  должно быть больше, чем это соответствует превышению начального давления над измеренным нижним пределом самовоспламенения. В режиме горения в уравнении (4) вместо  $k_{10}$  стоит коэффициент  $k_{10}^{гop}$ , определяемый уравнением (6). Соответственно,  $P_1$  в уравнении (4) уменьшена на величину

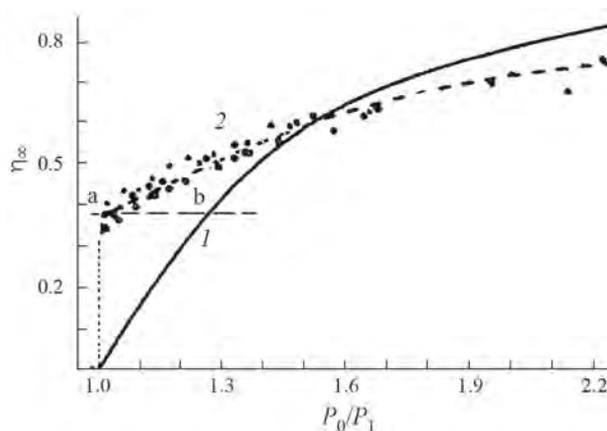
$$\delta = \beta \frac{(k_4 + k_5)[H]}{(k_4 + k_5 + k_6)[H] + k_9[O] + k_{11}[OH]}, \quad (7)$$

равную разности абсциссы верхнего излома экспериментальной кривой на рис. 10 и абсциссы той точки на кривой 1, ордината которой равна  $\eta_\infty$  в конце ее скачкообразного роста на рис. 10. Ниже проверяется согласие измеренных величин  $\eta_\infty$  с рассчитанными на основе выявленного механизма “аномалий”. На рис. 10 представлены зависимости  $\eta_\infty$  от  $P_1/P_0$ , рассчитанные по уравнению (5), не учитывающему гетерогенное развитие цепей. На этом же рисунке приведены измеренные конечные величины  $\eta_\infty$  при различных превышениях начального давления над первым пределом в различных сериях опытов на установках с металлическими вентилями и ртутным диффузионным насосом, а также масляным диффузионным насосом на обычной высоковакуумной установке с разного типа высоковакуумных смазок. Величине  $\eta_\infty$  рассчитанной по уравнению (6), в которой  $P_1$  уменьшен на величину  $\delta$ , определяемую по разности абсцисс точек а и b на рис. 10, соответствует пунктирная кривая 2. Ординаты точек а и b равны конечной степени превращения  $\eta_\infty$ , соответствующей первому излому расчетной кривой 2, полученной с учетом реакций (IV–VII, X, X) и (–I). При учете также гетерогенной рекомбинации атомов о и радикалов ОН пунктирная кривая проходит еще несколько ниже, согласие с экспериментом оказывается еще лучше.

Величина  $\delta$ , равная 0.29 (рис. 10), и известные величины констант скорости  $k_4$ ,  $k_5$  и  $k_6$  [15], позволяют определить приближенную величину  $\beta$ , превышающую 0.6. Согласие рассчитанных и измеренных величин конечной степени превращения подтверждает правильность приведенного механизма реакции с гетерогенным развитием цепей.

*Другие проявления роли гетерогенного развития цепей в горении*

Без учета гетерогенного развития цепей расчетные величины периодов индукции превышают



**Рис. 10.** Зависимость  $\eta_\infty$  гремучей смеси от  $P_0/P_1$  при 743 К в кварцевом реакторе,  $P_1 = 12.6$  Па. По-разному обозначенные точки – результаты измерений при различной системе откачки (см. текст): 1 – расчет по формуле (4), не учитывающей гетерогенное развитие цепей; 2 – расчет с учетом реакций (IV)–(VII), (IX), (X) и (–I).

измеренные значения на десятки процентов. При учете же этих гетерогенных реакций расхождение устраняется [24]. Гетерогенное развитие цепей проявляется также в “аномально” больших скоростях реакции горения. Таким образом, теория гетерогенного развития цепей подтверждается регистрацией выхода адсорбированного атомарного водорода в газовую фазу в виде соединений с  $O_2$ , радикала  $HO_2$ , близкими значениями измеренных и рассчитанных величин  $\eta_\infty$ , а также скачкообразным характером зависимости  $\eta_\infty$  от отношения  $P_1/P_0$  в соответствии с уравнениями (5), (6).

В работе [25] обнаружено промотирование горения метана атомами водорода, адсорбированными на угольной пыли. Воздействие проявляется в инициировании горения и в снижении нижнего предела распространения пламени.

Приведенные выше результаты, показывающие определяющую роль гетерогенных реакций в горении газов, влияние пламени на свойства поверхности, вместе с тем указывают на проблематичность получения достоверных сведений при моделировании процессов горения.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Авторы выражают благодарность Е.В. Терской за помощь в работе.

**ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту. Код научной темы FFSZ-2022-0012, номер по НИОКТР № 122032800153-5.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968. 604 с.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
3. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
4. Williams F.A. Combustion Theory. Princeton University. 1985. 680 p.
5. Low S.K. Combustion Physics. Princeton Cambridge University Press. 2006. 722 p.
6. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. 1980. М.: Наука, 478 с.
7. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 1164.
8. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 512.
9. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 12. С. 1122.
10. Смирнов Н.Н., Никитин В.Ф., Михальченко Е.В., Стамов Л.И. // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 5. С. 561.
11. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 622.
12. Азатян В.В., Пилюян А.А., Баймуратова Г.Р., Масалова В.В. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 2. С. 190.
13. Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М. Общий курс физики. Механика и молекулярная физика. М.: Наука, 2011. 384 с.
14. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Сон Э.Е., Абрамов С.К. // Теплофизика высоких температур. 2023. Т. 61. № 1. С. 1.
15. Азатян В.В. // Докл. РАН. 2020. Т. 495. С. 59.
16. Vaulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al. // J. of Phys. and Chem. Reference Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
17. Азатян В.В. Новые закономерности разветвленно-цепных процессов. Дис. ... д-ра хим. наук. 1978. М.: ИХФ АН СССР.
18. Азатян В.В., Кислюк М.У., Крылов О.В., Шавард А.А. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 3. С. 583.
19. Семенов Н.Н. Избранные произведения. Т. 3. М.: Наука, 2004.
20. Шавард А.А. Роль гомогенных и гетерогенных нелинейных реакций в горении водорода. Дис. ... канд. хим. наук. 1981. М.: ИХФ РАН.
21. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 17.
22. Азатян В.В., Гаганидзе К.Н., Колесников С.А., Ожерельев Б.В. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 244.
23. Азатян В.В., Рубцов Н.М., Черныш В.И., Цветков Г.И. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 333.
24. Азатян В.В., Вагнер Г.Г. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 39. № 2. С. 165.
25. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К. // Журн. физ. химии. 2024. Т. 98. № 3.

## THE DETERMINING ROLE OF HETEROGENEOUS REACTIONS OF ATOMS AND RADICALS IN FLAME PROPAGATION

V. V. Azatyan<sup>a, \*</sup>, V. M. Prokopenko<sup>b, \*\*</sup>, N. N. Smirnov<sup>a</sup>, and S. K. Abramov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institute for System Development, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>b</sup>A. G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

\*e-mail: vylenazatyan@yandex.ru

\*\*e-mail: vprok48@mail.ru

**Abstract.** The dependence of flame propagation characteristics on heterogeneous reactions of atoms and radicals at atmospheric pressure is established. It is noted that along with participation in the breakage of reaction chains, adsorbed hydrogen atoms carry out heterogeneous development of chains as they react with O<sub>2</sub> to form HO<sub>2</sub> radicals registered by the laser magnetic resonance method. In the flame, HO<sub>2</sub> radicals with H atoms form OH radicals, and thus heterogeneous development of chains takes place. The flame changes the chemical properties of the surface. It is concluded that the identified mechanism and equations derived from it quantitatively describe the observed patterns.

**Keywords:** flame, heterogeneous reactions of chain development, combustion, atoms, radicals