

Из (3) по спрямлению в координатах $\ln[(T_r - T_0)/\sqrt{p_{H_2}}]$, $1/T_r$ можно определить $\Delta H = 25$ ккал/моль, что близко к величине, полученной из данных по равновесию (20 ккал/моль). Величина ΔH неплохо согласуется с энтальпией образования моногидрида гафния Q_p .

На рис. 5 приведены зависимости T_r и X_r от давления, рассчитанные по уравнениям (1) и (2). Там же для сопоставления нанесены экспериментальные данные. Как видно, при $p_{H_2} \geq 400$ мм рт. ст. экспериментальные значения согласуются с расчетными, что указывает на переход от фильтрационного к кинетическому режиму горения.

Для скорости распространения волны горения от давления полученные экспериментальные данные хорошо описываются формулой

$$u_r = k \cdot \sqrt{p - p_{кр}},$$

где $k = 0,13$ мм/(с · мм рт. ст.^{1/2}), $p_{кр} = 50$ мм рт. ст. Обращает на себя внимание то, что полученная зависимость скорости горения от давления аналогична зависимости равновесного состава от давления, описывающейся законом Сиверса.

Поступила в редакцию 13/VII 1981,
после доработки — 12/III 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Агабабян, С. Л. Харатян и др. ФГВ, 1979, 15, 3.
2. Э. В. Агабабян, С. Л. Харатян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1980, 16, 35.
3. Ю. В. Левинский. Диаграммы состояния металлов с газами. М.: Металлургия, 1975.
4. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1974, 215, 3.
5. Гидриды металлов/Под ред. В. Мюллера и др. М.: Атомиздат, 1973.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗОНА ФРОНТА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН.

VIII. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ЦИКЛОГЕКСИЛНИТРАТА НА СТРУКТУРУ ФРОНТА ПЛАМЕНИ ГЕКСАНА

В. К. Манжос, Б. Я. Колесников, Л. И. Копылова, Г. И. Ксандопуло
(Алма-Ата)

В сообщении [1] описаны профили составов исходных веществ и продуктов реакций в предпламенной зоне для пламен смесей гексана с кислородом и аргоном. Известно [2], что дополнительное введение в топливо добавок — инициаторов цепей — приводит к интенсификации горения. Среди большого числа подобных добавок своеобразное влияние на скорость горения оказывает циклогексилнитрат (ЦГН) [3], который в зависимости от его содержания в горючей смеси может играть роль и промотора, и ингибитора.

Экспериментальная часть

В работе изучались профили составов и температур в низкотемпературной зоне пламени распыленного гексана. В горючую смесь состава (%): гексан — 2,1, кислород — 19,8 и аргон — 78,1, т. е. с почти стехиометрическим соотношением топливо — кислород, — вводили ЦГН.

Исследовалась структура двух пламен с добавками ЦГН. Поскольку результаты сравниваются с пламенем 2 распыленного гексана, описанного в [1], здесь пламена обозначаются цифрами 3 и 4 (общий расход горючей смеси и горелка одинаковы во всех случаях). В пламени 3, где наблюдалось максимальное промотирующее действие добавки, часть гексана заменялась ЦГН (жидкое топливо представляло собой смесь ЦГН и гексана в соотношении 5:100 по объему). В пламени 4, где скорость горения падала настолько, что пламя было близко к срыву с горелки,

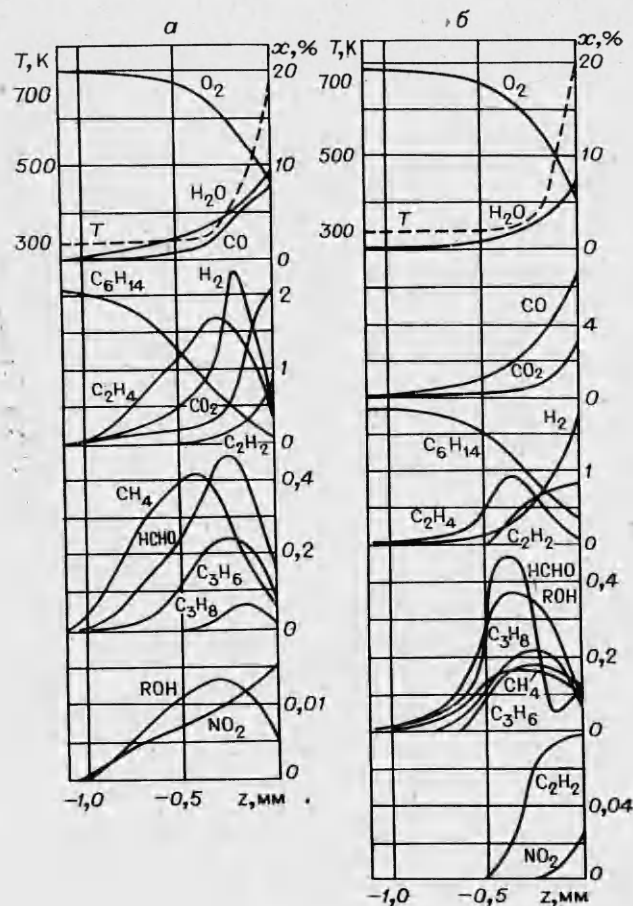
соотношение ЦГН и гексана в жидком топливе составляло 8,3:100 (по объему).

Экспериментальное оборудование описано в [1]. Использовался аэрозольный метод введения топлива вместе с растворенной в нем добавкой. Пробы отбирались кварцевым микрозондом на высоте 5—6 мм от среза горелки посредством системы непрерывного напуска. Пробы анализировались по составу на масс-спектрометре МХ-1304. Методика обчета масс-спектральных данных аналогична использованной для пламени 2. Дополнительно в масс-спектрах регистрировались окислы азота и спирты. Температура измерялась платина-платинородиевыми (10% родия) и вольфрам-ренийевыми (ВР 5/20) термопарами, покрытыми слоем проплавленной двуокиси кремния.

Результаты и обсуждение

Нормальные скорости горения, измеренные методом горелки, составляли: пламя без добавки ЦГН — 36,7 см/с (пламя 2), пламя 3 — 39,6, пламя 4 — 37,0 см/с. Следовательно, под действием ЦГН в пламени 3 скорость горения повышалась на 8%, а в пламени 4 — после прохождения максимума — возвращалась до значения в пламени гексана без добавок ЦГН. При сохранении того же расхода смесь с большим содержанием ЦГН в гексане горела неустойчиво.

На рисунке (а, б) приведены профили концентраций для пламени 3 и 4 соответственно. В обоих пламенах ширина низкотемпературной реакционной зоны до внутренней границы светящегося конуса составляет приблизительно 1,1 мм (вместо 2,1 мм в пламени 2). При этом необходимо напомнить, что пламя 2 более богато топливом. Ранее [4] наблюда-



лось сужение низкотемпературной зоны пламени (от точки, где отмечается начало убыли топлива, до внутренней границы конуса свечения) при обеднении горючей смеси. Однако в данных случаях сужение низкотемпературной зоны нельзя объяснить только обеднением смеси, тем более, что ЦГН горюч, и добавление его в горючую смесь незначительно понижает отношение топливо — окислитель. Таким образом, добавка ЦГН оказывает влияние не только на нормальную скорость горения, но и на ширину низкотемпературной зоны пламени.

Следует отметить, что в отличие от пламени 2 гексан не успевает полностью израсходоваться в холодной зоне и частично переходит в небольших количествах в зону свечения. К сожалению, в обоих пламенах не удалось получить профиль концентрации самого ЦГН. Во-первых, это можно объяснить сильной адсорбцией циклогексилнитрата на стенках напускной системы при относительно малом общем количестве его в смеси (время полного вымывания ЦГН из тракта напуска горючей смеси составляет около 30 мин). Во-вторых, наиболее интенсивные линии масс-спектра ЦГН полностью совпадают с линиями масс-спектра гексана и других углеводородов, присутствующих в значительно больших количествах именно в рассматриваемой низкотемпературной зоне. Тем не менее присутствие НГН обнаруживается по продуктам его превращения, в частности по пику NO_2 с $m/e = 46$.

Наличие NO_2 приводит к тому, что в спектре обязательно должен присутствовать пик осколочных ионов NO^+ с $m/e = 30$, накладывающийся на пик ионов НСНО^+ . Если интенсивность линии с $m/e = 30$ отнести только к формальдегиду, то даже с учетом наложения от NO_2 профиль концентрации формальдегида имеет необычный вид по сравнению с пламенем 2. Действительно, в пламенах углеводородов формальдегид обычно появляется и исчезает практически полностью до зоны свечения [5]. В пламени 3 приблизительно 1/3 от максимального количества «формальдегида» переходит в горячую зону, а в пламени 4 профиль «формальдегида» имеет минимум при подходе к горячей зоне. Эти факты могут указывать, что в пробах кроме НСНО присутствует NO .

Очень сложно также определить индивидуальные спирты по единственному характеристическому пику с массой 31. В данном случае наиболее вероятно присутствие метанола [6]. Наличие этанола (и других алифатических спиртов) маскируется наложением на их линии линий от спектров других соединений смеси, тем более, что концентрации спиртов, по-видимому, невелики. Действительно, спирты, образующиеся в холодной зоне, должны быстро расходоваться именно в этой части пламени.

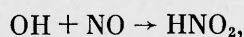
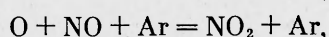
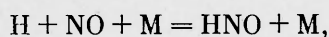
Поведение промежуточных углеводородов в низкотемпературной зоне в общих чертах сходно с поведением этих веществ в пламени 2, если учесть сужение реакционной зоны. Исключением является ацетилен, который образуется существенно позже, а профиль его концентрации не имеет максимума. Количество его постоянно возрастает вплоть до внутренней границы светящейся зоны.

Полученные результаты приводят к выводу о том, что добавка ЦГН очень активно воздействует на процесс горения. Прежде всего, по-видимому, ЦГН ингибирует пламя. На это указывают, как и ранее в исследованных пламенах пропана [7, 8], сужение реакционной зоны, переход части гексана в горячую зону, а также более поздний подъем температуры по сравнению с пламенем 2. Однако увеличение скорости горения [3], наблюдаемое при добавлении в гексан определенных количеств ЦГН, говорит о том, что, несмотря на сужение ширины низкотемпературной реакционной зоны, должно происходить промотирование.

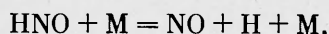
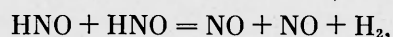
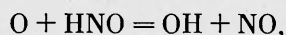
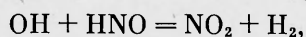
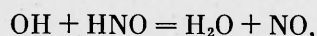
Поскольку, согласно предложенному механизму горения углеводородов [5], ведущую роль в процессах химического превращения топлива в пламени играют активные центры Н, ОН и О, а из работ [9, 10] следует, что в пламенах разложения органических нитратов образуются окислы азота, преимущественно NO , то при выяснении механизма воздействия добавки необходимо проследить за возможными реакциями NO

и NO_2 с активными частицами H , OH и O . Сложность вопроса заключается в том, что добавки действуют различным образом на процесс — ингибируют или промотируют его в зависимости от концентрации в топливе.

Имеющиеся в [11] значения констант скоростей реакций показывают, что реакции радикалов с NO и NO_2 происходят достаточно быстро. Наиболее вероятно протекание таких реакций в светящейся зоне, где концентрация, например атомов H , достигает около 10^{17} част./см³ [12], а в продуктах имеются окислы азота:

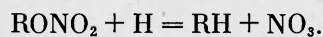
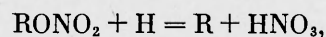
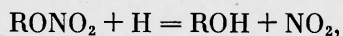
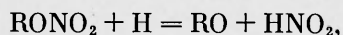


Образующаяся частица HNO тоже ведет к обрыву цепей и регенерации окиси азота:



Протекание подобных реакций соответствует явлению ингибирования. В результате должно уменьшаться число активных частиц, диффундирующих из светящейся зоны в исходную смесь, и соответственно сужение низкотемпературной реакционной зоны. Из рисунка *a* видно, что ввод добавки оказывает именно такое влияние, хотя в целом наблюдается промотирование горения.

Поскольку в горячей зоне наиболее вероятно протекание процессов гибели активных центров по реакциям с окислами азота, объяснение явления промотирования следует искать в процессах, протекающих в холодной зоне пламени. Под действием H может происходить разложение алкилнитрата, например, по следующим экзотермическим реакциям:

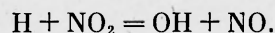


Прямой разрыв связи $\text{RO}-\text{NO}_2$ в молекуле нитрата требует энергии около 38 ккал/моль. В наших условиях этому распаду способствуют реакции с H , а также с образующейся NO_2 [10]. Эти реакции могут конкурировать с реакциями образования активных частиц в холодной зоне пламени без добавок, поскольку оказывается, что при распаде ЦГН образуются либо активные радикалы, либо активные окислители.

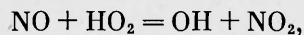
Таким образом, уже после первой реакции H с ЦГН могут образовываться активные продукты, приводящие к ускорению окисления гексана. Кроме того, количество образующейся NO_2 значительно превышает количество образующейся HO_2 . В этом случае гораздо более вероятной представляется не реакция



а реакция

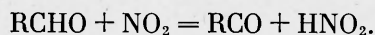


Так как полученная окись азота может легко регенерироваться до NO_2 , например



с образованием более активного радикала OH, то реакции, описывающие горение гексана по предложенному ранее механизму [5], изменяются таким образом, что цепь реакций в предпламенной зоне начинается с взаимодействия H с ЦГН. Роль окислителя на начальных стадиях берет на себя NO₂. Этим можно объяснить наблюдаемое ослабление расхода кислорода по сравнению с пламенем гексана без добавок.

В пользу предложенного механизма промотирования говорит также факт раннего образования спиртов, которое в пламени гексана без добавок практически не наблюдается. Спирты могут сравнительно легко окисляться в альдегиды по реакции с NO₂, которая далее содействует распаду альдегида с образованием активных центров [13]



Появление активных центров в холодной зоне за счет реакций атомов H с ЦГН и с продуктами этих реакций даже при уменьшении диффузионного потока из светящейся зоны, по-видимому, способно обеспечить ускорение процессов химического превращения гексана, которые проходят в отсутствие добавки. При увеличении количества добавки сильное уменьшение диффузионного потока атомов H (за счет более плотного «экрана» из NO и NO₂ в горячей зоне) приводит к тому, что эффект ингибирования перекрывает промотирование в холодной зоне. Суммарный эффект оказывается ингибирующим. Таким образом, можно предполагать, что в пламени с добавкой ЦГН проявление ингибирующих или промотирующих эффектов под действием добавки и продуктов ее превращения пространственно разделено: промотирование происходит в холодной зоне, ингибирование — в горячей зоне вблизи светящегося конуса.

При введении в топливо диэтиламина, превращающегося в пламени также в NO и NO₂, найдено [8], что ингибирование происходит, по-видимому, как в горячей, так и в холодной зонах. Этим объясняется высокая ингибирующая эффективность диэтиламина. Можно полагать, что наиболее эффективным промотором также будет тот, который (вместе с продуктами его превращения) промотирует процессы окисления углеводородов в пламени как в холодной, так и в горячей зоне.

Предложенная модель может объяснить многочисленные, часто противоречивые литературные данные по влиянию окислов азота на воспламенение и горение в различных условиях.

*Поступила в редакцию 16/X 1981,
после доработки — 23/III 1982*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Манжос, Б. Я. Колесников и др. ФГВ, 1982, 18, 6.
2. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
3. В. К. Манжос, Б. Я. Колесников, Л. И. Копылова. Тез. IV Всесоюз. семинара по электрофизике горения. Караганда, 1981.
4. В. К. Манжос, Б. Я. Колесников. Тез. семинара по электрофизике горения. Караганда, 1980.
5. Г. И. Ксандопуло. Химия пламени. М.: Химия, 1980.
6. В. А. Сперанский, З. А. Мансуров, Г. И. Ксандопуло.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1980.
7. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. ФГВ, 1975, 11, 1, 60.
8. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. ФГВ, 1975, 11, 1, 131.
9. J. E. Griffiths, M. F. Gilligan, P. Gray. Comb. Flame, 1976, 24, 1, 11.
10. J. Powling, W. A. W. Smith. Comb. Flame, 1957, 1, 3, 308.
11. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М.: Наука, 1960.
12. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. Докл. АН СССР, 1974, 216, 5, 1098.
13. В. Я. Штерн.— В сб.: Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966.