

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.338–346 (2023)

УДК 541; 539.192

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-338

## ВОЗМОЖНОСТЬ ТОЧЕЧНОГО ВЗРЫВА ВСЛЕДСТВИЕ ПРИСУТСТВИЯ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПАРОВ РТУТИ В РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЕ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ПРОПАНА

Г.Н. САРГСЯН\*, М.А. ЭВИНЯН, П.С. ГУКАСЯН, Г.П. САРКИСЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении, Ереван. Армения

\*e-mail: garnik@ichph.sci.am

(Поступила в редакцию 28 ноября 2022 г.)

Исследовано воздействие внешних факторов на процесс низкотемпературного окисления пропана при наличии вакуумного ультрафиолетового (УФ) излучения ( $\lambda = 100\text{--}200\text{ nm}$ ) и паров ртути. Моделирование процесса низкотемпературного окисления пропана с учетом вышеуказанных внешних факторов проведено в рамках математической теории точечного взрыва в газах, что позволило рассмотреть возможности образования ударных фронтов. Для численных расчетов использовалась компьютерная расчетная программа PTS Mathcad Prime 3.1. Полученные результаты показывают возможность образования ударных фронтов вследствие инициирования процесса при воздействии на реакционную среду вакуумным УФ излучением и паров ртути, при цилиндрической симметрии реакционного сосуда. Отражение теплового излучения реакционной среды и активных частиц атомами (парами) ртути в силу их нейтральности и фокусировка теплового излучения в центр реактора вследствие симметрии реакционного сосуда позволяют применить теорию теплового развития цепного процесса и определить значения параметров условиям точечного взрыва. Это явление объясняется как рождение фронта пламени при инициации в центре реакционного сосуда, а пары ртути отражают тепловое излучение фронта реакции к центру сосуда. При количестве энергии, достаточной для точечного взрыва, рождается ударный фронт.

### 1. Введение

Одним из интересных явлений в природе является взаимодействие солнечного излучения ультрафиолетового (УФ) диапазона с веществом [1–5]. В частности, обладая достаточной энергией для разрушения молекул кислорода, кванты вакуумного УФ излучения способствуют образованию озонового слоя атмосферы [4]. Вакуумное УФ излучение может оказывать сильное влияние на многие процессы при организации процессов горения, а также на живые организмы. В литературе известны работы, в которых исследуются разнообразные явления, обусловленные действием УФ излучения на процессы с участием атомов и моле-

кул [4]. Известно, что энергия солнечного излучения, которая достигает поверхности Земли, в УФ области составляет примерно  $1.83 \times 10^{16}$  эВ/см<sup>2</sup>с (см., например, [6]), из которого атомы ртути могут резонансно поглощать фотоны с длиной волны  $\lambda = 1849$  Å, что составляет  $\approx 6 \times 10^{12}$  фотонов/см<sup>2</sup>с. Известно также, что при комнатной температуре концентрация паров ртути в сосудах, содержащих жидкую ртуть может достигать порядка  $10^{11}$  частиц /см<sup>3</sup> [6]. Эти пары могут как отражать излучение извне, так и отражать тепловое излучение реакционной смеси внутрь, что в определенных условиях может привести к изолированию системы с точки зрения обмена энергии.

В настоящей работе была поставлена задача численно моделировать воздействие УФ излучения на процессы как инициирования, так и развития низкотемпературного окисления пропана при наличии паров ртути в реакционной зоне. Моделируется замкнутая система пропан–воздух вблизи поверхности ртути в стеклянном сосуде с цилиндрической симметрией, который залит ртутью и служит как измеритель давления (выполняет роль реометра). Рассматривается система пропан–кислород при давлении 170 торр и комнатной температуре в присутствие УФ излучения.

## 2. Теоретически часть. Условия для точечного взрыва в газах

В работе путём применения возможностей компьютерного моделирования рассматривается вопрос воздействия возбуждённых паров ртути на рождение ударных фронтов в системе пропан–кислород, если на систему воздействует УФ излучение при наличии паров ртути в реакционной зоне.

Рассмотрим процесс в реакционной зоне с точки зрения математической теории точечного взрыва, пользуясь безразмерными переменными, как это представлено в работе [7], и рассчитаем величину мгновенно выделяющейся энергии в определенной точке реактора, которая может привести к формированию ударного фронта превращения в системе.

В безразмерных переменных энергия системы описывается формулой [7]:

$$E = \frac{1}{\gamma-1} P + \frac{1}{2} R U^2 = E_{int} + E_{kin}, \quad (1)$$

где  $U = 2/((\gamma+1)k)$ ;  $k = (\mu+3)/2$ ;  $\mu = 0, 1, 2$ ,  $\gamma$  – отношение теплоемкостей газовой смеси;  $E_{int} = P/(\gamma-1)$  – внутренняя энергия газа;  $E_{kin} = R U^2 / 2$  – кинетическая энергия потока.

При определённых начальных условиях, когда координата, описывающая движение ударной волны на фронте, равняется единице [7], величины параметров  $R$  и  $P$  можно рассчитать с помощью выражений:

$$R = \left[ 4a^3 \frac{(\gamma-1)^{\gamma-1}}{(\gamma+1)^{\gamma+1}} \right]^{1/(2-\gamma)} \left[ \frac{\gamma U - a}{(a-U)^2 U^2} \right]^{1/(2-\gamma)}, \quad (2)$$

$$P = \frac{\gamma-1}{2} R U^2 \frac{a-U}{\gamma U - a}, \quad (3)$$

где  $a = 1/k$ .

В табл.1. представлены значения вышеуказанных характерных параметров

Табл.1. Значения характерных параметров, при которых в газовых системах могут рождаться ударные фронты разной симметрии

$\mu^*$	$a$	$\gamma$	$R$	$P$	$U$	$E, \text{ дж}$
0	0.67	1.43	5.3	0.355	0.55	1.6
1	0.5	1.43	5.16	0.194	0.41	0.88
2	0.4	1.43	6	0.137	0.33	0.4637

\*  $\mu = 0$  – случай плоской симметрии фронта;  $\mu = 1$  – случай цилиндрической симметрии фронта;  $\mu = 2$  – случай сферической симметрии фронта [7].

газовой системы, при которых произойдёт точечный взрыв. Эти значения получены из расчёта по формулам (1)–(3).

При рассмотрении задачи сформулированы следующие условия проведения процесса: 1) наличие паров ртути в реакционном сосуде; 2) наличие УФ излучения в реакционном сосуде и поглощение резонансной УФ частоты парами ртути; 3) симметрия реакционного сосуда (согласно представлениям Лапласа, в центральных частях наблюдается повышенная температура); 4) условие замкнутости реакционной среды по отношению к теплообмену с внешней средой.

Как известно [1], пары ртути могут играть роль: а) уплотнителя резонансной частоты поглощаемого ртутью вакуумного УФ излучения с длиной волны  $\lambda = 1849\text{\AA}$  и  $E = 6.71 \text{ эВ}$  в реакционной среде; б) отражателя, приводящего к фокусировке теплового излучения реакционной среды в центр симметричного реактора. Таким образом, получается изолированная реакционная среда с фокусировкой в центральной точке излучения реакционной среды, что, согласно известным литературным данным, в случае окисления углеводородов составляет 20% от всей выделяющейся энергии в ходе реакции [1]. Известно также, что примерно от 18% до 50% энергии, выделяющейся при протекании реакции сосредоточивается во внутренних степенях свободы реагентов [1, 8]. Затем подавляющая доля этой энергии излучается.

В замкнутой системе (механизм теплового воспламенения) в условиях цилиндрической или сферической симметрии эта энергия будет полностью фокусироваться в центральной части реактора вследствие отражения излучения парами ртути ( выполнение условия замкнутости реакционной среды по отношению к теплообмену с внешней средой [1]).

Как было отмечено выше, пары ртути являются интенсивными поглотителями УФ излучения с указанными выше характеристиками ( $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ ;  $E = 6.71 \text{ эВ}$ ) [1]. Вследствие этого, преимущественно одна резонансная частота УФ излучения проникает внутрь реактора, в то время как другие частоты излучения отражаются. При этом атомы ртути, непрерывно обмениваясь фотонами между собой в реакционном сосуде, как следствие способствуют повышению их плотности в этой зоне. В результате этого, при учёте симметрии реакционного сосуда, плотность фотонов в его центральной части с цилиндрической или сферической симметрией будет увеличиваться [1].

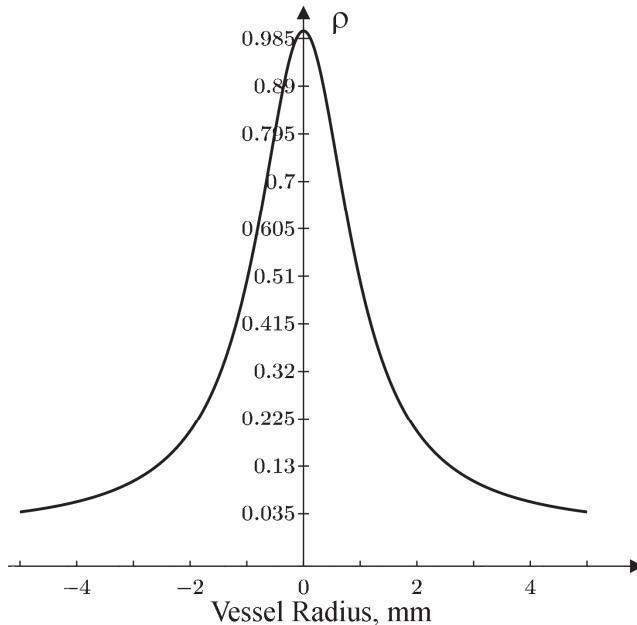


Рис.1. Качественная картина изменения плотности фотонов для сосуда цилиндрической симметрии, рассчитанная по программе PTS Mathcad Prime 3.1.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлена качественная картина распределения концентрации фотонов теплового излучения реакционной среды в случае цилиндрической симметрии реакционного сосуда в приближении излучающих поверхностей (чем меньше радиус, тем соответствующая ему поверхность меньше излучает и больше поглощает излучение снаружи). Качественная картина изменения плотности фотонов для сосуда цилиндрической симметрии рассчитана по программе PTS Mathcad Prime 3.1. В этом приближении плотность фотонов численно будет пропорциональна обратной величине квадрата радиуса. С учетом нормировки это можно представить в виде [9]:

$$\rho(x) \sim \frac{1}{x^2+1}, \quad (4)$$

где  $\rho(x)$  – относительная величина плотности фотонов,  $x$  – радиус сосуда.

Из рис.1 видно, что в интервале до 5 мм радиуса, разница концентраций фотонов на периферии и в центральных частях отличается более чем в 10 раза.

При моделировании рассматривается облегченная схема инициации реакции окисления пропана в цилиндрическом сосуде с наличием паров ртути и постоянного УФ излучения.

Вследствие наличия приведенных выше внешних факторов, а именно, разрушения молекул кислорода вакуумным УФ излучением, отражение и фокусировка теплового излучения атомами ртути к центру реактора (без теплообмена с окружающей средой) становится возможным применение механизма теплового развития цепной реакции, так как и активные радикалы и выделяемое реакцией тепло остаются в реакционной зоне.

В рамках этих представлений моделируется окисление пропана с точки зрения взрыва в системе. Для брутто реакции окисления пропана  $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 4 H_2O + 3 CO_2$  расчет с учетом известных значений энталпий образования исходных веществ и продуктов реакции, приводит к значению энергии 20.89 эВ на одну молекулу пропана.

Табл.2. Элементарные акты в процессе окисления пропана при инициации реакции УФ фотонами при наличии паров ртути в зоне реакции

	Реакции	Константы	Выделяющаяся энергия, эВ	Ссылки
1	$Hg(^1S_0) + h\nu \rightarrow (Hg^*(6^1P_1))$	$\tau = 1 \times 10^{-9} \text{ с}$		[1]
2	$Hg^*(6^1P_1) \rightarrow Hg(^1S_0) + h\nu$	$\tau \sim 1 \times 10^{-9} \text{ с}$		[1]
3	$h\nu + O_2 \rightarrow O + O$	$k = 1 \times 10^{-12} \text{ с}^{-1}$	1.59	[1]
4	$h\nu + O_2 \rightarrow O + O(^1D)$	$k = 1 \times 10^{-12} \text{ с}^{-1}$		[1]
5	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2} [O_2]$		[9]
6	$O_3 \rightarrow O + O_2$	$\tau = 1 \times 10^{-2} \text{ с}$	1.5	[9]
7	$O_3 + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + HO + O_2$	$k(T=1000K) = 2.4 \times 10^{-16}$	3	[9,11,12]
8	$OH + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + H_2O$	$k(T=1000K) = 3.6 \times 10^{-12}$	1	[13]
9	$C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_3H_7O_2$	$k = 3.33 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{молек.с}$	0.76	[13]
10	$C_3H_7 + C_3H_7O_2 \rightarrow C_3H_7O + C_3H_7O$	$k = 4.5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молек.с}$		[13]
11	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2$	$k = 2.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молек.с}$		
12	$C_3H_7 + C_3H_7 \rightarrow C_3H_8 + C_3H_6$	$k = 3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молек.с}$		[13]

Наличие в реакционной зоне паров ртути и УФ излучения увеличивает число новых элементарных актов, приводящих к инициации реакции (табл.2).

В данной работе рассматривается задача с точки зрения появления в системе условий для точечного взрыва вследствие внешних факторов, а именно УФ излучения и паров ртути, действующих на механизм окисления. Это воздействие создает условия, при которых в определенной части реактора, а именно в его центре, мгновенно накапливается большое количество энергии, приводящее к резкому повышению давления, ставшим причиной взрыва, то есть рождения ударного фронта.

Известно также, что озон не только ускоряет реакцию окисления углеводородов, а также может их инициировать [9, 10]. Также известно, что этот механизм соответствует реакции (7) в табл.2. С другой стороны, распад озона по стадии (6) табл.2 вызывает подогрев реакционной среды. Таким образом, очевидно, что наличие озона может как инициировать реакцию (стадия (6)), так и катализировать процесс (стадия (7)).

Интенсивное выделение тепла и отражение как радикалов, так и теплового излучения реакционной смеси атомами ртути, позволяют рассмотреть задачу в

рамках теории теплового развития реакции [12]. Необходимо также установить условие, при котором в определенной точке реакционного сосуда мгновенно сосредотачивается достаточное количество энергии, приводящее к точечному взрыву.

Если рассчитать время расхода определённого количества пропана, можно выяснить, какое количество энергии выделяется при этом в центре реакционного сосуда. При известном значении характеризующих параметров (данные табл.1) можно найти начальные условия, при которых в системе возможен взрыв. Основным характеризующим параметром является мгновенное сосредоточивание энергии в центре сосуда.

В рамках предложенного подхода для определения количества израсходованного горючего использована известная формула [13]:

$$n = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1), \quad (5)$$

где  $n_0$  – число образующихся в единице объёма за единицу времени молекул конечного или промежуточных продуктов, катализирующих реакцию (в нашем случае  $n_0$  представляет концентрацию молекул озона, которые приводят к рождению двух радикалов по реакции (7) и тем самым ускоряют реакцию),  $\varphi$  – разница между числами разветвления и обрыва цепи, делённая на время прохождения одного звена цепи.

Из рис.2 видно, что при  $[O_3] = 4 \times 10^{12}$  молекул/см<sup>3</sup> в течение времени  $\sim 2 \times 10^{-3}$  с расходуется примерно  $10^{18}$  молекул пропана. Этого достаточно, чтобы в системе выделялась энергия 3.5513 Дж, более чем 20% которой (около 0.71 Дж) будет фокусироваться в центре реактора. Согласно данным, приведенным в табл.1, этой энергии достаточно, чтобы в центре реактора произошел точечный взрыв со сферическим фронтом ударной волны.

Полученные в настоящем исследования данные показали, что в действительности воздействия внешних факторов могут вызвать в системе пропан–кислород динамические явления в виде как пульсаций интенсивности реакции, так и рождения взрывных ударных волн. Фокусировка фотонов в центре сосуда играет роль искры, приводящей к воспламенению газовой смеси и рождению фронта пламени.

Аналогичные явления, а именно пульсирующие режимы, получаются вследствие наличия вблизи стенок реакционного сосуда фиксированных активных центров комплексов вода–отрицательный ион галогена. Полученные нами результаты и обсуждение наблюдаемых явлений рождающихся фронтов слабых ударных волн изложены в работах [14, 15]. Кроме этого, известна пульсационная интенсификация реакции при повышении давления в реакторе [8].

Увеличение плотности УФ излучения с длиной волны  $\lambda = 1849$  Å, которое является резонансной частотой поглощения ( $6^1P_1$ ) уровня атомов ртути, приводит к эффективному образованию молекул озона, которые способны как инициировать реакцию, так и нагревать среду (при распаде). В итоге энергия вакуумного УФ излучения посредством реакции, инициируемой озоном и его самораспадом, превращается в тепловую энергию среды, резко повышающую температуру.

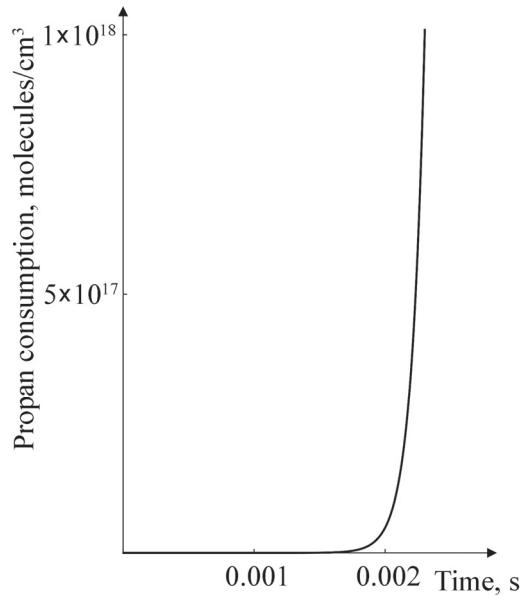


Рис.2. Расход пропана вследствие цепного процесса, вычисленный по формуле (5), при  $\varphi = 10^{-4}$ , в случаях концентрации озона  $10^{12}$  молекул/см<sup>3</sup> (расчет проведен по программе PTS Mathcad Prime 3.1).

В качестве хорошего примера развития цепной реакции можно рассматривать процесс окисления пропана на уровне радикалов, где наблюдается пульсационная интенсификация реакции. В работе [16] авторы исследовали определяющую роль активных центров  $\text{RO}_4$  и  $\text{HO}_2$  в реакции окисления пропана и методом ЭПР-спектроскопии показали, что концентрация пероксидных радикалов может стать больше, чем  $3 \times 10^{14}$  частиц/см<sup>3</sup>.

При осуществлении численных расчетов эффективным фактором является численное выявление кинетической значимости химических компонентов и отдельных химических стадий сложного химического превращения. Именно на этом базируются подходы химически осмысленного управления реакциями. Для сложных механизмов реакции исследователи неизбежно прибегают к вычислительным методам, что является ценным инструментом для решения задач химической кинетики [17–22]. В ранних исследованиях мы указывали также о целесообразности дальнейшего рассмотрения сложных химических превращений с учетом возможных диффузионных явлений в рамках развитого в работах [23–25] формализма описания многокомпонентной нелинейной диффузии.

#### 4. Заключение

Из изложенного материала можно заключить, что попадание реакционной системы в тот или иной динамический режим определяется как некоторыми внешними факторами, так и симметрией реакционного сосуда. Учитывая многочисленные литературные данные об инициации реакции низкотемпературного окисления органических соединений, в том числе парами ртути, при наличии УФ излучения, в данной работе эти представления развиваются с точки зрения рождения в реакционной системе ударных фронтов. В рамках предложенного в

данной работе подхода показано, что фокусировка излучения реакционной смеси в центральных частях реактора может привести к рождению ударных фронтов в окислительных реакционных средах. Решающую роль при этом играет внешний фактор, а именно УФ излучение, приводящее к появлению атомов кислорода вследствие диссоциации молекул кислорода, и образованию молекул озона. Реакция озона с молекулами пропана инициирует процесс окисления, одновременно являясь причиной разветвления цепей. Это создаёт предпосылки для теплового взрыва в реакционных смесях, что хорошо описывается известной в литературе теорией теплового развития процесса.

Таким образом можно констатировать, что вследствие определенных внешних воздействий элементарные акты разветвления в реакционной смеси не только инициируются, а ещё и протекают по ускоренному темпу, что может создавать условия для формирования ударного фронта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Comprehensive Chemical Kinetics. The Practice of Kinetics. Eds.: C.H. Bamford, Ch.F.H. Tipper, R.G. Compton, Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Company, 1969.
2. **Л.Б. Борисов.** Медицинская микробиология, вирусология и иммунология. Москва, МИА, 2005.
3. **В.К. Попов.** УФН, **147**, 587 (1985).
4. **М. Мак-Ивен, Л. Филиппс.** Химия атмосферы. Москва: Мир, 1978.
5. **Д.А. Дугиева.** Молодой ученый, **5**, 1 (2020).
6. Физические величины. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Москва: Энергоиздат, 1991.
7. **Б.Л. Рождественский, Н.Н. Яненко.** Системы квазилинейных уравнений и их приложения к газовой динамике. Москва: Наука, 1978.
8. Comprehensive Chemical Kinetics. Gas-Phase Combustion. Eds.: Herausgegeben von C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam, New York: Oxford 1977.
9. **А.Н. Тихонов, А.А. Самарский.** Уравнения математической физики. Москва: Наука, 1977.
10. **В.Н. Кондратьев.** Константы скорости газофазных реакций. Москва: Наука, 1970.
11. **П.С. Давыдов.** Молодой учёный, **6**, 16 (2021).
12. **R.J. Morrissey, C.C.S.J. Schubert.** Combustion and Flame, **7**, 263 (1963).
13. **Е.Н. Еремин.** Основы химической кинетики, Москва: Высшая Школа, 1976.
14. **В.И. Веденеев, Л.Б. Романович, В.Я. Басевич, В.С. Арутюнов, О.В. Соколов, Ю.В. Парфенов.** Изв. РАН, серия химическая, **12**, 2120 (1997).
15. **Г.Н. Саргсян, А.Б. Арутюнян.** Кинетика и Катализ, **61**, 504 (2020).
16. **P.S. Gukasyan, A.A. Mantashyan.** Chem. Phys. Report, **16**, 483 (1997).
17. **G.N. Sargsyan, M.A. Evinyan, P.S. Gukasyan, H.P. Sargsyan.** J. Contemp. Phys. **56**, 297 (2022).
18. **Л.С. Полак, М.Я. Гольденберг, А.А. Левицкий.** Вычислительные методы в химической кинетике. Москва: Наука, 1984.

19. Combustion Chemistry. Cardiner W.C. (ed.), New York, Berlin, Tokyo, 1984.
20. **A.S. Tomlin, T.P. Turanyi, M.J. Pilling.** Mathematical Tools for the Construction, Investigation and Reduction of Combustion Mechanisms. Chapter 4 in: Low-Temperature Combustion and Autoignition. Pilling M.J. (ed) Comprehensive Chemical Kinetics. Elsevier, Amsterdam, 1997.
21. Handbook of simulation - Principles, Methodology, Advances, Applications, and Practice. J. Banks (ed), Wiley Interscience Publ., 1998.
22. **P. Erdi, J. Toth.** Mathematical Models of Chemical Reactions: Theory and Applications of Deterministic and Stochastic Models (Nonlinear Science). New York, Princeton, University Press, 1989.
23. **Л.А. Тавадян, Г.А. Мартоян.** Анализ кинетических моделей химических реакционных систем. Ценностный подход. Ереван: Гитутюн, 2005.
24. **А.Н. Горбань, Г.П. Саркисян.** Кинетика и Катализ, **27**, 527 (1986).
25. **H.P. Sargsyan.** J. Contemp. Phys., **55**, 354 (2020).
26. **H.P. Sargsyan.** J. Contemp. Phys., **56**, 384 (2021).

**POSSIBILITY OF A POINT EXPLOSION DUE TO THE PRESENCE OF UV RADIATION AND MERCURY VAPOR IN THE REACTION MEDIUM FOR OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS ON THE EXAMPLE OF PROPANE**

G.N. SARGSYAN, M.A. EVINYAN, P.S. GHUKASYAN, H.P. SARGSYAN

The effect of external factors on the process by the example of low-temperature propane oxidation using vacuum ultraviolet (UV) radiation and mercury vapor was studied. The modeling of the process of low-temperature propane oxidation taking into account the above external factors was carried out within the framework of the mathematical theory of a point explosion in gases, which allowed consideration of the possibilities for the formation of shock fronts. For numerical calculations, the computer calculation program PTS Mathead Prime 3.1 was used. The results obtained show the possibility of the formation of shock fronts due to the initiation of the process when the reaction medium is exposed to the vacuum UV radiation and mercury vapor, and at the certain symmetry of the reaction vessel. Reflection of thermal radiation of the reaction medium and active particles by mercury atoms (vapors) due to their neutrality and focusing of thermal radiation to the center of the reactor due to the symmetry of the reaction vessel, allows to apply the theory of thermal development of a chain process, and to determine the values of parameters for the point explosion. The phenomenon is explained as the formation of a flame front during initiation in the center of the reaction vessel, and mercury vapor reflects the thermal radiation of the reaction to the center of the vessel. When the amount of energy is sufficient for a point explosion, a shock front is generated.