

УДК 541.128+622.612

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. ЛОВАЧЕВ, В. Т. ГОНТКОВСКАЯ

РЕГЕНЕРАТИВНОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 X 1971)

Изучению детального механизма ингибирования самовоспламенения и пламен за последние два десятилетия было посвящено много работ (¹⁻¹²). Этот интерес обусловлен как практическим применением ингибирования для целей взрывобезопасности и при пожаротушении, так и стремлением к углублению понимания механизма горения и особенностей развития цепных реакций во фронте пламени. По-видимому, можно надеяться, что выяснение действия ингибиторов на пламена позволит увеличить их эффективность при практическом применении и даст новые критерии в оценке потенциальных возможностей и в поиске новых веществ или средств, оказывающих более сильное воздействие.

Наиболее эффективными ингибиторами пламен являются бромосодержащие вещества. Общепринятый механизм их действия состоит в том, что

Таблица 1

Времена реакции (сек.) для бедных и богатых смесей при
 $P = 760$ мм рт. ст. и $T = 1000^\circ \text{K}$

$[\text{H}_2]_0 : [\text{O}_2]_0$	Без ингибирования при $[\text{HBr}]_0 = 0$ по схеме (I) — (18)	С ингибированием при $[\text{HBr}]_0 = 0,01$
-----------------------------------	--	--

При прямом ингибировании (по схемам (1)—(18) и (I) —(III))

1:9	0,00015	$k_{\text{II}} = k_{-\text{II}} = k_{\text{III}} = k_{-\text{III}}$	при всех k_i
9:1	0,00013	0,00018	0,00018
		0,00020	0,00020

При регенеративном ингибировании (по схеме (I) —(VII))

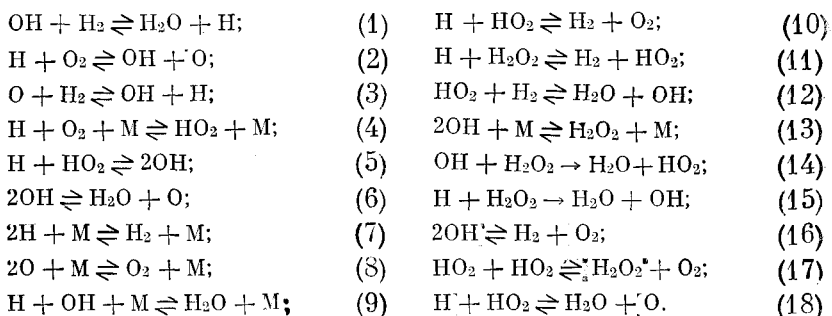
1:9	0,00015	$k_{\text{VII}} = k_{-\text{VII}} = k_{\text{VI}} = k_{-\text{VI}} = 0$	при всех k_i
9:1	0,00013	0,00072	0,40
		0,00030	0,39

атомы Н, ОН или О, реагируя с ингибитором или его производным, исчезают и заменяются малоактивными атомами Вг. Ряд авторов считает, что атом брома вызывает то или иное продолжение цепи и что поэтому в кинетической схеме ингибирования необходимо учитывать элементарные процессы, которые его уводят. Авторы экспериментальных работ (¹⁻¹²) в основном сходятся на том, что общепринятый механизм действия ингибиторов объясняет данные по снижению скорости пламени и по сужению концентрационных пределов распространения. Все бромосодержащие ингибиторы оказывают на богатые водородо-воздушные пламена значительно более сильное действие, чем на бедные.

Схема окисления водорода более всего изучена, а константы (¹³) ее элементарных процессов неоднократно измерялись на опыте. Поэтому представлялось наиболее целесообразным выяснение детального механизма ин-

гпбирования провести на схеме окисления водорода. Был выбран простейший ингибитор HBr. Более сложные бромсодержащие соединения только затруднили бы задачу вследствие того, что кинетика их первоначального распада не могла бы быть однозначно интерпретирована. Кинетическая схема (1) — (9) в водородо-воздушном пламени изучалась в (¹⁴, ¹⁵) и было установлено, что расчетные и опытные значения скоростей пламени (¹⁵) находятся в удовлетворительном согласии. Последующее изучение принципиальных особенностей развития окисления водорода при глубоких степенях превращения осуществлялось на изотермической кинетике по схеме (1) — (17) (¹⁶, ¹⁷). Такой подход был более простым, чем решение неизотермической задачи для пламени (¹⁴, ¹⁵), и в то же время он позволил выяснить ряд общих и принципиальных закономерностей.

Кинетическая схема



Общепринятая схема ингибирования



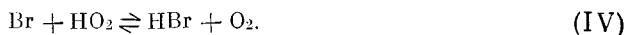
Система кинетических изометрических уравнений для всех компонент по схеме (1) — (18) и (I) — (III) решалась на ЭВМ при k_i по (¹³). Считалось, как и в (¹⁶, ¹⁷), что время реакции $t_p = t_{90} - t_{10}$, где t_{10} и t_{90} — времена, отвечающие 10 и 90% образования H_2O . При таком способе определения t_p исключается время задержки воспламенения $t_z = t_{10}$, которое не оказывает влияния на развитие реакции во фронте пламени вследствие диффузии активных центров в сторону свежей смеси. Эффект воздействия ингибирования определялся по изменению времен t_p . Для исследования были выбраны две исходные смеси: $[\text{H}_2]_0 : [\text{O}_2]_0 = 0,4 : 0,9$ и $[\text{H}_2]_0 : [\text{O}_2]_0 = 0,9 : 0,4$; при добавлении ингибитора HBr соотношение H_2 и O_2 в этих смесях не менялось.

В табл. 1 приводятся данные по воздействию процессов (I) — (III) при давлении 760 мм рт. ст., температуре 1000° К и исходной концентрации $[\text{HBr}]_0 = 0,01$: процессы (I) — (III) действуют как ингибирующие; воздействие на бедные и богатые смеси почти одинаково; по абсолютной величине эффект значительно меньше наблюдавшегося на опыте. Если вычислить t_p при $k_I \neq k_{II} \neq k_{III} \neq 0$ и $k_{-I} = k_{-II} = k_{-III} = 0$, то можно убедиться, что учет обратных процессов не играет сколько-нибудь заметной роли.

Итак, главные расхождения в следующем: эффект ингибирования богатых пламен, наблюдаемый на опыте (⁸⁻¹⁰), примерно на порядок превышает результат табл. 1; по опытным данным богатые пламена ингибируются значительно сильнее, чем бедные. Эти расхождения, по-видимому, следует квалифицировать как качественные. Согласующееся с опытом воздействие может быть достигнуто с помощью нового принципа ингибирования

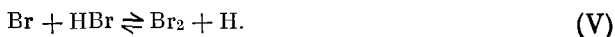
ния, при котором в ходе развития цепной реакции осуществляется регенерация исходного ингибитора или каких-либо иных веществ, способных к возобновлению увода активных центров. Относительная простота реакционной системы и исходного ингибитора позволяют сделать вывод, что регенерироваться могли бы только два вещества — HBr и Br_2 .

Процесс, который рассматривался многими авторами как средство для увода атома Br , осуществляющего продолжение цепи (например, $k_{-1} [\text{H}_2] [\text{Br}]$), мог бы быть регенератором HBr :



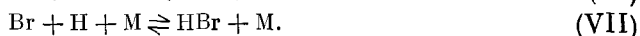
Однако сразу же ясно, что регенерация HBr по (IV) могла бы привести к усилению воздействия ингибирования только в бедных пламенах, так как концентрации HO_2 в них ⁽¹⁶⁾ значительно выше, чем в богатых (см. табл. 1).

Образование Br_2 может быть получено по процессу



Процесс (25) идет с весьма высокой энергией активации и поэтому не может обеспечить образование Br_2 с заметной скоростью.

Изучение поведения кинетических уравнений по схеме (1) — (17) ⁽¹⁶⁾ показало, что в период времени t_p у богатых смесей важную роль играет процесс $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$. Поэтому можно было предполагать, что основными регенерирующими процессами будут



Процесс (VI) мог бы быть существенным при достаточно высоких давлениях и значительных концентрациях Br . Процесс (VII) мог бы конкурировать с (VI) в тех случаях, когда концентрация атома H превышает концентрацию Br . При этом скорость регенерации HBr была бы более высокой, чем скорость образования Br_2 . Без участия (VII) при малых начальных концентрациях исходного $[\text{HBr}]_0$ эффект ингибирования водородно-воздушных пламен был бы мало заметен. Наблюдаемое на опыте ^(1, 8-10) наиболее сильное воздействие проявляется при низких концентрациях $[\text{HBr}]_0$, и это скорее всего вызвано влиянием процесса (VII).

Регенерирование ингибитора по (VI) и (VII) приводит к тому, что исходные процессы ингибирования $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ и $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ многократно повторяются, так как концентрации HBr и Br_2 восстанавливаются (табл. 1). Для констант k_{II} , k_{III} , k_{IV} , k_{-V} было принято значение 10^{13} , а для k_{VI} и k_{VII} величина $3,6 \cdot 10^{15}$; $k_{\text{I}} = 5 \cdot 10^{13} \exp(-1710/RT)$. Значения k_{-I} , k_{-II} , k_{-III} , k_{-IV} , k_V , k_{-VI} и k_{-VII} были вычислены по константам равновесия.

Возможно, что и в других кинетических системах проявляется регенеративное ингибирование — восстановление исходного вещества или образование новых промежуточных компонент, способных достаточно эффективно уводить активные центры цепной реакции. При этом регенерация исходного или появление промежуточного ингибитора могут быть обеспечены элементарными процессами иного типа, чем (VI) или (VII). Общий пример такого процесса приводился в ⁽³⁾:



здесь X — атом галогена, а Na — водородсодержащее вещество.

Результаты настоящей статьи следует в основном рассматривать как принципиальные и качественные. Отсутствие достаточно точных данных

по константам ряда элементарных процессов не позволяет дать исчерпывающую количественную характеристику эффекта регенеративного ингибирования.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. F. Simmons, H. G. Wolfhard, *Trans. Farad. Soc.*, **51**, 1211 (1955).
² F. H. Garner, R. Long et al., VI Symp. (Intern.) on Combustion, N. Y., 1957, p. 802. ³ W. A. Rosser, H. Wise, J. Muller, VII Symp. (Intern.) on Combustion, London, 1959, p. 175. ⁴ A. Levy, J. W. Droege et al., VIII Symp. (Intern.) on Combustion, Baltimore, 1962, p. 524. ⁵ C. P. Fenimore, G. W. Jones, *Comb. and Flame*, **7**, 323 (1963). ⁶ W. F. Wilson, X Symp. (Intern.) on Combustion, Pittsburgh, 1965, p. 47. ⁷ D. R. Blackmore, G. O'Donnell, R. F. Simmons, X Symp. (Intern.) on Combustion, Pittsburgh, 1965, p. 303. ⁸ R. N. Butlin, R. F. Simmons, *Comb. and Flame*, **12**, 447 (1968). ⁹ А. Н. Баратов, Проблемы горения и тушения, М., 1968, стр. 32. ¹⁰ А. Н. Баратов, Ф. А. Карагулов, В. И. Макеев, Проблемы горения и тушения, М., 1968, стр. 71. ¹¹ H. Edmondson, M. P. Heap, *Comb. and Flame*, **13**, 472 (1969). ¹² D. R. Clark, R. F. Simmons, *Trans. Farad. Soc.*, **66**, 1423 (1970). ¹³ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, М., 1970. ¹⁴ Л. А. Ловачев, В. Я. Басевич и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 1256. ¹⁵ То же, **1971**, 881. ¹⁶ Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, III Всесоюзн. симпозиум по горению и взрыву, Черногловка, 1971, стр. 265. ¹⁷ Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, *ДАН*, **200**, 878 (1971).