

УДК 541.128+622.612

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. И. КСАНДОПУЛО, Б. Я. КОЛЕСНИКОВ, Д. С. ОДНОРОГ

**ПРОФИЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗОНЕ ФРОНТА ПЛАМЕНИ
ПРОПАН — ВОЗДУХ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 25 XII 1973)

Измерение концентрации атомов водорода и других радикалов прямыми методами в холодной зоне фронта горячего пламени при атмосферном давлении на расстоянии 1—2 мм от светящейся границы представляется трудной задачей. Имеются лишь данные по суммарной концентрации атомов водорода в зоне пламени, где показано, что ее величина в водородном и бедном углеводородном пламенах достигает 5—10% (¹⁻⁴). Концентрацию атомов водорода в соответствующей точке фронта можно измерить по профилям концентрации и скорости реакции избирательно действующего ингибитора, введенного в свежую смесь. Это одновременно позволит судить и о механизме действия ингибитора на пламя. В качестве такого ингибитора избран тетрафтордибромэтан (ТФ — пламя II). (В дальнейшем неингибированное пламя будем называть пламя I.)

В работе (⁵) нами показано, что ТФ преимущественно реагирует с атомарным водородом, диффундирующим из горячей зоны пламени:



Энергия активации этой реакции составляет 5 ккал/моль (⁶).

Термическим распадом ТФ пренебрегаем, поскольку скорость этого процесса намного меньше, чем для реакции (1), как следует из (⁷). По этой же причине исключаем из кинетической схемы и реакцию ТФ с атомами брома, так как по аналогии с (⁸) ожидаемая величина энергии активации этого процесса равна ~25 ккал/моль.

Реакция (1) имеет следующие возможные продолжения во фронте (^{5, 9}):



Предлагаемый здесь метод позволяет измерить концентрацию атомов водорода во фронте лишь ингибированного пламени. Приняв, что ТФ расходуется преимущественно в реакции (1), по экспериментальным профилям температуры и концентрации ТФ и расчетной суммарной скорости убыли ТФ можно оценить профиль концентрации атомов водорода:

$$[\text{H}] = K_{\text{ТФ}}/k_1[\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2]. \quad (10)$$

Для сравнения рассчитан профиль концентрации атомов водорода в чистом пламени по измеренной скорости убыли пропана. Расчет велся в предположении, что в области температур до 450° К убыль пропана во фронте пламени за время $\sim 10^{-3}$ сек. протекает по следующему механизму ⁽¹⁰⁾:



Наряду с этим процессом, требующим энергии активации ~ 6 ккал/моль, атомы водорода могут реагировать с разветвлением:



Однако в низкотемпературной части фронта пламени представляются вероятными менее энергоемкие реакции:



Энергия активации реакции (15) для пропана менее 4 ккал/моль ⁽¹¹⁾. Радикал HO_2 может реагировать и в других направлениях:



Учитывая также реакцию



и пренебрегая в условиях почти комнатной температуры прочими каналами убыли C_3H_8 , HO_2 , O и OH ввиду их значительно меньшей скорости, в квазистационарном приближении находим решение системы кинетических уравнений, составленных по реакциям (11)–(18):

$$[\text{H}] = -K_{\text{C}_3\text{H}_8} / \left[k_{14}[\text{C}_3\text{H}_8] + [\text{O}_2] \left\{ 3k_{12} + 2k_{13}[\text{M}] \frac{k_{14} + k_{16}}{k_{14} + k_{16} + k_{17}} \right\} \right]. \quad (19)$$

Для расчета использовались следующие значения констант скоростей: $k_1 = 1,8 \cdot 10^{13} \exp[-5100/RT]$ ⁽⁶⁾; $k_{11} = 10^{13,01} \exp(-6220/RT)$ ⁽¹¹⁾; $k_{12} = 10^{14,19} \exp[-16730/RT]$ ⁽¹¹⁾; $k_{13} = 10^{14,71}$ ⁽¹¹⁾. Согласно ⁽¹²⁾, принималось, что $k_{14} : k_{16} : k_{17} = 1 : 12 : 10$.

Вклад реакции разветвления (12) будет возрастать по мере приближения реагирующей смеси к горячей зоне пламени. Диффузией в холодную смесь OH , O и других радикалов из горячей зоны пламени пренебрегаем в сравнении с диффузией атомов H , поскольку последние обладают большими скоростями и меньшей реакционной способностью. Концентрация OH на холодной границе фронта, согласно (11)–(18), определяется концентрацией H . Следовательно, хотя углеводороды в основном расходуются в реакции с OH , первопричиной зарождения цепей в предпламенной зоне является диффузия атомов водорода из высокотемпературной области пламени.

Пламя пропан-воздушной смеси (4,5% пропана) создавалось на конической стеклянной горелке с внутренним диаметром отверстия 9 мм. В используемом пропане содержалось 2,1% пропилена и следы ($\sim 0,05\%$) этилена с ацетиленом. Предварительно перегнанный ингибитор ТФ (марки ч.) вводился в исходную смесь в виде паров из термостатированной (20° С) ячейки. Количество его составляло 1,2 об.% (скорость горения пропан-воздушной смеси с этой добавкой уменьшается на $\sim 40\%$).

Методика отбора проб, их анализ, измерение температурных профилей и расчеты потоков обсуждены ранее ⁽¹⁰⁾. Профили суммарных скоростей

реакций K_i каждого из компонентов пламенных газов получены численным дифференцированием профилей потоков:

$$K_i = \frac{\rho_0 v_0}{M_i A} \frac{d\sigma_i}{dz}, \quad (20)$$

где ρ_0 и v_0 — плотность и массовая скорость свежей горючей смеси, M_i — молекулярный вес i -го компонента, σ_i — массовая доля потока i -го вещества, A — отношение площадей трубок тока, z — расстояние по нормали от внутренней границы светящейся зоны. Профили массовых потоковых долей веществ приведены в работах (^{10, 13}). На рис. 1 представлены рассчитанные профили суммарных скоростей реакции ТФ, пропана и кислорода

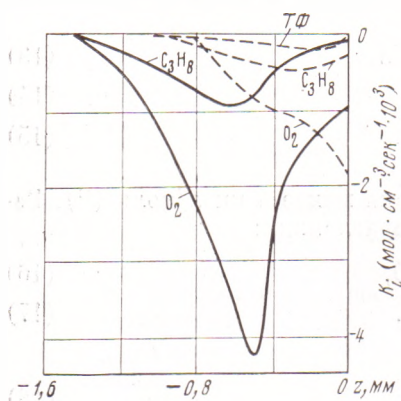


Рис. 1

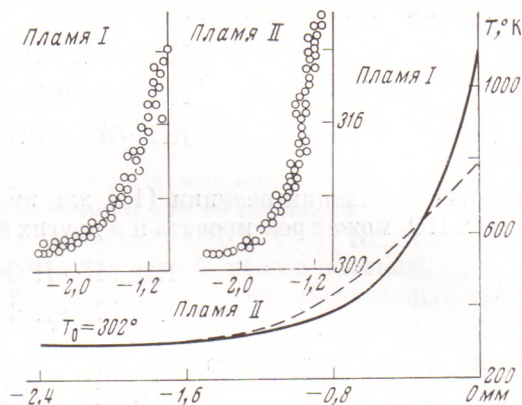


Рис. 2

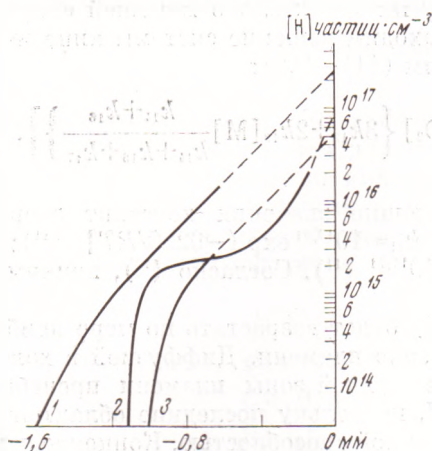


Рис. 3

Рис. 1. Суммарные скорости реакций K_i для C_3H_8 , O_2 и ТФ. Сплошные кривые — пламя I, штриховые — пламя II

Рис. 2. Температурные профили

Рис. 3. Профили концентрации атомов водорода во фронте пламени. 1 — $[H]$, рассчитанная по $K_{C_3H_8}$ в пламени I; 2 — $[H]$, рассчитанная по $K_{ТФ}$ в пламени II; 3 — $[H]$, рассчитанная по $K_{C_3H_8}$ в пламени II

в пламенах I и II. Видно, что процесс убыли веществ наблюдается почти при температурах исходной газовой смеси (рис. 2). На рис. 3 представлены профили концентраций атомов водорода, рассчитанные по скорости убыли ТФ и пропана в ингибированном и в неингибированном пламенах. Расчет концентрации атомов H по формуле (10) производился до температур, не превышающих $450^\circ K$, выше которой можно ожидать существенного усложнения механизма убыли C_3H_8 (реакции (11)–(18)). Все три оценки концентрации атомарного водорода по порядку величины близки. В области, где протекание реакции начинает обнаруживаться масс-спектрометром, $[H] \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$. На внутренней границе светящейся зоны (0 мм) экстраполяция профилей $[H]$ дает величину $[H] \approx (1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что можно сравнить с измерениями, выполненными в работах (¹⁻⁴).

Оценка концентрации атомов Н по скорости убыли ТФ, вероятно, более точна, чем по суммарной скорости убыли пропана. Обращает на себя внимание плато на кривой [Н] в области $(-0,9 \div -0,6)$ мм (рис. 3, 2). Более крутой спад концентрации атомов водорода вблизи зоны свечения в пламени II по сравнению с пламенем I (рис. 3, 1), очевидно, связан с существованием в этой области пламени II реакций увода атомов водорода из реакционной смеси. Такие реакции могут протекать по схеме (1) — (9), т. е. в определенной области ингибированного пламени создается экран из Вг и НВг, значительно ослабляющий поток атомов Н из высокотемпературной зоны. В этом случае появление плато на рассматриваемой кривой, позволяет предположить существование дополнительного источника атомов Н в предпламенной зоне. Образование экрана из Вг и НВг может объяснить характерную особенность ингибированного пламени, заключающуюся в торможении процессов зарождения цепей в низкотемпературной части фронта.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступило
18 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Butewicz, C. G. James, T. M. Sugden, Proc. Roy. Soc. A, v. 235, 8 (1956).
- ² C. P. Fenimore, C. W. Jones, J. Phys. Chem., v. 62, 693 (1958). ³ R. Reid, R. Wheeler, J. Phys. Chem., v. 65, 527 (1961).
- ⁴ Ю. М. Гершензон, В. В. Дубинин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 464.
- ⁵ Б. В. Карпинский, Ю. А. Рябикин и др., В сборн. Горение и взрыв, «Наука», 1972, стр. 716.
- ⁶ З. А. Мансуров, Диссертация, Каз. гос. унив., Алма-Ата, 1973.
- ⁷ И. М. Абдурагимов, Г. Я. Дриккер и др., В сборн. Горение и взрыв, «Наука», 1973, стр. 712.
- ⁸ K. C. Ferguson, K. Whittle, J. Chem. Soc. Farad. Trans., v. 68, 306 (1972).
- ⁹ Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, ДАН, т. 204, 379 (1972).
- ¹⁰ Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников и др., В сборн. работ по химии, в. 3, Алма-Ата, 1973, стр. 636.
- ¹¹ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1970.
- ¹² А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, т. 10, 701 (1969).
- ¹³ Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог, В сборн. работ по химии, в. 3, Алма-Ата, 1973, стр. 653.