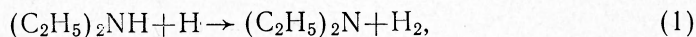


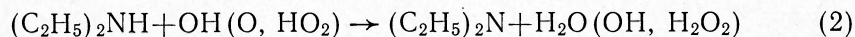
**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗОНА  
ФРОНТА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН.  
III. ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА ВБЛИЗИ ФРОНТА ПЛАМЕНИ  
В ПРИСУТСТВИИ ДИЭТИЛАМИНА**

*Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог  
(Алма-Ата)*

В статье [1] было описано влияние добавок  $C_2F_4Br_2$  (ТФ) на профили составов и температуры пропан-воздушного атмосферного пламени с предварительным смешением газов. Принималось, что ТФ реагирует, в основном, с атомарным водородом, который диффундирует из высокотемпературной области пламени, либо образуется в ходе некоторых процессов в низкотемпературной зоне. При ингибировании воспламенения бедных водород-кислородных смесей диэтиламин (ДА) значительно эффективнее ТФ [2]. Поэтому допускалось [2], что ДА реагирует не только с атомами H



но и с кислородсодержащими радикалами



Если верно предположение об образовании кислородсодержащих радикалов в низкотемпературной зоне фронта пламени в ходе реакций атомов водорода [1], то следует ожидать, что ДА окажется более эффективным ингибитором углеводород-воздушных пламен, чем ТФ. В данной работе исследовалось влияние добавок ДА на профили составов и температуры пропан-воздушного атмосферного пламени (пламя II). (В дальнейшем неингибированное пропан-воздушное пламя будем называть пламя I.)

Условия получения пламени пропан-воздушной смеси (4,5% об. пропана) и отбора проб подобны приведенным в работе [1]. Ингибитор ДА (марки ч.), предварительно перегнанный над металлическим натрием, добавлялся в горючую смесь в виде паров из термостатированной (20°C) ячейки в количестве 0,8% по объему. Скорость горения пропан-воздушной смеси с этой добавкой уменьшается на ~40%.

Методика анализа проб, измерение температурных профилей, расчеты потоков и суммарных скоростей реакций обсуждены ранее [1, 3]. Концентрации в пробах CO и  $CH_2O$  дополнительно определялись по масс-спектрам высокого разрешения [3]. В данной статье не приведены результаты по  $H_2$  ввиду их плохой воспроизводимости. Применявшийся нами способ периодического отбора проб не позволяет анализировать сильно адсорбирующиеся вещества —  $H_2O$  и ДА. Согласно [4], в пламенах с добавками азотсодержащих соединений образуется NO. В наших условиях малые количества образующейся NO в промежутке времени от отбора пробы до ее анализа, по-видимому, окисляются кислородом пробы до  $NO_2$ , которая сильно адсорбируется на стенках напускной системы масс-спектрометра и в пробах не обнаруживается.

На рис. 1 представлены профили температуры для неингибированного и ингибированного ДА пламен. Начальный подъем температуры более крутой в ингибированном пламени (в точке —1,2 мм для пламени I температура поднимается на 13°, а для пламени II на 34°). Однако температура на внутренней границе светящейся зоны в пламени II на 178° ниже, чем в пламени I.

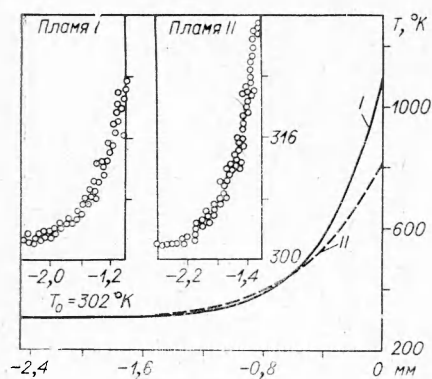


Рис. 1.

родсодержащим веществам можно признать удовлетворительными.

Введение ДА в горючую смесь смещает начало убыли  $C_3H_8$ ,  $O_2$  и накопления  $CO_2$  на  $\sim 0,4$  мм к зоне свечения (рис. 3). Однако температура в точке, где становится измеримой скорость реакции, еще мало отличается от комнатной. Максимумы скоростей расходования  $C_3H_8$ ,  $O_2$  и образования  $CO_2$ ,  $CO$  в пламени II достигаются ближе к светящейся зоне по сравнению с пламенем I (рис. 4). На внутренней границе светящейся зоны концентрация оставшегося кислорода составляет 19% от первоначальной величины (пламя II), тогда как в пламени I — только 7%. Соответственно суммарные скорости убыли  $C_3H_8$  и  $O_2$  в пламени II меньше, чем в пламени I (рис. 4). Максимальные скорости образования промежуточных углеводородов и  $CH_2O$  также достигаются ближе к зоне свечения (рис. 5, 6). Величины максимальных скоростей образования  $C_2H_4$  и  $CH_4$  заметно возрастают в ингибированном пламени, а  $C_3H_6$  — сильно уменьшаются (см. таблицу).

Сопоставление с результатами работы [1], где ингибитором служил ТФ, показывает, что общие черты воздействия на пропан-воздушное пламя у ДА и ТФ достаточно близки. Ингибирование этими добавками приводит к торможению убыли не только исходных компонентов горючей смеси, но и промежуточных веществ — углеводородов,  $CH_2O$ ,  $CO$ . Некоторое приближение к скоростям этих процессов в неингибированном пламени происходит за счет сдвига их в более высокотемпературную область.

Количественное сравнение эффективности ДА и ТФ, как ингибиторов исследуемого пламени, затруднено, так как при добавлении ДА происходит некоторое обогащение горючей смеси топливом. Однако, поскольку при одинаковом уменьшении скорости горения концентрация ДА в исходной смеси составляет лишь  $2/3$  концентрации ТФ, в линейном приближении можно считать, что ДА эффективнее ТФ. Этим косвенно подтверждается предположение о существовании в низкотемпературной зоне пропан-воздушного пламени кислородсодержащих радикалов  $HO_2$ ,  $OH$  и  $O$ .

Отсутствие профилей концентрации радикалов и атомов не позволяет полностью представить механизм горения и ингибирования. Оценка концентрации атомов  $H$  в пламени II, проведенная по скорости убыли пропана методом, описанным в работе [1], показана на рис. 7 (1 — пламя I, 2 — пламя II) вместе с такой же оценкой для пламени I. В согласии с результата-

Правильность анализов проб и расчетов диффузионных поправок проверялась по закону сохранения элемента, как и в [1, 3]. На рис. 2 представлен углеродный баланс для исследованной области пламени II. Очевидно, недостача углерода обусловлена тем, что в пробах не определяется содержание ДА. Если не учитывать начального содержания ДА в горючей смеси, то в рассматриваемой области пламени везде получается избыток углерода, соответствующий продуктам превращения ДА. Следовательно, за исключением ДА результаты по другим угле-

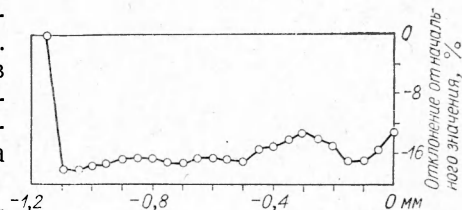


Рис. 2.

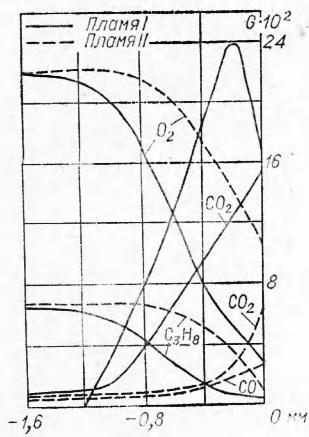


Рис. 3.

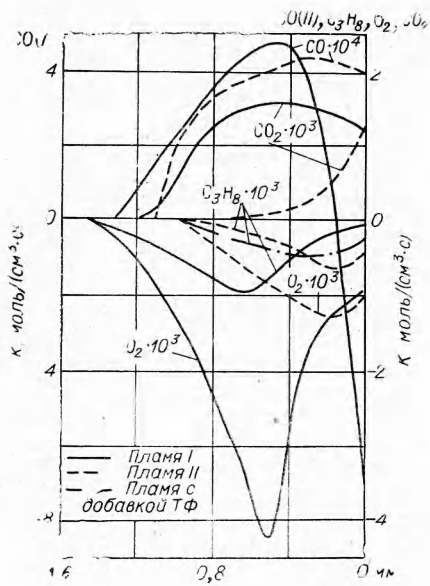


Рис. 4.

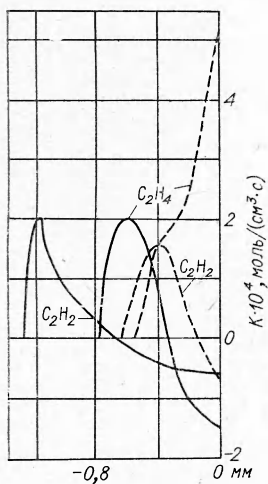


Рис. 5.

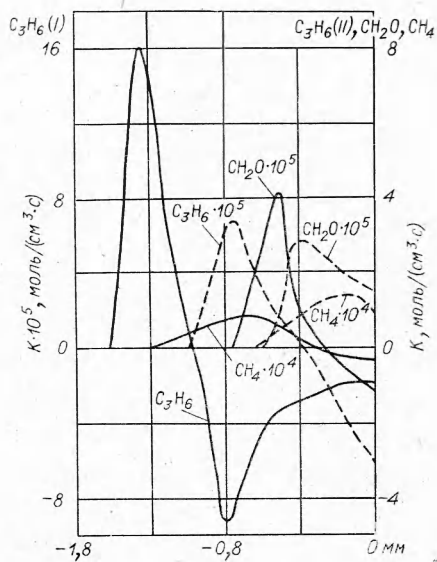


Рис. 6.

Максимальные суммарные скорости реакций стабильных веществ в пропан-воздушном пламени (моль/(см<sup>3</sup>·с))\*

Вещество	Пламена	
	I	II
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,0 · 10 <sup>-3</sup>	0,6 · 10 <sup>-3</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,6 · 10 <sup>-4</sup>	0,3 · 10 <sup>-4</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,0 · 10 <sup>-4</sup>	5,3 · 10 <sup>-4**</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,9 · 10 <sup>-4</sup>	1,5 · 10 <sup>-4</sup>
CH <sub>2</sub> O	4,3 · 10 <sup>-5</sup>	2,9 · 10 <sup>-5</sup>
CH <sub>4</sub>	8,5 · 10 <sup>-5</sup>	14,6 · 10 <sup>-5</sup>
O <sub>2</sub>	4,4 · 10 <sup>-3</sup>	1,3 · 10 <sup>-3</sup>
CO	4,8 · 10 <sup>-4</sup>	2,2 · 10 <sup>-4</sup>
CO <sub>2</sub>	1,6 · 10 <sup>-3</sup>	1,3 · 10 <sup>-3</sup>

\* Для C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и O<sub>2</sub> приведены максимальные суммарные скорости убыли, для прочих веществ — максимальные суммарные скорости их образования.  
\*\* Наибольшее рассчитанное значение на внутренней границе зоны свечения.

действие добавок ДА можно описать ослаблением потока активных частиц в низкотемпературную область пламени при прохождении через экран из NO и HNO (для ТФ — из Vg и HBr). Скорость расхождения ДА в момент начала горения непосредственно из наших результатов определить нельзя. Сравнение с работой [1] показывает, что место начала убыли пропана в пламенах, ингибированных ТФ и ДА, практически одно и то же, но суммарная скорость убыли пропана вначале заметно меньше в пламени, ингибированном ДА (см. рис. 4). Следовательно, ингибирующее действие ДА проявляется и при комнатной температуре, очевидно, исходными молекулами ингибитора.

Таким образом, низкотемпературная часть ингибированного пропан-воздушного пламени представляется состоящей из двух зон: зона низкотемпературного ингибирования, в которой H, O, OH, HO<sub>2</sub> реагируют с исходными молекулами ингибиторов, и зона экрана, в которой продукты превращения ингибиторов ослабляют диффузионный поток активных частиц в область зарождения цепей.

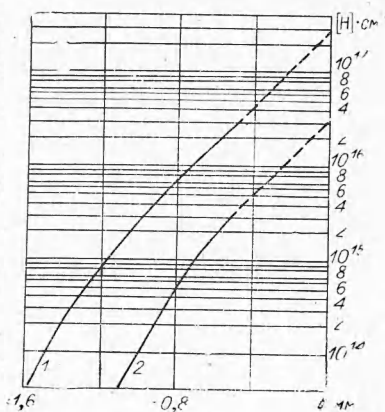


Рис. 7.

ми [1] добавление ДА в горючую смесь уменьшает абсолютную концентрацию атомов H в низкотемпературной зоне пламени.

Если воспользоваться близостью результатов исследования влияния добавок ТФ и ДА на пропан-воздушное пламя, то, по аналогии с [1], ингибирующее

Поступила в редакцию  
26/III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. ФГВ, 1975, 11, 1.
2. Б. В. Карпинский, Ю. А. Рябикини и др. В сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972.
3. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. ФГВ, 1974, 10, 6.
4. С. Р. Fenimore. Combust. Flame, 1972, 19, 289.