возможных экспериментальных ошибок показывает, что наблюдаемые профили температур и концентраций близки к реальным, если не учитывать гибели нестабильных образований внутри микрозонда в процессе отбора проб. Можно предположить, что указанное несоответствие является результатом накопления значительных концентраций радикалов в рассматриваемой зоне фронта пламени.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность И. В. Родниковой и М. Л. Утееву за полученные масс-спектры высокого разрешения.

Поступила в редакцию
26/III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Линнет. В сб. «Вопросы горения и детонационынх волн». М., Оборонгиз, 1958, с. 24.
2. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников и др. ФГВ, 1971, **1**, 92.
3. В. М. Кельман, И. В. Родникова, М. Л. Утеев. Докл. АН СССР, 1969, **184**, 831.
4. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М., 1969.
5. С. Т. Бретшнайдер. Свойства газов и жидкостей. М.— Л., 1966.
6. Справочник химика. Т. 1. М.— Л., 1964, с. 731.
7. Дж. Ф. Уокер. Формальдегид. М., ГХИ, 1957.
8. R. M. Fristrom, A. A. Westenberg. Combust. Flame, 1957, **1**, 217.
9. R. Friedman, E. Burke. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 824.
10. Я. Б. Зельдович. Кинетика и катализ, 1961, **2**, 305.
11. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов. ЖЭТФ, 1940, **10**, 1116.
12. T. Karman. 6-th Symposium (International) on Combustion, Reynhold Publishing Corp., N.— Y., 1957, p. 1.
13. J. C. Giddings, J. O. Hirschfelder. 6-th Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp., N.— Y., 1957, p. 199.
14. C. Tanford, R. N. Pease. J. Chem. Phys., 1947, **15**, 431, 861.
15. A. Van-Tiggelen, J. Deckers. 6-th Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp., N.— Y., 1957, p. 61.
16. Д. С. Однорог, Б. Я. Колесников и др. В сб. «Ингибирование цепных газовых реакций». Алма-Ата, 1971, с. 101.
17. R. M. Fristrom, R. Prescott, F. C. Grunfelder. Combust. Flame, 1957, **1**, 102.
18. R. M. Fristrom, A. A. Westenberg, W. H. Avery. Rev. Inst. Franc. Petrole, 1958, **13**, 544.

УДК 541.11

О СМЕЩЕНИИ ПРЕДЕЛОВ ИНГИБИРОВАННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДА В РЕЗУЛЬТАТЕ РАСХОДОВАНИЯ ИНГИБИТОРА

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

Уменьшение содержания ингибитора в горючей смеси расширяет границы области самовоспламенения. Это означает, что горючая смесь, содержащая ингибитор и находящаяся первоначально вне области воспламенения, может самовоспламеняться в результате расходования ингибитора [1—4].

В настоящей работе на примере модельного разветвленно-цепного процесса — горения H_2 рассматривается смещение пределов воспламенения, вызванное расходованием ингибитора в термической реакции вне области воспламенения. Рассматривается, в частности, возможность влияния такого смещения на результаты экспериментального изучения пределов. В качестве ингибитора использован этан.

В условиях незначительной роли тримолекулярных реакций механизм воспламенения стехиометрической и богатых водородом смесей H_2 и O_2 в присутствии малых добавок этана с хорошей точностью можно представить следующей схемой [5, 6]:

$H_2+O_2=2OH$,	(0)	$H+$стенка $\longrightarrow$ обрыв,	(IV)
$OH+H_2=H_2O+H$,	(I)	$H+C_2H_6=C_2H_5+H_2$,	(V)
$H+O_2=OH+O$,	(II)	$C_2H_5+O_2=C_2H_4+HO_2$,	(VI)
$O+H_2=OH+H$,	(III)	$HO_2\longrightarrow$ обрыв.	(VII)

При рассмотрении предела воспламенения можно пренебречь дополнительным ингибирующим действием этилена, образующегося в периоде индукции, поскольку в рассматриваемых условиях он как ингибитор слабее этана [7, 8]. Отметим, что количество этилена, образующегося за период индукции, значительно меньше количества этана, как это показывает проведенное нами рассмотрение.

На основании приведенного механизма в диффузионной области реакции (IV) выражение первого предела воспламенения можно представить в следующем виде [6, 9]:

$$(M)_1=\sqrt{\frac{k_4^1/(2k_2f_{O_2})}{1-\frac{k_5}{2k_2}\cdot\frac{f_{RH}}{f_{O_2}}}}, \qquad (1)$$

где f_{O_2} и f_{RH} — молярные доли O_2 и этана, k_i — константы скорости соответствующих реакций,

$$k_4'=k_4(M)_1.$$

Вблизи первого предела в диффузионной области обрыва цепей и при умеренно высоких температурах (скажем, $T<1000°$ K) практически все этильные радикалы приводят в конечном итоге к обрыву цепей [1, 2]. При тех условиях (и в случае тех ингибиторов), при которых не все реакции (V) приводят к обрыву цепей, величину k_5 в выражении (1) следует рассматривать как эффективную константу скорости ингибирования [4].

При рассмотрении возможности смещения предела, вызванного уменьшением содержания ингибитора в результате подпредельной реакции, необходимо учитывать, что, согласно приведенной выше схеме, наряду с расходованием этана вне области воспламенения в небольшой мере расходуется также молекулярный кислород. И поскольку последний участвует в акте разветвления цепей, то при его расходовании увеличивается доля атомов H, вступающих в реакции обрыва. Это должно затруднять воспламенение, т. е. в данном случае должно повышать первый предел. Таким образом, смещение предела в общем случае зависит как от изменения f_{RH}, так и от изменения f_{O_2}.

Что же касается небольшого расходования H_2, то в стехиометрической и богатых водородом смесях оно не может привести к заметному смещению предела, так как в стационарном режиме процесса атомы O и радиалы OH, в отличие от атомов H, практически не вступают в реакции обрыва.

При рассмотрении влияния смещения предела на результаты исследования воспламеняемости горючих смесей необходимо учитывать,

что вне области воспламенения, но вблизи предела расходование исходных веществ, реагирующих с уменьшением числа молей, и обусловленное этим падение давления могут протекать с измеримой скоростью [9, 10]. Это значит, что если снижение предела происходит медленнее чем подпредельное падение давления, то при начальных концентрациях смеси, меньших $(M)_1$, расходование ингибитора не может привести к воспламенению. Если же скорость снижения предела больше скорости падения давления под пределом, то воспламенение должно наступать с запаздыванием, превышающим период индукции [1]. Очевидно, что время запаздывания этого воспламенения определяется не только разностью между скоростями снижения предела и подпредельного падения давления, но и тем, насколько начальное давление смеси ниже предела.

Проведенный анализ показывает, что если нет искажений, связанных с подпредельным расходованием ингибитора, то при одинаковом отношении начального давления смеси к пределу в случаях присутствия и отсутствия ингибитора с хорошей точностью должно выполняться следующее соотношение:

$$\frac{P_1^{\mathrm{In}}}{P_1^0} = \frac{\tau^0}{\tau^{\mathrm{In}}}, \qquad (2)$$

где P_1^{In} и P_1^0 — пределы воспламенения в присутствии и в отсутствие ингибитора, τ^{In} и τ^0 — периоды индукции воспламенения соответствующих смесей.

Поскольку $P_1^{\mathrm{In}} > P_1^0$, то, согласно (2), τ^{In} должен быть меньше τ^0.

Для проверки выполнения соотношения (2) в настоящей работе изучалась кинетика окисления стехиометрической смеси H_2 и O_2 в отсутствие ингибитора и в присутствии 0,54% этана в интервале 840—933° К. Определялись также первые пределы воспламенения этих смесей.

Реакция проводилась в статических условиях. Реагирующая смесь из резервуара набиралась в находящийся при комнатной температуре перепускной объем и затем быстро впускалась в нагретый до нужной температуры реакционный сосуд. Вакуумная установка и методика проведения опытов более подробно описаны ранее [9, 14, 15]. Для изучения падения давления, как и в работе [9], использовался мембранный манометр. Регистрация давления, однако, осуществлялась методикой, описанной в работах [10, 15]. Узкая полоса света, отразившись от зеркальца мембранного манометра, падала на шкалу, представляющую собой черную пластинку с треугольными вырезами. К задней стороне пластинки прикреплялось матовое стекло, за которым помещался фотоэлектрический умножитель (ФЭУ-2). Сигнал от ФЭУ поступал на усилитель У1-7 и затем на многоканальный шлейфовый осциллограф Н-700. Из-за треугольной формы вырезов на шкале интенсивность света, падающего на ФЭУ, зависит от положения световой полосы — «зайчика». Поэтому при изменении давления в реакционном сосуде и, значит, при движении «зайчика» по шкале меняется величина сигнала, поступающего на осциллограф. Очевидно, если «зайчик» проходит последовательно несколько треугольных вырезов, то получается пилообразная осциллограмма. Для определения давления работающий таким образом манометр калибровался. Время впуска газа в реакционный сосуд намного меньше периодов индукции в изучаемой области давлений.

---

[1] Время запаздывания реакции, связанное с расходованием ингибитора в газофазных процессах хлорирования и фторирования, рассмотрено в работах [11] и [3] соответственно. В случае вырожденно-разветвленных цепных процессов окисления в жидкой фазе это явление рассмотрено в [12, 13].

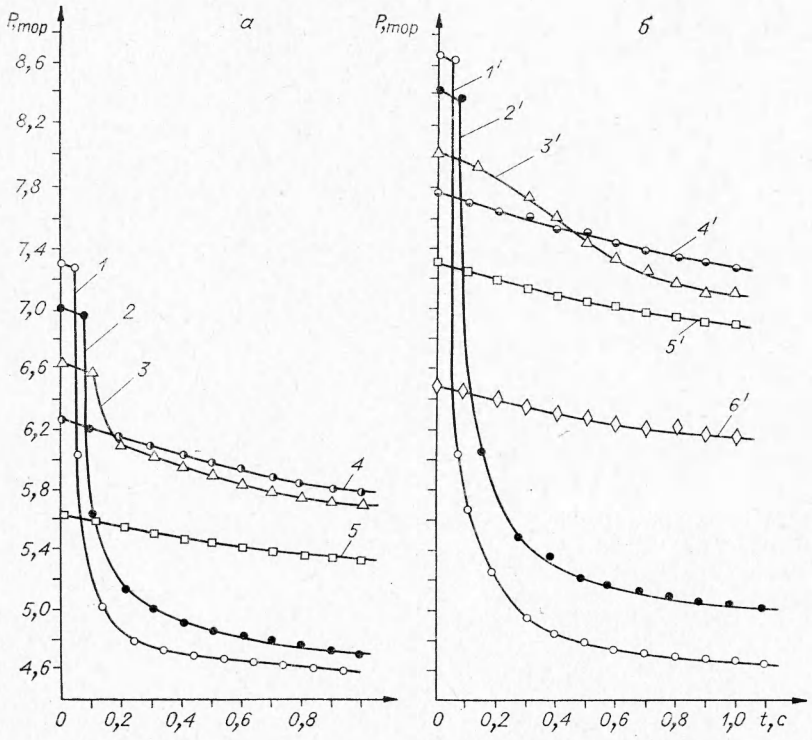

Рис. 1. Кинетические кривые падения давления в ходе воспламенения смеси $2H_2+O_2$ при 923° К в отсутствие ингибитора (*а*) и в присутствии 0,54% этана (*б*).

P_0, мм рт. ст.: *1* — 7,30; *2* — 7,02; *3* — 6,65; *4* — 6,35; *5* — 5,64; *1'* — 8,65; *2'* — 8,44; *3'* — 8,02; *4'* — 7,75; *5'* — 7,25; *6'* — 6,48.

Наряду с записью давления на той же фотобумаге регистрировалась хемилюминесценция реакции. С этой целью свет из кварцевого реакционного сосуда через собирающую линзу и систему полосовых светофильтров попадал на вход ФЭУ-64, электрический сигнал которого после усиления поступал на шлейфовый осциллограф [10, 15].

Поверхность реакционного сосуда (диаметр 5,2 см, длина 12,5 см) покрывалась окисью магния, обеспечивающей обрыв цепей в диффузионной области при давлениях, близких к первому пределу воспламенения водорода [16]. Благодаря этому обеспечивается хорошая воспроизводимость результатов измерений [14, 16, 17].

Предел воспламенения определялся как минимальное начальное давление смеси, при котором еще происходило самовоспламенение, т. е. наблюдалась хемилюминесценция, и давление в начальных стадиях реакции уменьшалось с ускорением.

На рис. 1 приведены кинетические кривые падения давления смеси $2H_2+O_2$ без ингибитора и в присутствии этана при различных начальных давлениях вблизи предела. Резкий спад давления с четко выраженным самоускорением после периода индукции в опытах, соответствующих кривым *1—3* и *1'—3'*, указывает на самовоспламенение. Действительно, в этих опытах наблюдалась также хемилюминесценция (вспышка). В отличие от этого на кинетических кривых *4*, *5* и *4'—6'* никакого самоускорения процесса не видно. Давление в этих опытах уменьшается значительно медленнее, чем в случае *1—3*, *1'—3'*. В опытах *4*, *5*, *4'—6'* не наблюдалось также хемилюминесценции. Причем, начальные давления в опытах, соответствующих кривым *4*, *4'*, ниже

начальных давлений опытов *3*, *3'* всего на 5,2 и 3,1% соответственно. При экспериментальном определении пределов воспламенения интервал между начальными давлениями еще меньше (в 3—3,5 раза).

Таким образом, пределы воспламенения выражены очень четко как в отсутствие, так и при наличии ингибитора. При этом значения пределов, регистрированных по падению давления и по хемилюминесценции, совпадают.

Из рис. 1*а*, *б*, видно, что предел воспламенения в присутствии этана значительно выше, чем без этана. Данные, приведенные на рис. 1 и 2, показывают также, что при одном и том же отношении начального давления к пределу период индукции воспламенения в присутствии ингибитора меньше, чем без ингибитора. Причем с точностью *определения* периодов индукции выполняется соотношение (2). Действительно, величина P_1^0/P_1^{In} при 923° К равна 0,82 (см. рис. 1, 2). Величина же τ^{In}/τ^0, как видно из рис. 2, меняется от 0,72 до 0,8 во всем интервале значений P_0/P_1, при которых измерялись τ^{In} и τ^0. Видно, что отклонение τ^{In}/τ^0 от P_1^0/P_1^{In} не превышает 11%. Причем τ^{In}/τ^0 отклоняется именно в сторону меньших значений τ^{In}. Между тем, если бы воспламенение в присутствии этана было обусловлено его расходованием, то, как было сказано выше, задержка воспламенения должна была заметно превышать период индукции.

Таким образом, расходование этана в рассматриваемых условиях не искажает величину измеряемого предела воспламенения. Об этом свидетельствует также то, что k_5, определенное, согласно [6], из измеренных в настоящей работе величин пределов воспламенения H_2 в присутствии и в отсутствие этана, находится в хорошем согласии с величиной этой константы, определенной принципиально другими методами [18—20]. Отметим, что практически такая же величина k_5 получена в работах [2, 6], в которых варьировались содержания C_2H_6, H_2 и O_2 в начальной смеси. В этих работах также поверхность реакционного сосуда покрывалась окисью магния.

Тот факт, что предельное расходование этана не приводит к искажению предела, можно объяснить тем, что расходование O_2 под пределом компенсирует влияние уменьшения f_{RH} и тем,, что подпредельное падение давления смеси протекает быстрее, чем снижение предела. Это объяснение находится в согласии со следующим расчетом, показывающим, что скорость смещения предела меньше, чем скорость подпредельного падения давления.

Запишем сначала выражение скорости смещения предела в общем виде, не конкретизируя путь расходования ингибитора.

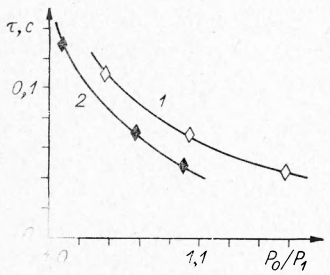

Рис. 2. Зависимость периода индукции воспламенения от P_0/P_1 в присутствии (*1*) и в присутствии (*2*) ингибитора при 923° К.

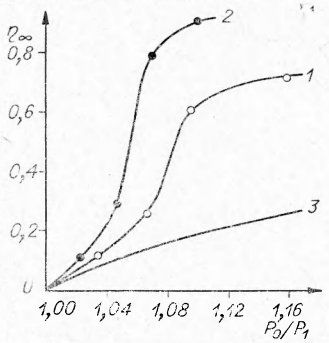

Рис. 3. Зависимость η_∞ от P_0/P_1 при горении смеси $2H_2+$ $+O_2$ без ингибитора (*1*) и в присутствии 0,54% этана (*2*) при 923° К. Величина η_∞ рассчитана по уравнению (11) (*3*).

Как в работе [4], величину $\frac{d(M)_1}{dt}$, обозначающую скорость смещения предела, представим в виде

$$\frac{d(M)_1}{dt} = \frac{\partial(M_1)}{\partial f} \cdot \frac{df_{RH}}{dt} + \frac{\partial(M)_1}{\partial f_{O_2}} \cdot \frac{df_{O_2}}{dt}. \tag{2a}$$

Для первых множителей в правой части уравнения (2а) из выражения (1) получаем:

$$\frac{\partial(M)_1}{\partial f_{RH}} = \frac{l\sqrt{(M)_1^0 \cdot (O_2)_1^0}}{2f_{RH}^{1/2}(1 - lf_{RH})^{3/2}}, \tag{3}$$

$$\frac{\partial(M_1)}{\partial f_{O_2}} = -\frac{\sqrt{(M)_1^0 \cdot (O_2)_1^0}}{2f_{RH}^{3/2}(1 - lf_{RH})^{3/2}}, \tag{4}$$

где $(M)_1^0$ и $(O_2)_1^0$ — концентрации смеси и концентрация O_2 на первом пределе воспламенения без ингибитора;

$$l = \frac{k_5}{2k_2 f_{O_2}}.$$

Вторые множители в (2) находим, учитывая, что

$$f_{RH} = \frac{(RH)}{(M)}; \qquad f_{O_2} = \frac{(O_2)}{(M)}.$$

Тогда уравнение (2) можно представить в следующем виде:

$$\frac{d(M)_1}{dt} = \beta\left[\frac{d(RH)}{dt} - \frac{2k_2}{k_5} \cdot \frac{d(O_2)}{dt} + \left(\frac{2k_2 f_{O_2}}{k_5} - f_{RH}\right)\frac{d(M)}{dt}\right], \tag{5}$$

где

$$\beta = \frac{l(M)_1^0}{2(1 - lf_{RH})^{3/2}(M)}. \tag{5a}$$

Величина $\frac{d(M)}{dt}$ в (5) представляет собой скорость изменения концентрации смеси, например, в результате подпредельной реакции. Эту величину можно измерить монометрически [9, 10].

Вне области воспламенения, но вблизи предела концентрация атомов H достаточно высока, и этан расходуется в основном в реакции (5), благодаря большой величине k_5, т. е.

$$\frac{d(RH)}{dt} = -k_5(H)(RH). \tag{6}$$

Согласно механизму реакции, входящая в выражение (5) величина

$$\frac{d(O_2)}{dt} = -k_0(H_2)(O_2) - k_2(H)(O_2). \tag{7}$$

В стационарном режиме реакции величина (H) с хорошей точностью определяется следующим выражением [21]:

$$(H) = \frac{w_0}{|\varphi|}\left(1 - l^{-|\varphi|t}\right), \tag{8}$$

где

$$\varphi = 2k_2(O_2) - k_4 - k_5(RH); \tag{9}$$

w_0 — скорость зарождения

$$w_0 = 2k_0(H_2)(O_2). \tag{10}$$

Входящие в выражения (7) и (8) величины k_0, k_2 и k_5 известны в литературе [18—20, 22]. В случае протекания реакции (4) в диффузион-

ной области величину k_4 можно рассчитать по формуле [21]

$$k_4 = b\frac{D}{d^2}, \tag{11}$$

где D — коэффициент диффузии атомов H; b — численный множитель, равный 23,2 в случае цилиндрического сосуда с диаметром d.

Если начальная концентрация смеси отличается от ее концентрации на пределе воспламенения, например на 4%, то в диффузионной области обрыва цепей $|\varphi| > 100$ с$^{-1}$, в чем легко убедиться, подставив значения констант и концентраций в выражение (9). Поэтому уже при $t \geqslant 0{,}02$ с вместо (8) можно писать

$$(\mathrm{H}) = \frac{w_0}{|\varphi|}. \tag{8a}$$

Таким образом, выражение (5) с учетом (6) и (8а) позволяет рассчитать скорость смещения первого предела, если это смещение вызвано изменением содержания этана и O_2 вне области воспламенения.

Из выражения (5) следует, что абсолютная величина скорости смещения предела тем меньше, чем меньше f_{RH}. Отметим, что уменьшение $\left|\frac{d(M)_1}{dt}\right|$ с уменьшением f_{RH} было одной из основных причин, в силу которых в работах [2, 6] по изучению ингибированного воспламенения ограничивались малыми добавками ингибиторов. Сравним, например, скорость подпредельного падения давления с величиной $d(M)_1/dt$, рассчитанной по выражению (5) при начальном давлении смеси, которое на 4% ниже предела. Такая разность давлений превышает разброс в результатах измерений пределов в диффузионной области обрыва цепей. При 923° К и $P_1/P_0 = 1{,}04$ начальная скорость падения давления, определенная экспериментально, близка к 0,50 тор/с (см. рис. 1, *б*). Скорость же снижения предела при этой температуре, рассчитанная по уравнению (5), равна 0,26 тор/с и значит, меньше скорости падения давления [1]. К такому же выводу приводит рассмотрение влияния расходования ингибитора при 853° К.

При расчете $\frac{d(M)_1}{dt}$ использованы следующие величины констант скорости (в случае бимолекулярных реакций в см^3/(моль·с), в случае реакции (4) — в 1/с: $k_0 = 1{,}2 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{45\,000}{RT}\right)$; $k_2 = 1{,}54 \cdot 10^{14} \times \exp\left(-\frac{16600}{RT}\right)$; $k_4 = 1390$, $k_5 = 8{,}1 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{9300}{RT}\right)$.

Величины k_2 и k_5, а также коэффициент диффузии атомов H, входящий в выражение (11) для расчета k_4, достаточно точны [18—20, 22, 23]. Использованная величина k_0 при 923° К заметно превышает значение этой константы, предложенной в работе [24]. Если пользоваться данными этой работы, то, как видно из (5) и (8а), величина $\frac{d(M)_1}{dt}$ окажется еще меньше. Полученное значение $\frac{d(M)_1}{dt}$ соответствует начальному содержанию этана (0,54%), т. е. является начальной скоростью снижения предела. Как видно из выражений (5) и (5а), по мере расходования этана скорость снижения предела по абсолютной величине становится еще меньше.

Необходимо отметить, что приведенное выше значение $\frac{d(M)_1}{dt}$ соответствует случаю, когда O_2 расходуется только в реакциях зарождения и разветвления цепей (реакции (0) и (II)). С другой стороны,

[1] При длительном проведении опытов над MgO скорость подпредельного падения давления уменьшается (см. также [15]). Однако и эта скорость достаточно большая, и расходование ингибитора не искажает предел в рассмотренных условиях.

известно, что при высоких температурах окислы металлов, и в том числе ZnO и MgO, катализируют окисление водорода и водородсодержащих соединений [25, 26]. Поэтому в данном случае расходование O_2 может быть обусловлено не только реакциями (0) и (II), но также каталитической реакцией на MgO, не приводящей к зарождению цепей. Очевидно (см. например, уравнение (5), что при учете расхождения O_2 также по этой каталитической реакции скорость снижения предела будет еще меньше.

Из полученных данных видно, что при одинаковом давлении под первым пределом в присутствии ингибитора и без него величины dP/dt весьма близки. Можно показать, что если бы расходование O_2 было обусловлено в основном реакциями (II) и (0), то это не должно было иметь места, так как в присутствии ингибитора фактор φ намного меньше (с учетом его отрицательного знака). Это означает, что каталитическая реакция на MgO играет заметную роль в подпредельном окислении H_2. Отсюда, в свою очередь, следует, что величина $\frac{d(M)_1}{dt}$ еще меньше.

Укажем также, что уравнение (4) не учитывает дополнительное ингибирование подпредельного процесса этиленом, образующимся в результате превращения этана. Как было сказано выше, воспламенение водорода вблизи P_1 ингибируется этиленом слабее, чем этаном. Кроме того, над первым пределом влияние образующегося в периоде индукции этилена на предел несущественно. В случае же начальных давлений ниже первого предела для возникновения воспламенения требуется не только бо́льшая скорость снижения предела по сравнению со скоростью подпредельного падения давления, но и заметное расходование ингибитора. В этом случае должно сказываться ингибирующее действие этилена (и других промежуточных продуктов превращения этана) ввиду их значительных концентраций. Это означает, что величина $|d(M)_1/dt|$, рассчитанная по уравнению (5), является верхней границей скорости смещения предела, соответствующей случаю, когда промежуточные продукты превращения ингибитора не проявляют ингибирующего действия.

При меньших f_{RH}, обычно используемых при изучении пределов ингибированного этаном воспламенения H_2, скорость снижения предела будет еще меньше, как это следует из выражения (5). Значит, при этих f_{RH} снижение предела тем более не может привести к воспламенению смеси, начальное давление которой ниже начального положения первого предела.

Аналогичное рассмотрение смещения второго предела (P_2), вызванного расходованием этана в термической реакции вне области воспламенения, показывает, что при $P_0/P_2 \geqslant 1{,}04$, и в условиях, далеких от условий перехода к третьему пределу, скорость этого смещения незначительна. Это обусловлено тем, что вследствие относительно низких температур ($T < 490°$ C) значения k_0, k_2 и k_5 малы. Учитывалось, что важными реакциями HO_2, приводящими к обрыву цепей на втором пределе, являются:

$$2HO_2 = H_2O_2, \qquad \text{(XIII)}$$

$$H + HO_2 = H_2 + O_2. \qquad \text{(IX)}$$

Из сказанного выше и, в частности, из уравнения (5) следует, что путем быстрого, искусственного разложения ингибитора, например при помощи светового импульса, в определенных условиях (см. [4]) можно вызвать самовоспламенение смеси.

В отличие от расходования ингибитора вне области воспламенения, в зоне нестационарного течения процесса после периода индукции ингибитор расходуется очень быстро. Действительно, в этом случае

концентрации атомов и радикалов, эффективно реагирующих с ингибитором, достигают значительных величин, намного превышающих концентрации этих частиц вне области воспламенения. И поскольку содержание ингибитора намного меньше содержания компонентов горючей смеси, то уже на самых начальных стадиях горения ингибитор в основном расходуется, и его влияние на дальнейшее течение процесса практически не сказывается. Поэтому, в отличие от эффективного влияния ингибитора на границы области самовоспламенения, его роль в начавшемся процессе горения несущественна. Исключением могут быть случаи, когда в ходе превращения первоначального ингибитора образуются продукты, выступающие как отрицательный катализатор, т. е. регенерирующиеся после каждого акта ингибирования. В случае этана такие продукты не образуются.

Из сравнения кинетических кривых на рис. 1, *а*, *б*, соответствующих близким величинам отношения начального давления к пределу, следует, что наличие этана в начальной смеси действительно практически не влияет на скорость горения. Приведенные на рис. 1 данные позволяют рассмотреть зависимость конечной глубины превращения основных компонентов от превышения начального давления (P_0) над пределом (P_1) при воспламенении. Обозначим относительную величину конечного выгорания O_2 через η_∞:

$$\eta_\infty = \frac{(O_2)_0 - (O_2)_\infty}{(O_2)_0}, \tag{12}$$

где $(O_2)_0$ и $(O_2)_\infty$ — концентрации O_2 в начале воспламенения и в конце горения. Учитывая, что в брутто реакции

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

изменение числа молей смеси равно числу молей прореагировавшего O_2, и заменив концентрацию кислорода давлением, из выражения (12) получаем:

$$\eta_\infty = 3\frac{P_0 - P_\infty}{P_0}.$$

При экспериментальном определении η_∞ в качестве P_∞ использовались значения давления, соответствующие концу резкого его падения при окончании горения. Вводилась небольшая поправка ($\simeq 15\%$) на поглощение образующихся в ходе горения паров воды стенками сосуда. Полученная таким образом зависимость η_∞ от P_0/P_1 для случаев ингибированного и неингибированного воспламенения представлена на рис. 3. На этом рисунке приведена также теоретическая зависимость η_∞ от P_0/P_1 для смеси без ингибитора, рассчитанная по формуле [21]:

$$\eta_\infty = -\frac{P_1}{P_0}\ln(1 - \eta_\infty). \tag{13}$$

Это выражение соответствует рассматриваемому обычно в химической кинетике случаю, когда удельная скорость гетерогенного обрыва цепей не меняется в ходе изотермического цепного процесса.

На рис. 3 видно, что в случае горения без этана величина η_∞, определенная экспериментально, значительно превышает величину конечного выгорания, рассчитанную по выражению (13). Это находится в согласии с данными работ [27—29].

Как было сказано выше, при ингибированном горении смесь быстро обедняется ингибитором, и процесс после начальных стадий должен протекать практически в отсутствие ингибитора. Поэтому, в той мере, в какой величина η_∞ определяется начальным давлением и пределом воспламенения, в качестве таковых выступают начальное давление смеси с ингибитором и предел воспламенения смеси без ингибитора.

Это означает, что при одинаковом превышении начального давления над первым пределом исходной смеси глубина выгорания в случае ингибированного воспламенения должна быть больше, чем в случае неингибированного воспламенения. Это было учтено при расчете η_∞ в случае неингибированного воспламенения.

Величина η_∞, рассчитанная по (13) с использованием начального давления смеси $2H_2+O_2+0{,}54\%\ C_2H_6$ (8,64 тор) и предела воспламенения смеси $2H_2+O_2$ без этана (6,36 тор), составляет 0,48. Как известно [21], в выражении (13) не учтена реакция квадратичного обрыва цепей

$$O+OH=O_2+H,$$

которая при горении H_2 в этих условиях над первым пределом играет значительную роль [27, 30]. Это означает, что при учете этой реакции и при том же предположении о неизменности эффективной константы скорости гетерогенного обрыва цепей расчетная величина η_∞ получится еще меньше. Между тем, наблюдаемая на опыте величина η_∞ при этом начальном давлении равна 0,8 (см. рис. 3).

Таким образом, как и в случае без ингибитора, при ингибированном горении выше определенного начального давления глубина выгорания значительно превышает расчетную. Это превышение экспериментальных величин η_∞ над расчетной находится в согласии с высказанной в работе [27] возможностью «аномально» больших скоростей и глубин превращения в цепных реакциях в результате уменьшения эффективной константы скорости гетерогенного обрыва цепей в ходе горения. Эти «аномальности» наблюдаются лишь выше таких начальных давлений, которые в определенной мере превышают первый предел.

Определенный вклад в кинетику процесса вносит саморазогрев. Однако, как показано в работах [29, 31], «аномальные» явления в основном объясняются гетерогенными процессами, замедляющими обрыв цепей на стенке или приводящими к выбросу активных центров в объем. Необходимо отметить, что эти гетерогенные реакции как по своему характеру, так и по влиянию на гомогенный процесс, коренным образом отличаются от хорошо известного явления распада молекул на горячих поверхностях, иногда также приводящего к выходу осколков молекул в газовую фазу. В цепных реакциях распад молекул на поверхности представляет собой лишь гетерогенное зарождение цепей и, поэтому, не может привести ни к увеличению максимальной скорости цепного процесса в зоне нестационарного его течения, т. е. в надкритической области, ни к увеличению конечной глубины превращения.

Наблюдаемые же нами «аномальные» явления вызваны такими гетерогенными процессами, которые протекают при участии атомов и радикалов и приводят к уменьшению скорости гетерогенного обрыва цепей или к их гетерогенному продолжению.

Поступила в редакцию
5/VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. R. R. Baldwin. Trans. Faraday. Soc., 1964, **60**, 527.
2. В. В. Азатян. В сб. «Ингибирование цепных газовых реакций». Алма-Ата, Изд-во Каз. ГУ, 1971, с. 22.
3. А. В. Парийская, В. И. Веденеев. В сб. «Ингибирование цепных газовых реакций». Алма-Ата, Изд-во Каз. ГУ, 1971, с. 22.
4. В. В. Азатян. Кинетика и катализ (в печати), 1974.
5. R. R. Baldwin, R. F. Simmons. Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, 964.
6. В. В. Азатян. Докл. АН СССР, 1971, **196**, 617.
7. В. В. Азатян. А. Б. Налбандян, Цуй Мен Юань. Докл. АН СССР, 1963, **149**, 1095.

8. R. R. Baldwin, R. F. Simmons, R. W. Walker. Trans. Faraday Soc., 1966, **62**, 2486.
9. В. В. Азатян. Канд. дисс., ИХФ АН СССР, 1963.
10. Е. Н. Александров, В. В. Азатян. Докл. АН СССР, 1973, **210**, 1358.
11. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 479.
12. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.
13. Е. Т. Денисов. Усп. хим., 1973, 42, 361.
14. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ, 1961, **2**, 341.
15. Е. Н. Александров. Канд. дисс., ИХФ АН СССР. М., 1974.
16. В. В. Азатян. Арм. хим. журнал, 1967, **20**, 577.
17. S. C. Kurzius, M. Boudart. Comb. Flame, 1968, **12**, 477.
18. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов. Докл. АН СССР, 1969, **184**, 625.
19. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М., «Наука», 1970.
20. Von H. G. Wagner, J. Wolfrum. Angew. Chem., 1971, **83**, 561.
21. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
22. D. L. Baulch, D. D. Drysdale a. o. Evaluated kinetic dataes for high temperature reactions. V. 1, London, 1972.
23. D. J. Cheng, P. L. Blackshear. J. Chem. Phys., 1972, **56**, 213.
24. C. J. Jachimoski, W. M. Houghton. Comb. Flame, 1971, **17**, 25.
25. О. В. Крылов. Катализ неметаллами. Л., «Химия», 1967.
26. В. В. Поповский. Докт. дисс., Томск, 1973.
27. В. В. Азатян, Н. Н. Семенов. Кинетика и катализ, 1972, **13**, 17.
28. В. В. Азатян, Е. Н. Александров, М. С. Хачатрян. ФГВ, 1973, **9**, 456.
29. Е. Н. Александров, А. И. Поройкова и др. Кинетика и катализ, 1973, **14**, 543.
30. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов. Сб. «2-ой Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву». Черноголовка — Ереван. 1969, с. 141.
31. В. В. Азатян, М. Г. Нейгауз и др. Кинетика и катализ, 1974, **15**, 6.

УДК 536.46

ГАЗОЛАЗЕРНАЯ РЕЗКА МЕТАЛЛОВ

Т. В. Быстрова, Г. И. Козлов, В. А. Кузнецов, В. И. Лисицин, В. М. Тришкин

(Москва)

Одно из новых направлений практического применения лазерной техники — газолазерная резка (ГЛР) различных материалов [1—9] — представляет собой совместное воздействие сфокусированного лазерного излучения и газовой струи на материал, приводящее к его плавлению (разрушению) и гидродинамическому удалению из зоны реза.

Отличительная особенность и в то же время преимущество ГЛР перед другими способами (кислородной и плазменной резкой) заключается в том, что при использовании лазера удается сконцентрировать всю мощность лазерного излучения на очень малой площади поверхности материала размером 0,1—0,3 мм и тем самым получить высокие плотности потока энергии порядка 10^6 Вт/см^2, что позволяет делать очень узкие резы с хорошим качеством кромок и малой зоной термического влияния.

РЕЖИМЫ ГАЗОЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ МЕТАЛЛОВ

Анализ газолазерной резки металлов показывает, что возможно существование нескольких режимов процесса в зависимости от мощности лазерного излучения, а также от реакционных и теплофизиче-