

вычислений относительно неплохо описывают значения  $\Phi_r$  и  $\Phi_p$  для установки «Предел». Это свидетельствует о возможности расчетного определения концентраций горючего и флегматизатора в точке флегматизации при горении смесей горючее — флегматизатор — закись азота.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов А. А., Заманский В. М., Скачков Г. И. Кинетика и катализ, 1978, 19, 1, 38.
2. Борисов А. А., Заманский В. М., Скачков Г. И. Там же.
3. Coward I. F., Jones G. W. Bulletin 503. Washington: Bureau of Mines, 1952.
4. Zabetakis M. G. Bulletin 627. Washington: Bureau of Mines, 1965.
5. Брандт Б. Б., Матов Л. А., Розловский А. И. и др. Химическая промышленность, 1960, 5, 419.
6. Gray P., Mackinven R., Smith D. V. Comb. Flame, 1967, 11, 3, 217.
7. Брандт Б. Б., Розловский А. И., Стрижевский И. И. и др. Химическая промышленность, 1965, 4, 279.
8. Кудрявцев Е. А., Кривулин В. Н., Баратов А. Н. и др. — В кн.: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. — М.: ВНИИПО, 1982.
9. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. — М.: Химия, 1979.
10. Бабкин В. С., Замаников В. В., Бадалян А. М. и др. ФГВ, 1982, 18, 2, 44.
11. Шебеко Ю. И., Корольченко А. Я., Ильин А. Б. и др. ФГВ, 1986, 22, 1, 14.
12. Шебеко Ю. И., Корольченко А. Я. ЖФХ, 1986, 60, 9, 2146.
13. Macek A. Comb. Sci. and Technol., 1979, 21, 1/2, 43.
14. Balakhnine V. P., Vandooren J., Van Tiggelen P. J. Comb. Flame, 1977, 28, 2, 165.
15. Шебеко Ю. И., Иванов А. В., Ильин А. Б. ФГВ, 1982, 18, 4, 31.

Поступила в редакцию 5/IX 1986,  
после доработки — 29/XII 1986

### ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ШИРИНУ ЗОНЫ СВЕЧЕНИЯ И ПРЕДПЛАМЕННУЮ ЗОНУ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

*Г. М. Божеева, В. К. Манжос, Г. И. Ксандопуло*  
(Алма-Ата)

В [1] влияние больших количеств ингибирующих добавок в горючей смеси рассматривается как конкурирующее взаимодействие ингибитора с активными центрами в низкотемпературной зоне пламени. Это представление основано на установленных фактах существенного изменения профилей потоков и скоростей реакций веществ в предпламенной зоне с введением в смесь ингибитора. Оставался невыясненным вопрос о влиянии обнаруженных изменений на высокотемпературную область.

В пламени пропана [1] концентрация ингибитора тетрафтордибромэтана (ТФ) составляла ~27% к топливу. Поэтому исследовано влияние ТФ в количестве 1,5% (эффективно снижающего скорость горения) на структуру низкотемпературной области и ширину светящейся зоны пламени пентана с различным соотношением топливо/окислитель в смеси.

Влияние ингибиторов на высокотемпературное горение пентана изучено впервые, в настоящее время работы по структуре ингибированных пламен ограничены простыми системами типа  $H_2 + O_2$ ,  $CH_4 + O_2$ ,  $C_2H_4 + O_2$ .

Пламена смесей  $C_5H_{12} + O_2 + Ar$  стабилизировались на конических горелках из пирекса и кварца с диаметрами сопла 8 и 3,3 мм. Пентан и ТФ подавались в смесь в виде паров. Пробы из пламени отбирались в непрерывном режиме кварцевыми неохлаждаемыми микрозондами с диаметром входного отверстия 60—80 мкм и анализировались на масс-спектрометре МХ-1304. Положение точки отбора определялось катетометром с точностью 0,015 мм, за ноль отсчета взята внутренняя граница зоны свечения. Ширина зоны свечения измерялась катетометром с той же точностью. Измерение температуры во фронте исследуемых пламен

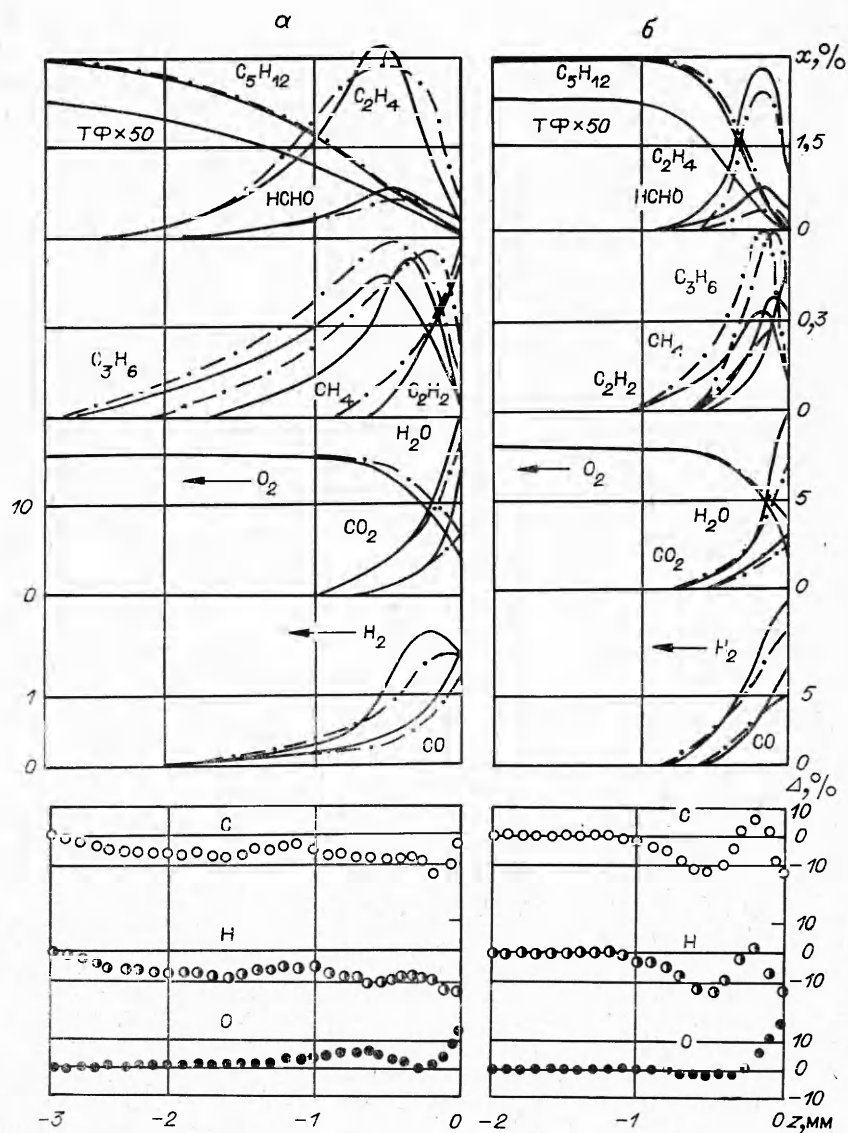


Рис. 1. Профили концентраций веществ в неингибированном (сплошные линии) и ингибированном (прерывистые линии) пламени пентана с  $\alpha_t = 1,5$  (а) и  $1,4$  (б).

проводилось Pt/Pt — Rh(10%)-термопарами с диаметром проводов 20—30 мкм, покрытых слоем проплавленной двуокиси кремния.

Для проверки корректности полученных экспериментальных данных рассчитано сохранение по элементам С, Н, О по фронту пламени, отклонение в среднем не превышает 10% (рис. 1). Добавка к топливу 1,5% ТФ снижала скорость горения пламени пентана с коэффициентом избытка топлива в смеси  $\alpha_t = 1,4$  на 27% и с  $\alpha_t = 1,5$  на 34%.

Как и в пламени пропана [1], расход и действие ингибирующей добавки наблюдается с исходных температур  $T_0$  набегающей смеси, ТФ не обнаруживается в зоне свечения (см. рис. 1). Этот результат существенно отличается от данных других авторов по структуре ингибированных пламен, например [2, 3], где все реакции начинаются с  $T_0 > 700$  К. Но подобные исследования относятся к очень простым углеводородным системам ( $\text{C}_n\text{H}_m + \text{O}_2$ ) и выполнены при низком давлении и стабилизации пламени на плоском пористом диске, где низкотемпературные процессы могут быть не так выражены. Начало химических ре-

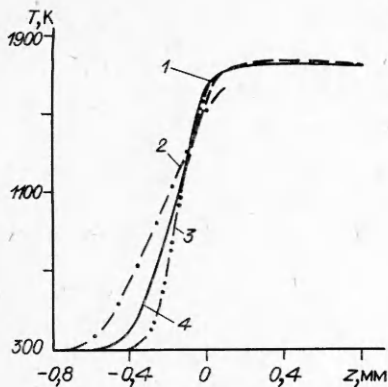


Рис. 2. Профили температур во фронте пламени пентана.  
 1 —  $\alpha_T = 1,4$ , с добавкой 2,6% ТФ; 2 —  $\alpha_T = 1,5$ , с добавкой 2,6% ТФ; 3 —  $\alpha_T = 1,4$ , без добавок; 4 —  $\alpha_T = 1,4$ , с добавкой 1,5% ТФ.

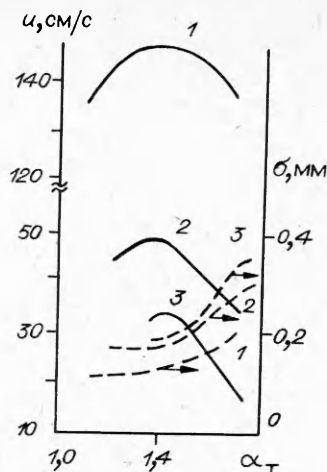


Рис. 3. Влияние соотношения топливо/окислитель и добавки ТФ на скорость горения и ширину зоны свечения ( $\sigma$ ) пламени пентана.  
 1 — 27%  $O_2$ ; 2 — 15%  $O_2$ ; 3 — 15%  $O_2$  + ТФ.

акций с исходных температур, наличие заметных превращений в предпламенной области обнаружено для ряда углеводородных пламен [1], что также отмечено в последних экспериментальных исследованиях других авторов [4], поэтому вероятным представляется реагирование и ингибирующей добавки в этой низкотемпературной области.

По сравнению с неингибированным пламенем в пламени с добавкой изменяется распределение промежуточных продуктов в предпламенной области, уменьшаются количества  $C_2H_4$ ,  $HCNO$ , но растут концентрации  $C_3H_6$ ,  $CH_4$ . Образование  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  происходит с меньшей скоростью наряду со снижением потребления кислорода в низкотемпературной зоне. В пламени пропана [1] при введении большого количества ТФ сместились все процессы превращения в горячую область, а расход ингибитора начался с прежней координаты убыли топлива в холодной зоне. В настоящих экспериментах влияние добавки было не столь однозначным.

С введением ингибитора начало низкотемпературного превращения пентана заметно не меняется. Как и в пламени пропана, ингибитор вызывает подавление процессов в предпламенной области, но главным образом вблизи зоны свечения, где идут реакции образования кислородсодержащих веществ. На ранних стадиях превращения топлива происходит даже некоторое ускорение образования промежуточных углеводородных продуктов — пропилена, метана, ацетилена. Таким образом, если при больших концентрациях ингибитора резко подавляются все процессы в низкотемпературной зоне, то при малых концентрациях ТФ (но эффективно снижающих скорость горения) ингибирующее действие оказывается связанным с замедлением, по-видимому, лишь отдельных стадий в предпламенной зоне.

Как видно из рис. 2, в ингибированном пламени наблюдается более ранний подъем температуры со стороны свежей смеси по сравнению с неингибированным. С увеличением концентрации добавки и уменьшением содержания кислорода в смеси этот эффект усиливается и заметно снижается температура в зоне свечения. Ширина зоны свечения увеличивается с обогащением смеси топливом (рис. 3). При введении 1,5% ТФ светящаяся зона расширяется по сравнению с неингибированным пламенем, и этот эффект также становится более заметным с ростом  $\alpha_T$ .

Усиление ингибирующего действия в более богатых смесях коррелирует с [5, 6] по измерению относительного уменьшения скорости го-

рения пламен водорода разного состава с добавками  $C_2F_4Br_2$  и  $CF_3Br$ , но в описываемых исследованиях этот эффект оказывается связанным с увеличением протяженности светящейся зоны и изменением хода температурных кривых.

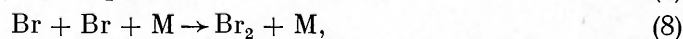
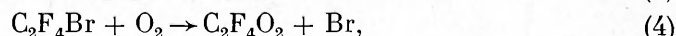
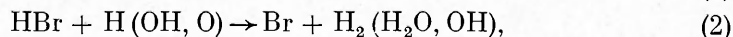
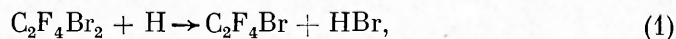
В зоне свечения происходит значительный подъем температуры и наблюдаются большие концентрации активных частиц. Расширение зоны свечения указывает на рост объема, где сосредоточены частицы, вызывающие характерное для нее свечение. Спектроскопическими методами в углеводородных пламенах обнаружены полосы излучения  $OH$ ,  $C_2$ ,  $CH$ ,  $HCO$  и др. В пламенах пропан — воздух [7—9] с вводом ТФ ингибирование проявляется в уменьшении излучения  $OH^*$ , но возрастает излучение  $C_2^*$ .

Как показано выше, при введении ингибитора происходит замедление превращений в низкотемпературной области, предшествующей зоне свечения, в зону свечения проникают большие количества осколков топлива:  $C_2H_4$ ,  $HCHO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  (с чем можно связать наблюдаемый в [7] рост излучения  $C_2^*$ ). С другой стороны, продукты превращения самого ингибитора могут замедлять пламенные процессы и в горячей области (например, путем захвата активных частиц, тех же  $OH$ ), что уменьшает излучение и  $OH^*$ .

Расчет адиабатической температуры пламени показывает, что она примерно одинакова в ингибированном и неингибированном пламени [10]. Очевидно, реакции горения идут до конца и с вводом ингибитора, но горячей системе требуется большее время на осуществление процессов в высокотемпературной области. Если активные частицы, вызывающие излучение, не могут своевременно прореагировать с образованием последующих продуктов, то такая задержка приводит к расширению области свечения. Уменьшение концентрации активных частиц и, соответственно, скорости реакций, ответственных за основное тепловыделение в пламени, по-видимому, обуславливает снижение температуры на внутренней границе зоны свечения с вводом ингибирующей добавки.

Из полученных результатов следует, что в ингибированном пламени увеличивается протяженность зоны свечения, в то же время ширина предпламенной зоны остается прежней или сокращается при больших концентрациях ингибитора. Влияние ингибитора по-разному сказывается на структуре предпламенной и горячей областей и связано с их ролью в волне горения. Существование предпламенной зоны обусловлено диффузией активных частиц из горячей области [4], в результате гибели радикалов при взаимодействии с ингибитором процессы в ней оказываются незавершенными и часть реакций происходит при более высоких температурах. Процессы же в горячей зоне идут до конца, но за большее время. С одной стороны, это вызвано проникновением веществ из предпламенной зоны, а с другой, по-видимому, замедлением скорости реакций в этой области из-за влияния ингибитора или его производных.

Превращение ингибитора при низких температурах в предпламенной зоне может происходить по схеме



где ингибирующий эффект связан с гибелью как диффундирующих из горячей области частиц, так и радикалов, образующихся в ходе превра-

щения топлива. Однако детальный механизм влияния добавки неоднозначен, продукты его разложения могут не только оказывать ингибирующее действие, но и продолжать цепи (реакции 5, 6).

Для подробной разработки механизма действия ингибиторов необходимы дальнейшие исследования по структуре более высокотемпературных слоев изученных пламен.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ксандопуло Г. И. Химия пламени.— М.: Химия, 1980.
2. Biordi J. C., Lazzara C. P., Papp J. F. Rept. Invest. Bur. Mines U. S. Dep. Inter., 1978, N 8307.
3. Papp J. F., Lazzara C. P., Biordi J. C. Ibid., 1981, N 8553.
4. Kaiser E. W., Rotschild W. G., Lavoie G. A. 20-th Symp. (Intern.) Combustion. Abstrs Pap., 1984.
5. Mitani T. Comb. Flame, 1983, 50, 2, 177.
6. Баратов А. И. Ж. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1985, XXX, 1, 13.
7. Янговский С. А., Шварцман И. А., Порсов М. И. Кинетика и катализ, 1970, XI, 5, 1109.
8. Шварцман И. А., Янговский С. А., Порсов М. И. Там же, 1971, XI, 4, 1109.
9. Шварцман И. А., Янговский С. А., Порсов М. И. Там же, XII, 4, 843.
10. Однорог Д. С. Канд. дис., Алма-Ата, 1974.

Поступила в редакцию 1/XII 1986,  
после доработки — 30/VI 1987

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

*Н. Д. Щербаков, Б. С. Оспанов, Б. С. Фиалков*  
(Караганда)

Детальное изучение сопровождающих процесс горения явлений, в том числе и химионизационных, имеет важное научное значение. Существующие представления о механизмах образования, взаимодействия и гибели активных центров, в частности, ионов и радикалов, недостаточно полны, что обуславливает противоположные точки зрения на роль и место электронно-ионных явлений в процессе горения [1]. Велико и прикладное значение углубления представлений об этих явлениях, так как их использование позволяет создавать высокоэффективные, нетрадиционные способы и средства контроля и управления сжиганием топлива [2]. Очевидна в этой связи необходимость расширения прежде всего экспериментальных исследований заряженных частиц в пламенах.

В работах [3—5] исследованы положительные ионы в пламенах: номенклатура, распределение относительных концентраций, реакция на различные возмущающие воздействия; выявлено соответствие их поведения поведению радикалов, стабильных компонентов, экстремальный характер изменения их концентраций в функции коэффициента расхода окислителя и т. п. Обнаружено, что в области подготовки, ограниченной внутренней границей хемилюминесцентной зоны, уже при относительно низких температурах получают значительное развитие физико-химические процессы, сопровождающиеся интенсивной генерацией и последующими превращениями ионов и радикалов. Характерно, что ход процессов и их реакция на изменение параметров и возмущения в области подготовки, лежащей за внешней границей хемилюминесцентной зоны области догорания, отличаются известной автономией. При этом показано [3], что номенклатура положительных ионов в этих областях существенно отличается: если в первой преобладают углеводородные ионы и тяжелые кислородсодержащие ионы с большим отношением C/O, то во второй локализуются относительно легкие кислородсодержащие, а распределения концентраций ионов, как и атомарного водорода и радикалов