

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 прямым 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%<sup>(1–4)</sup>. 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 неингибирированное пламя будем называть пламя I.)

В работе<sup>(5)</sup> нами показано, что ТФ преимущественно реагирует с атомарным водородом, диффундирующими из горячей зоны пламени:



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

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

Реакция (1) имеет следующие возможные продолжения во фронте<sup>(5, 9)</sup>:



Предлагаемый здесь метод позволяет измерить концентрацию атомов водорода во фронте лишь ингибирированного 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 (<sup>10</sup>):



Наряду с этим процессом, требующим энергии активации  $\sim 6$  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 (<sup>11</sup>). 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):

$$[H] = -K_{C_3H_8} / \left[ k_{11}[C_3H_8] + [O_2] \left\{ 3k_{12} + 2k_{13}[M] \frac{k_{14} + k_{16}}{k_{14} + k_{16} + k_{17}} \right\} \right]. \quad (19)$$

Для расчета использовались следующие значения констант скоростей:  $k_1 = 4,8 \cdot 10^{13} \exp[-5100/RT]$  (<sup>6</sup>);  $k_{11} = 10^{13,01} \exp(-6220/RT)$  (<sup>11</sup>);  $k_{12} = 10^{14,19} \exp[-16730/RT]$  (<sup>11</sup>);  $k_{13} = 10^{14,71}$  (<sup>11</sup>). Согласно (<sup>12</sup>), 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 терmostатированной (20° C) 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 (<sup>10</sup>). 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  $\rho_0$  и  $v_0$  — плотность и массовая скорость свежей горючей смеси,  $M_i$  — молекулярный вес  $i$ -го компонента,  $\sigma_i$  — 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

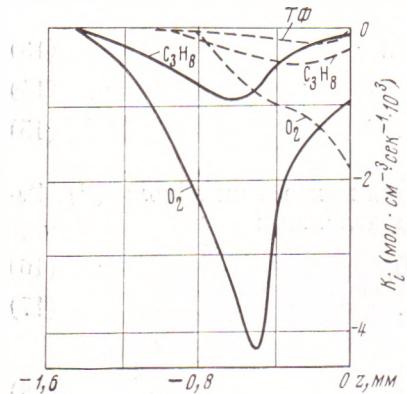


Рис. 1

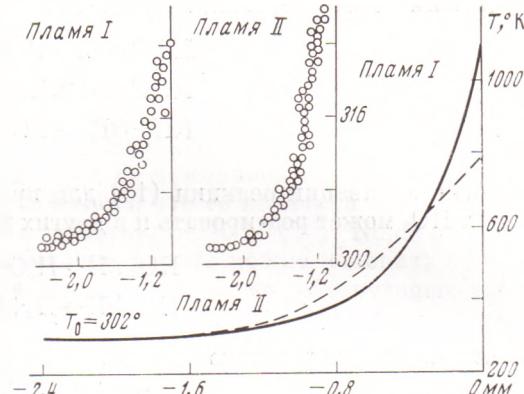


Рис. 2

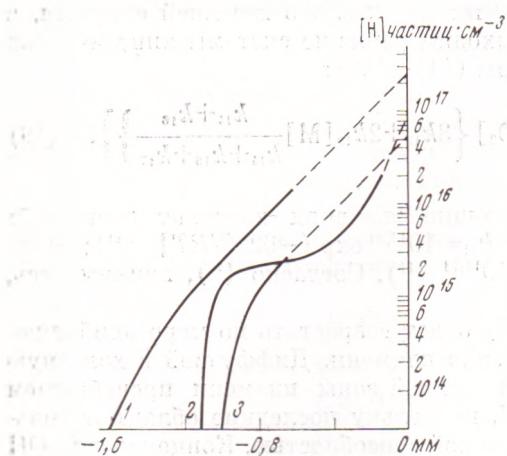


Рис. 3

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  $K_{TF}$  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 ингибиранном и в неингибиранном пламенах. Расчет концентрации атомов Н 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 кругой 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 ингибионного пламени создается экран из Br и HBr, 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 Br и HBr может объяснить характерную особенность ингибионного 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

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