

Результаты расчета (см. рис. 1, 1) удовлетворительно согласуются с опытными данными. Для сравнения на рис. 1, 2 показана и расчетная зависимость предела воспламенения от толщины слоя порошка, полученная без учета внутридиффузионного торможения. Как видно, для образцов толщиной менее 4 мм влияние внутридиффузионного сопротивления переносу окислителя незначительно.

Численные расчеты показали, что при  $b < 0,5$  внутридиффузионным сопротивлением можно пренебречь с относительной погрешностью в расчете предельных температур, не превышающей 1%.

Порошок кальциетермического циркония в предпламенной области температур окисляется по параболическому закону [2]. Задача о воспламенении слоя порошка циркония с учетом внутридиффузионного торможения может быть решена только численно, учитывая сравнительно сложную зависимость скорости реакции от концентрации окислителя [2]. На рис. 2 сплошной кривой показана расчетная зависимость  $T_{кр}(h)$  без учета внутридиффузионного сопротивления переносу окислителя, полученная с использованием кинетического уравнения для скорости реакции взаимодействия циркония с кислородом из [2]. Как видно, для слоя  $h > 4$  мм заметное влияние на предел воспламенения оказывает внутридиффузионное сопротивление переносу окислителя.

Таким образом, показано, что внутридиффузионное торможение может быть существенным уже при сравнительно небольших толщинах слоя порошка металла. Его наличие качественно меняет зависимость предела воспламенения от толщины слоя порошка.

*Поступила в редакцию 24/II 1978,  
после доработки — 11/V 1978*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Ежовский, Е. С. Озеров. ФГВ, 1977, 14, 6.
2. Г. К. Ежовский, Е. С. Озеров. ФГВ, 1978, 14, 1.

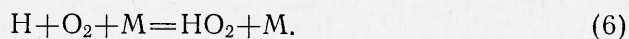
### ВЛИЯНИЕ ДВУОКСИ АЗОТА НА ПЕРВЫЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

*Д. Н. Лордкипанидзе, В. В. Азатян, З. Г. Дзоценидзе,  
М. Д. Мусеридзе*

*(Москва)*

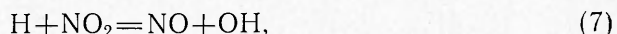
Оксиды азота образуются при горении различных соединений и принимают участие в процессе окисления. Вместе с тем влияние указанных окислов на кинетику и механизм процессов горения исследовано недостаточно. Это касается, в частности, окисления водорода — модельного разветвленно-цепного процесса.

Известно [1—3], что примеси  $\text{NO}_2$  понижают температуру воспламенения смесей  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$ . В этих работах опыты проводились при давлениях, превышающих второй предел, и, значит, в условиях, при которых обрыв цепей происходит по реакции<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Сохранена общепринятая нумерация элементарных реакций окисления  $\text{H}_2$ .

Образующиеся в этой стадии радикалы  $\text{HO}_2$  приводят к уничтожению свободной валентности. С учетом этого пути обрыва авторы работ [2, 3] объясняют промотирующее влияние  $\text{NO}_2$  тем, что протекает быстрая реакция

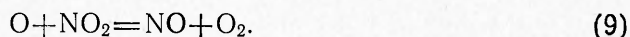


и затем молекула  $\text{NO}$  реагирует с  $\text{HO}_2$ , регенерируя активный центр цепей



Таким образом, в той мере, в какой  $\text{HO}_2$  реагирует с  $\text{NO}$ , реакция (6) перестает выступать в качестве реакции обрыва цепей.

В работе [4] показано, что при повышении содержания  $\text{NO}_2$  в исходной смеси  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  второй предел сначала повышается и затем понижается. Это можно объяснить увеличением роли реакции атомарного кислорода с  $\text{NO}_2$



приводящей к обрыву цепей. Благодаря большой константе скорости реакция (9) может конкурировать с реакцией разветвления цепей. Она включена в механизм процесса окисления  $\text{H}_2$ , приведенный в работах [2, 3].

В настоящей работе ставилась цель: непосредственно обнаружить ингибирующее действие  $\text{NO}_2$  на окисление  $\text{H}_2$  в таких условиях, при которых промотирование этим веществом не играет сколько-нибудь существенной роли, а также изучить роль реакции  $\text{NO}$  с  $\text{HO}_2$  в процессе окисления  $\text{H}_2$ . С целью обнаружения ингибирующего эффекта  $\text{NO}_2$ , не осложненного его промотирующим действием, окисление  $\text{H}_2$  проводилось при давлениях, близких к первому пределу воспламенения. Поскольку при таких давлениях роль тримолекулярной реакции незначительна, можно пренебречь образованием  $\text{HO}_2$  и соответственно реакцией (8). В то же время понижение давления не влияет на конкуренцию реакций (8) и (3), так как обе эти стадии бимолекулярные. Таким образом, вблизи первого предела может проявляться только ингибирующее действие  $\text{NO}_2$ .

Опыты проводились на статической вакуумной установке [5] в интервале температур  $560 \div 660^\circ \text{C}$ . Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд, поверхность которого покрывалась окисью магния для протекания гетерогенного обрыва в диффузионной области [6]. В свою очередь, ход реакции в диффузионной области обеспечивал стабильный первый предел. Заранее приготовленная газовая смесь из перепускного объема быстро поступала в нагретый реакционный сосуд. Давление в реакционном сосуде фиксировалось мембранным манометром, воспламенение регистрировалось визуально. Содержание  $\text{NO}_2$  в исходных смесях  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  варьировалось от 0,95 до 3,8%.

Проведенные измерения показывают, что при одном и том же начальном давлении смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , содержащая  $\text{NO}_2$ , воспламеняется значительно позже, чем без  $\text{NO}_2$ . В силу низких давлений и высоких температур окись азота, образованная в реакции (7), не приводит к регенерации  $\text{NO}_2$ , которая расходуется в реакционном сосуде и не может обеспечить устойчивый высокий предел. Одновременно  $\text{NO}_2$  увеличивает время запаздывания воспламенения. Давление, при котором воспламенение наступает за время, близкое к периоду индукции «чистой» смеси, значительно больше предельного давления смеси в отсутствие  $\text{NO}_2$ . Быстрое расходование  $\text{NO}_2$  затрудняет точное измерение пределов.

Вне области воспламенения, но вблизи пределов, концентрации атомов водорода достигают заметных величин, и это может повлиять

на рост скорости расходования  $\text{NO}_2$  по реакции (7) вблизи  $p_1$ . Поэтому следует ожидать, что, спустя некоторое время после напуска смеси в горячий сосуд, из-за уменьшения концентрации двуокиси азота скорость реакции (9) окажется настолько малой, что смесь может воспламениться. Очевидно, это время не является периодом индукции в обычном смысле слова. Соответственно наблюдаемые в работе [4] времена наступления воспламенения в действительности есть не период индукции, а сумма периода индукции и времени уменьшения концентрации ингибитора до критического значения [7—10].

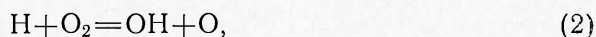
В [10] показано, что при одинаковом превышении начального давления над первым пределом периоды индукции воспламенения смесей с ингибитором и без ингибитора определяются соотношением

$$\tau^{\text{In}}/\tau^0 = p_1^0/p_1^{\text{In}},$$

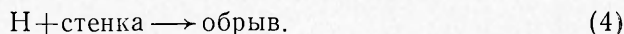
где  $\tau^{\text{In}}$ ,  $\tau^0$  — периоды индукции в присутствии и отсутствии ингибитора;  $p_1^{\text{In}}$ ,  $p_1^0$  — пределы воспламенения соответствующих смесей.

Период индукции «чистой» смеси в условиях настоящих опытов не превышает 1 с, следовательно, в присутствии  $\text{NO}_2$  он не должен быть больше. На рис. 1 приведены пределы воспламенения смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при различных температурах, а также предельные давления этих смесей, содержащих 0,95 и 3,8%  $\text{NO}_2$ , при которых смеси воспламеняются, спустя одну секунду после напуска в реакционный сосуд. Видно, что  $\text{NO}_2$  сильно ингибирует первый предел воспламенения водорода. Поскольку реакция  $\text{H}$  с  $\text{O}_2$  не приводит к обрыву цепей, наблюдаемое ингибирование обусловлено реакцией (9).

Истинный период индукции в присутствии  $\text{O}_2$ , как уже отмечалось, меньше одной секунды. Поэтому приведенные значения пределов несколько занижены, однако они позволяют оценить константу скорости реакции (9). Вероятность фактического разветвления цепей равна произведению вероятности того, что произойдет реакция



и вероятности вступления образовавшегося атомарного кислорода в реакцию  $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$  (3), а не его гибели (см., например, [11]). Для обрыва цепей необходима и достаточна гибель атомов  $\text{H}$



Отсюда на пределе воспламенения имеем

$$2k_2[\text{O}_2] \frac{k_3[\text{H}_2]}{k_3[\text{H}_2] + k_9[\text{NO}_2]} = k_4. \quad (I)$$

Как известно [12, 13], в диффузионной области обрыва цепей

$$k_4 = k_4'/[M] \quad (II)$$

где  $k_4'$  — при данном составе газа величина постоянная и не зависит от концентрации частиц;  $[M]$  — концентрация частиц в реакторе.

Согласно [12, 13],

$$k_4'/2k_2 = [M_1^0]^2 \cdot f_{\text{O}_2}, \quad (III)$$

где  $[M_1^0]$  — концентрация частиц на первом пределе воспламенения смеси без ингибитора;  $f_{\text{O}_2}$  — молярная доля кислорода.

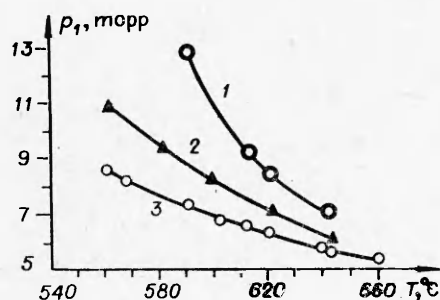


Рис. 1. Первые пределы воспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при мольной концентрации  $\text{NO}_2$  3,8% (1), 0,95% (2) и 0 (3).

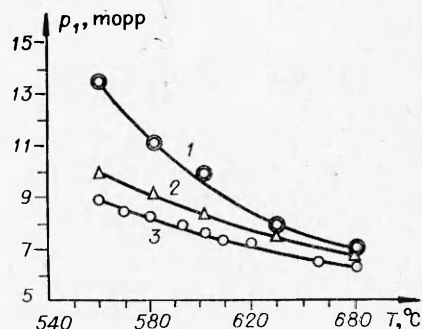


Рис. 2. Первые пределы воспламенения смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при наличии 0,28%  $\text{C}_3\text{H}_8$  и 2,8%  $\text{NO}_2$  (1), 0,28%  $\text{C}_3\text{H}_8$  (2) и без добавок (3).

Учитывая (III) и переходя от концентраций к давлениям, из уравнения (I) получим

$$(p_1^2 \cdot f_{\text{O}_2})^{\text{in}} = (p_1^2 \cdot f_{\text{C}_2})^0 + (p_1^2 \cdot f_{\text{in}})^{\text{in}} \cdot \frac{k_9 \cdot f_{\text{NO}_2}}{k_3 \cdot f_{\text{O}_2}} \quad (\text{IV})$$

Из данных, приведенных на рис. 1. и величины  $k_3 = 10^{13,56} \cdot \exp \cdot (-10400/RT)$  [12, 13] по уравнению (IV) получаем  $k_9 = 10^{12,56} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 873 К. Найденное значение  $k_9$  несколько меньше величины, определенной путем экстраполяции значений  $k_9$  в интервале температур  $298 \div 410^\circ\text{C}$  [14]. Это следует объяснить тем, что несколько занижена также измеряемая величина  $p_1^{\text{in}}$ . Оценка  $k_9$  в данном случае имеет целью лишь проверить правильность объяснения эффекта ингибирования именно реакцией (9). Очевидно, что для точного определения  $k_9$  названным методом необходимо более надежно измерить предел ингибированного воспламенения. Для этого требуется правильное определение времен запаздывания воспламенения.

Промотирующее действие  $\text{NO}_2$  на второй предел воспламенения обусловлено реакцией радикала  $\text{HO}_2$  с  $\text{NO}$ . Это можно показать, изучив одновременное влияние  $\text{NO}_2$  и пропана на первый предел методом, аналогичным [15]. При ингибировании горения водорода углеводородами алкильный радикал, образованный в первичном акте ингибирования



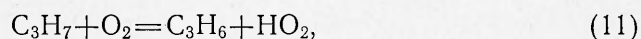
реагирует с  $\text{O}_2$  преимущественно по направлению [16]:



Если реакция (8) обуславливает промотирующее действие  $\text{NO}_2$  на втором пределе, то на первом пределе воспламенения  $\text{H}_2$ , ингибированного углеводородами, добавки  $\text{NO}_2$  также должны промотировать. Этот способ изучения реакций радикалов  $\text{HO}_2$  вблизи первого предела использовался также в [15].

В настоящей работе измерялись первые пределы воспламенения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , содержащих 0,28% (по объему) пропана. Одна из смесей содержала также 2,8%  $\text{NO}_2$ . Измерялся и первый предел воспламенения смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  без каких-либо добавок. Из рис. 2 видно, что добавка  $\text{NO}_2$  сильно снижает первый предел воспламенения смеси, содержащей 0,28%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , особенно в области низких температур. Поскольку  $\text{NO}_2$ , как показано выше, не промотирует горение водорода вблизи первого предела без ингибитора, то это следует приписать лишь к его

действию на ингибирующий эффект. Наблюдаемое влияние  $\text{NO}_2$  можно объяснить тем, что радикалы  $\text{HO}_2$ , образованные в реакции



вступают в реакцию (8) и регенерируют активные центры  $\text{OH}$ .

Полученные данные показывают еще одно важное явление — антагонизм двух ингибиторов в их действии на первый предел. Из рис. 2 видно, что добавка 0,28%  $\text{C}_3\text{H}_3$ , например, при  $600^\circ\text{C}$  повышает давление на 2 торр. При совместном действии этих двух ингибиторов предел оказывается повышенным лишь на 0,8 торр. Видимо, если бы не было антагонизма в действии этих ингибиторов, то на ингибирующий эффект добавок пропана наложился бы еще и эффект ингибирования добавками  $\text{NO}_2$ .

*Поступила в редакцию  
15/XI 1977*

1. H. W. Tompson, C. N. Hinshelwood. Proc. Roy. Soc., 1929, A124, 219, F. S. Dainton, R. G. Norrish. Proc. Roy. Soc., 1941, A177, 393.
2. P. G. Ashmore. Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1090.
3. P. G. Ashmore, B. J. Tyler. Ninth Symposium (International) on Combustion, N. Y., 1963.
4. А. Б. Налбандян. ЖФХ, 1946, 20, 1283.
5. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ, 1961, 2, 340.
6. В. В. Азатян. Арм. хим. журнал, 1967, 20, 577.
7. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
8. В. В. Азатян.— В сб.: Ингибирование цепных газовых реакций. Алма-Ата, Изд-во КГУ, 1971.
9. А. В. Парийская, В. И. Веденеев.— В сб.: Ингибирование цепных газовых реакций. Алма-Ата, КГУ, 1971. Кинетика и катализ, 1973, 14, 1365.
10. В. В. Азатян, М. А. Наморадзе. ФГВ, 1974, 10, 6, 847.
11. В. В. Азатян. Кинетика и катализ, 1977, 18, 61.
12. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
13. В. В. Азатян. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, 21, 426.
14. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газозафазных реакций. Справочник. М., «Наука», 1970.
15. В. В. Азатян. Докл. АН СССР, 1971, 196, 617.
16. R. Baldwin. Trans. Faraday Soc., 1957, 53, 964.

## ТУШЕНИЕ РАСПЫЛЕННОЙ ВОДОЙ И ПОРОШКАМИ ДИФФУЗИОННЫХ ПЛАМЕН

*Ю. В. Первушин*

*(Донецк)*

Для развития пожарного дела характерен интенсивный поиск эффективных средств пожаротушения [1—5], который, по-видимому, будет продолжаться и в ближайшем будущем. С другой стороны, уже разработанные средства тушения по своему физико-химическому воздействию на пламена охватывают практически весь круг явлений, с которыми связан эффект гашения. Трудно ожидать, что в ближайшее время