

чем нитроглицерина, а последнего в два с лишним раза выше, чем нитрогликоля. Эритриттетранитрат находится между нитроманнитом и нитроглицерином. Температура горения всех этих веществ практически одинакова. Этот вопрос затрагивался ранее [8], и требует более детального рассмотрения.

Поступила в редакцию
28/IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

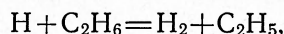
1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М., «Наука», 1966.
2. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1940, 14, 1009.
3. А. Ф. Беляев. Докл. АН СССР, 1959, 129, 3, 635.
4. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. Сб. «Теория ВВ». М., «Высшая школа», 1966, стр. 263.
5. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 2.
6. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1.
7. Б. Н. Кондриков, Е. М. Свиридов. ФГВ, 1971, 7, 2, 204.
8. Б. Н. Кондриков, Т. Т. Сидорова, III Всесоюзн. симпозиум по горению. Автореф. докл., Черноголовка, 1971; Т. Т. Сидорова. Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1971.
9. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
10. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков и др. ЖФХ, 1963, 37, 1, 150.
11. М. Е. Серебряков. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. М., Оборонгиз, 1962.
12. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1, 100.
13. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория ВВ. М., Оборонгиз, 1960.
14. Crist, Brown. J. Chem. Phys., 1941, 9, 840.
15. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. ЖВХО, 1963, 8, 5, 586.
16. J. Rowling, W. A. W. Smith. Comb. & Flame, 1958, 2, 157.
17. J. Rowling, W. A. Smith. J. Tunne. Comb. & Flame, 1960, 4, 3, 201.
18. К. К. Андреев, Г. Н. Беспалов. Сб. «Теория ВВ». М., Оборонгиз, 1963, стр. 430.

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ЭТАНА НА ВТОРОЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДА

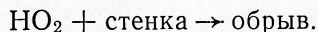
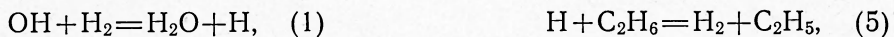
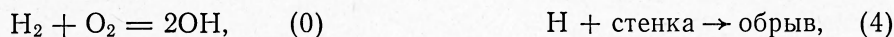
В. В. Азатян, М. А. Наморадзе
(Москва)

Исследование влияния ингибиторов на положение полуострова воспламенения водорода является важным источником информации о механизме и закономерностях ингибирования. В настоящей работе рассматривается смещение второго порядка воспламенения стехиометрической смеси водорода и кислорода в присутствии различных добавок этана. В частности, находилась константа скорости реакции



которая ранее определялась различными способами [1—3] и в настоящее время хорошо известна. Ее значение, полученное из данных по влиянию этана на второй предел, должно служить показателем правильности механизма ингибирования.

Пренебрегая в первом приближении реакциями промежуточных продуктов между собой на пределах воспламенения, механизм процесса на границах полуострова можно представить следующими основными стадиями [4—8]:



Рассматривается область относительно невысоких температур, в которой роль реакции $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$ незначительна.

Очевидно, что при горении H_2 к ингибированию приводят также реакции активных центров цепей с продуктами частичного окисления этана. Однако на пределах воспламенения глубина превращения и, значит, концентрации этих промежуточных продуктов очень малы, поэтому можно с хорошей точностью пренебречь их реакциями.

На основе приведенной схемы границы цепного воспламенения можно описать уравнением, представляющим собой равенство скоростей разветвления и обрыва цепей:

$$2k_2(\text{O}_2) = k_4 + k_6(\text{O}_2)(\text{M}) + k_5(\text{RH}), \quad (I)$$

где k_i — константы скорости соответствующих реакций; (O_2) и (RH) — концентрации O_2 и этана; (M) — суммарная концентрация газовой смеси. Заменим для удобства концентрации исходных веществ их молярными долями (f_i) и концентрацией смеси

$$(\text{O}_2) = f_{\text{O}_2} \cdot (\text{M}); \quad (\text{RH}) = f_{\text{RH}} \cdot (\text{M}).$$

Тогда, обозначив

$$\eta = 1 - \frac{k_5}{2k_2} \cdot \frac{f_{\text{RH}}}{f_{\text{O}_2}}, \quad (II)$$

можно уравнение (I) представить в виде

$$(\text{M})^2 - \frac{2k_2}{k_6} \eta (\text{M}) + \frac{k_4}{k_6 f_{\text{O}_2}} = 0. \quad (III)$$

Решение уравнения (III) относительно (M) [9, 10]:

$$(\text{M})_{2,1} = \frac{k_2}{k_6} \eta \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{k_4 k_6}{f_{\text{O}_2} k_2^2 \eta^2}} \right). \quad (IV)$$

Отсюда видно, что (M) имеет реальные значения только при

$$\eta \geq \sqrt{\frac{k_4 k_6}{k_2^2 f_{\text{O}_2}}}$$

или, учитывая (II), только при

$$f_{\text{RH}} \leq \frac{2k_2 f_{\text{O}_2}}{k_5} \left(1 - \sqrt{\frac{k_4 k_6}{k_2^2 f_{\text{O}_2}}} \right). \quad (V)$$

Таким образом, при каждой данной температуре воспламенение может иметь место лишь при тех молярных долях ингибитора, которые удовлетворяют условию (V). Из (IV) и (V) видно также, что влияние ингибитора должно проявляться тем сильнее, чем меньше f_{O_2} , т. е. чем смесь богаче водородом.

Если

$$\frac{k_4 k_6}{k_2^2 \eta^2 f_{\text{O}_2}} \ll 1, \quad (VI)$$

то квадратный корень в (IV) можно разложить в ряд, ограничиваясь первыми членами разложения. Тогда в случае знаков плюс и минус имеем для второго и первого порядка соответственно:

$$(M)_2 = \frac{2k_2}{k_6} - \frac{k_5}{k_6} \cdot \frac{f_{RH}}{f_{O_2}} \quad (VII)$$

и

$$(M)_1 = \frac{k_4/2k_2 f_{O_2}}{1 - \frac{k_5}{2k_2} \cdot \frac{f_{RH}}{f_{O_2}}} \quad (VIII)$$

Согласно (VII), при достаточно высоких температурах и малом содержании этана, когда выполняется условие (VI), величина второго предела должна зависеть от f_{RH}/f_{O_2} линейно при каждой данной температуре. В этой зависимости свободный член

$$b = \frac{2k_2}{k_6}, \quad (IX)$$

что совпадает с выражением второго предела неингибированного воспламенения водорода [10, 11].

Величины k_2 и k_5 известны из литературы. Таким образом, сопоставление

$$\operatorname{tg} \alpha/b = \frac{k_5}{2k_2 f_{O_2}} \quad (X)$$

со значениями $k_5/2k_2$, рассчитанными по известным величинам k_2 и k_5 при различных температурах, должно служить проверкой согласия между экспериментальными данными и уравнением (VII). Такое сопоставление, в частности, должно указывать на точность описания процесса приведенным выше механизмам в условиях второго предела, а также на точность эксперимента.

Опыты с использованием электролитических водорода и кислорода проводились в интервале температур 422—486° С. Содержание этана в стехиометрической смеси H_2 и O_2 варьировалось от 0 до 0,59%, а примеси в исходном этане не превышали 0,5%. Воспламенение производилось в цилиндрическом кварцевом сосуде, промытом плавиковой кислотой, диаметром 3 см. Предел воспламенения определялся методом впуска. Методика эксперимента и статическая вакуумная установка описаны в [12].

В непосредственной близости предела период индукции воспламенения составляет 2÷3 с, что значительно превышает время впуска газа из перепускного объема в реакционный сосуд. Зависимость пределов воспламенения от температуры при различных содержаниях этана приведена на рис. 1. Относительно резкий загиб вниз на кривых 6 и 7 при $T < 430^\circ C$ обусловлен заметной ролью гетерогенного обрыва цепей в смесях, содержащих 0,50 и 0,59% этана.

Поскольку содержание этана намного меньше, чем содержание O_2 , то при варьировании f_{RH} величина f_{O_2} практически не меняется. Поэтому, согласно (VII), величина $(M)_2$ должна зависеть от f_{RH} линейно. Как видно из рис. 2, эта зависимость носит линейный характер, за исключением области самого большого содержания ингибитора при $T < 430^\circ C$. Величины предела воспламенения смеси $2H_2 + O_2$ без ингибитора мало отличаются от отрезков, отсекаемых на оси ординат прямыми, что находится в согласии с выражением (IX).

При больших содержаниях этана в результате значительного снижения предела при низких температурах становится заметным влияние

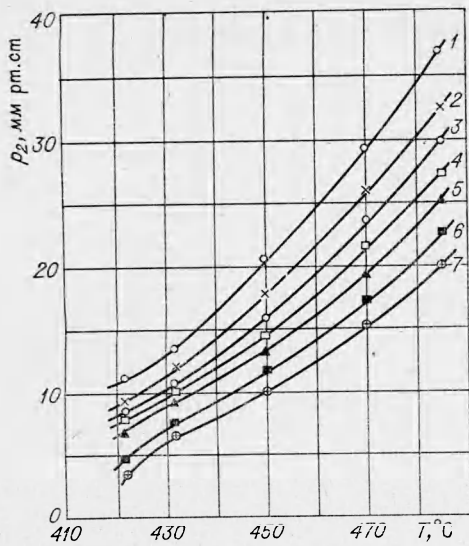


Рис. 1. Зависимость вторичного предела воспламенения смесей $2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ от температуры.
n, %: 1—0; 2—0,1; 3—0,2; 4—0,3; 5—0,4; 6—0,5; 7—0,59.

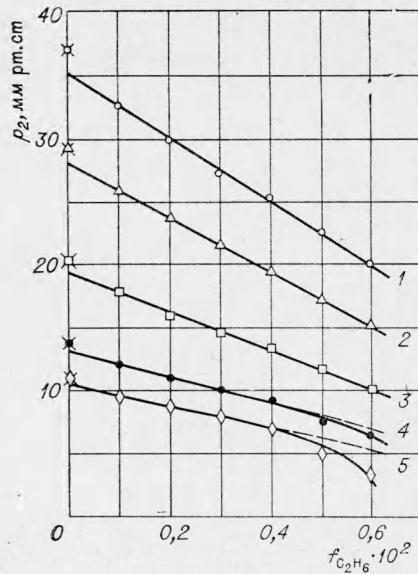


Рис. 2. Зависимость второго предела от f_{RH} .
 1—695° К; 2—703° К; 3—723° К; 4—743° К; 5—758° К.

гетерогенного обрыва цепей, что приводит к нарушению условия (VI). В результате зависимость p_2 от f_{RH} отклоняется от линейности.

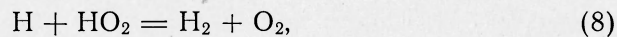
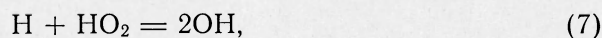
В таблице представлены величины $f_{O_2} \cdot \text{tg} \alpha/b$, определенные из данных рис. 2, а также значения $k_5/2k_2$, рассчитанные по величине $k_2 = 2,2 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{16900}{RT}\right)$ [13] и $k_5 = 8,1 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{9300}{RT}\right)$ см³/моль·с [2, 3].

Из таблицы видно, что значения $f_{O_2} \cdot \text{tg} \alpha/b$ несколько меньше, чем $k_5/2k_2$, причем отклонение между этими величинами растет с понижением температуры. При использовании величины $k_2 = 1,6 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{16730}{RT}\right)$ см³/моль·с из работы [1] это расхождение получается несколько большим.

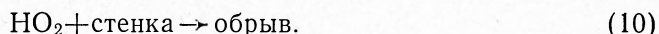
Отметим, что при определении k_2 методом пределов воспламенения в работах [14, 15] использовалась несколько заниженная величина коэффициента диффузии атомов Н в Н₂. Пользуясь новой, более правильной величиной этого коэффициента [16, 17], получаем

$$k_2 = 1,6 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{16600}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

В работе [18] указывалось, что на втором пределе воспламенения водорода радикалы НО₂ не только погибают на стенках, как это считалось до недавнего времени [10, 19], но в заметной мере могут вступать также в реакции с атомарным водородом:



Это означает, что реакции (5) и (6) являются обрывом цепей лишь в том случае, когда радикалы HO_2 вступают в реакцию (8) или рекомбинируют на стенке¹:



С учетом реакций (7)—(9) выражение (VII) можно с хорошей точностью представить в виде:

$$(M)_2 = \frac{2k_2}{k_6\beta} - \frac{k_5}{k_6} \cdot \frac{f_{\text{RH}}}{f_{\text{O}_2}}, \quad (\text{VIIa})$$

где

$$\beta = \frac{2k_8}{k_7 + k_8 + k_9}.$$

Отметим, что взаимодействие цепей в выражениях пределов воспламенения учитывалось также в работе [18], в которой приведены уравнения неингибированного воспламенения. Уравнение же первого предела воспламенения в присутствии ингибитора содержит концентрацию атомов Н и требует уточнения.

$$f_{\text{O}_2} \cdot \text{tg } \alpha/b = \frac{k_5}{2k_2} \beta.$$

Неравенство $f_{\text{O}_2} \cdot \text{tg } \alpha/b < k_5/2k_2$ (см. табл. 1) можно объяснить тем, что величина β несколько меньше единицы. Это означает,

$$k_8 < k_7 + k_9. \quad (\text{XI})$$

Действительно, согласно литературным данным [22—24], сумма $k_7 + k_9$ приблизительно вдвое больше k_8 . Как и следовало ожидать, величины k_7 , k_8 и k_9 от температуры зависят очень слабо. Величина $k_5/2k_2$, определенная в работе [4] по смещению второго предела воспламенения водорода в присутствии этана при 540°C без учета реакций (7)—(9), также несколько меньше значения этой дроби, рассчитанной из приведенных выше величин k_2 и k_5 .

Частичным протеканием реакций (7)—(9) и неравенством (XI) можно объяснить также несколько заниженное значение константы скорости реакции $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$, определенное из данных по влиянию пропана на второй предел воспламенения водорода.

В диффузионной области обрыва цепей на первом пределе воспламенения вследствие больших значений k_{10} роль реакций (7)—(9) значительно меньше. Поэтому значения $k_5/2k_2$, определенные путем изучения первого предела ингибированного воспламенения водорода в диффузионной области обрыва цепей, практически не занижены [2, 7, 25].

В свете сказанного выше о реакциях радикалов HO_2 , величину k_5 в выражениях (II), (V) и (VI) можно рассматривать как эффективную константу скорости обрыва цепей, происходящего в результате реакции атомов Н с молекулами ингибитора.

На втором пределе воспламенения некоторую роль может играть реакция



включенная в механизм процесса в этих условиях, например, в работах [8, 20]. Очевидно, что эта реакция уменьшает роль стадий (7)—(9).

¹ Реакции (7)—(9) справедливо включены в общую схему процесса также в работах [20, 21]. При этом, однако, авторы принимают $k_8 \ll k_9$, что практически равносильно пренебрежению обрывом цепей по реакции (8). Такое соотношение противоречит истинным значениям k_8 и k_9 [1, 22—24].

