

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ ДИЭТИЛАМИНОМ И ГАЛОИДОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ АЦЕТИЛЕНО-ВОЗДУШНОГО ПЛАМЕНИ

Н. А. Нестерко, Э. Н. Таран

(Днепропетровск)

Задолго до открытия цепных реакций наблюдалось торможение химических процессов небольшими добавками различных веществ. Однако широкое исследование этого явления и развитие его теории последовало за созданием теории медленных разветвленных реакций. Быстрое развитие экспериментальных и теоретических исследований действия ингибиторов на цепные процессы горения углеводородных топлив обусловлено требованиями, предъявляемыми практикой их использования. В настоящее время ингибиторы широко применяются для торможения самых различных цепных реакций. Они находят применение в автоматических системах пожаротушения и подавления взрыва.

Механизм ингибиции процесса горения углеводородных топлив в настоящее время известен лишь в самых общих чертах. Считается, что ингибиция процесса горения углеводородов заключается в захвате ингибитором активных радикалов, принимающих участие в цепном разветвленном процессе горения. Однако надежно пока не установлено, какие реакции ведут к нейтрализации этих радикалов и уменьшению их концентрации. Дискуссионен даже вопрос о том, чем осуществляется увод активных радикалов из зоны горения: самой молекулой ингибитора или же продуктами ее распада [1].

Обычно в качестве ингибиторов горения углеводородов применяются галогеносодержащие соединения. Механизм влияния этих ингибиторов в значительной мере изучен, и их действие сводится к замене активных радикалов, ответственных за разветвление и продолжение цепи в цепном механизме горения углеводородов, на малоактивные соединения.

В последние годы обнаружено [2], что весьма активным ингибитором процесса горения углеводородных топлив является диэтиламин (ДЭА). Добавка его в пропано-воздушное пламя в количестве 0,8% по объему уменьшает скорость горения примерно на 40% [3]. Однако механизм действия ДЭА на процесс горения углеводородов остается недостаточно изученным. Молекула ДЭА ($C_2H_5)_2NH$ содержит в своем составе атом азота, который в свободном состоянии весьма активен. Поэтому можно было ожидать, что влияние ДЭА на процесс горения углеводородных топлив связано с участием активных атомов азота в кинетике цепного разветвленного механизма окисления углеводородов. Свободные атомы азота могут образовываться в ингибионном ДЭА пламени в процессе химических реакций, происходящих в его реакционной зоне.

Эффективность действия ингибиторов на процесс горения углеводородов обычно проявляется в их влиянии на скорость горения. Скорость горения углеводородов определяется кинетикой химических реакций, ответственных за цепной механизм горения углеводородов и за процессы неравновесного излучения радикалов и связанную с ним хемилюминесценцию в зоне реакции пламени. Известны также данные [4], устанавливающие существование корреляции между скоростью горения и интенсивностью излучения гидроксильного радикала в реакционной зоне углеводородного пламени. Этот факт подтверждает целесообразность применения спектроскопического метода для исследования меха-

низма ингибиования процесса горения углеводородов. Изучение спектров испускания ингибионного углеводородного пламени позволяет глубже понять механизм элементарных реакций образования возбужденных радикалов, а также их роль в кинетике окисления углеводородов.

В настоящей работе проведено спектроскопическое изучение влияния дозированных добавок ДЭА и галоидосодержащих соединений (CCl_4 , CHCl_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) на спектр испускания молекулярных полос и континуума в ацетилено-воздушном пламени с предварительным смешением газов, горящем при атмосферном и пониженном давлениях, и в диффузионном пламени низкого давления на встречных потоках. Высказаны некоторые соображения о механизме образования вновь появляющихся радикалов в пламени с добавкой ДЭА, а также обсуждается механизм ингибиования диэтиламином и галоидосодержащими соединениями процесса горения углеводородов.

Эксперимент

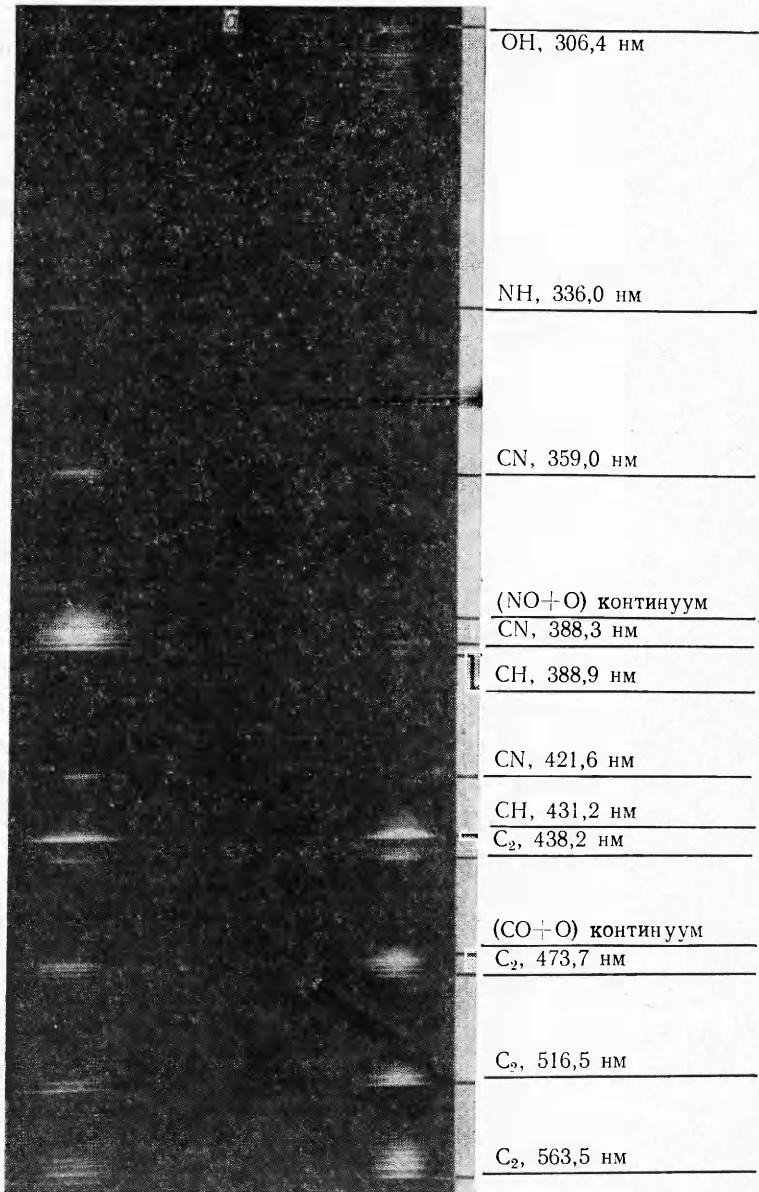
Исследовалось влияние ингибиторов $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CCl_4 и CHCl_3 на спектр испускания плоских ацетилено-воздушных пламен с предварительным смешением горючего и окислителя и диффузионных пламен на встречных струях. Диффузионные пламена удобны для исследования влияния различных добавок на кинетику процесса горения. Изучая спектр диффузионного пламени на встречных струях при подаче ингибитора как со стороны топлива, так и со стороны окислителя, можно получить интересные сведения об их влиянии на физико-химические процессы, происходящие в его реакционной зоне. Большинство измерений выполнено при низких давлениях. Пламена, горящие при низких давлениях, имеют значительные размеры реакционной зоны, что значительно облегчает проведение структурных исследований пламени. Предварительно приготовленные смеси сжигались на плоской горелке типа Эджертона — Паулинга. Диффузионные пламена образовывались двумя противоположно направленными соосными струями, одна из которых содержала горючее, а другая — окислитель. Топливо сжигалось в специальной барокамере, продукты сгорания из которой откачивались форвакуумным насосом РВН-20. Исследования проводились в области давлений 20 ± 300 мм рт. ст.

Диэтиламин и галоидосодержащие соединения вводились в пламя в виде паров, которые увлекались потоком ацетилена или воздуха из специально изготовленного термостатированного испарителя (20°C). При сжигании предварительно приготовленных смесей ингибиторы вводились в горючую смесь регулируемым потоком воздуха, а при диффузионном горении непосредственно подавались в пламя потоком воздуха или ацетилена.

Интенсивность излучения полос радикалов и континуума регистрировалась фотоэлектрически с использованием монохроматора ЗМР-3 и спектрографически посредством спектрографа ИСП-30. Описание экспериментальной установки и методики регистрации спектра излучения пламени приведено в работе [5].

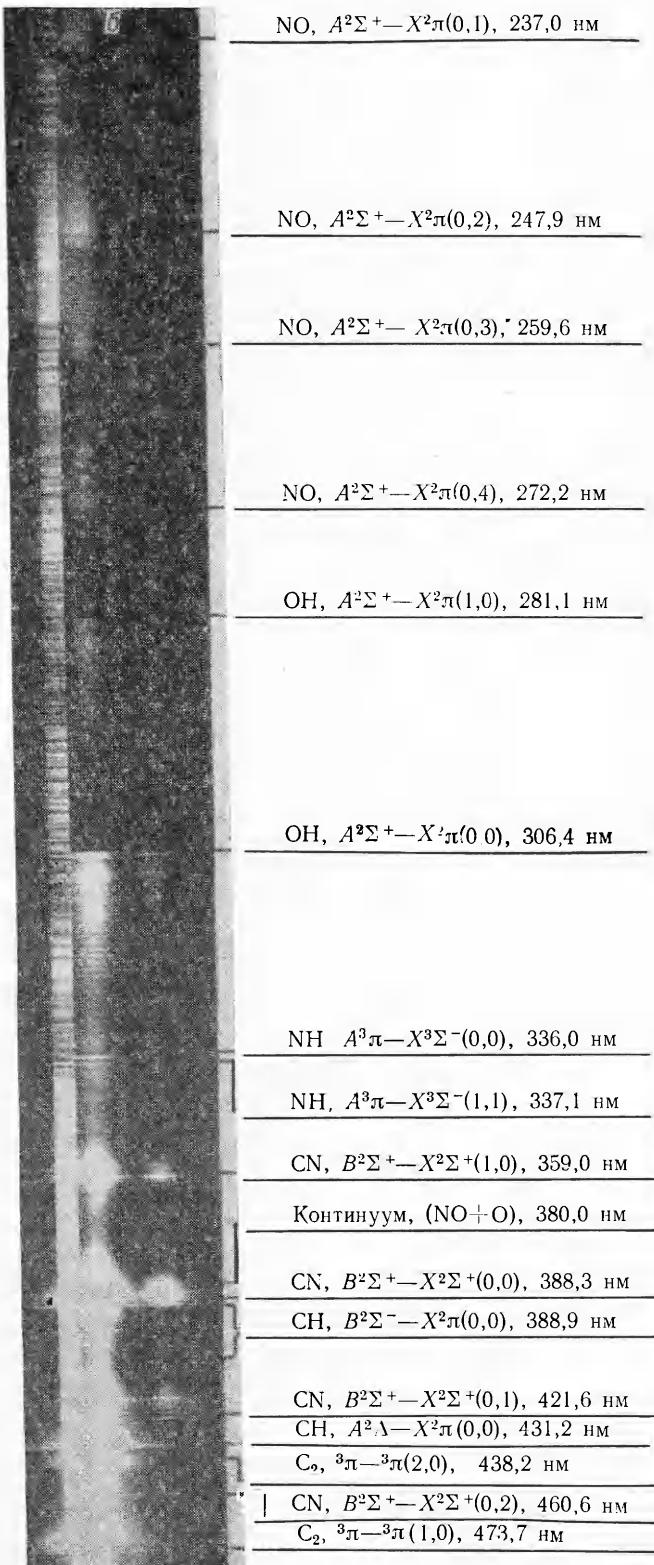
Результаты измерений

На рис. 1 показаны спектрограммы пламени низкого давления на встречных струях без (1) и с добавкой ДЭА при вводе его в пламя потоком ацетилена (2) и потоком воздуха (3). На спектрограмме (3) заснят также спектр железа. На рис. 2 приведены профили относитель-



ных интенсивностей излучения радикалов C_2 ; CN и континуума, полученные фотометрированием спектрограммы (3). Из рассмотрения рис. 1 и 2 видно, что в спектре пламени с добавкой ДЭА помимо радикалов C_2 , CH и OH , излучение которых обычно сопровождает горение углеводородных топлив, появляются интенсивные полосы фиолетовой системы радикалов CN , полосы NH и NO , а также интенсивный континуум вблизи полос CN .

Фиолетовая система полос CN возникает при переходах между электронными состояниями $B^2\Sigma^+$ и $X^2\Sigma^+$. Наиболее интенсивными колебательными полосами этой системы CN являются диагональные полосы системы Деландра. Они образуют три секвенции с $\Delta v=0$ (кант полосы $(0, 0)$ при $388,3$ нм) и $\Delta v=\pm 1$ (кант полосы $(1,0)$ и $(0,1)$ при $359,0$ и $421,6$ нм соответственно). В углеводородно-воздушных пламенах без



Rис. 1. Спектрограммы пламени низкого давления на встречных струях без (1) и с добавкой диэтиламина при вводе его в пламя потоком ацетилена (2) и потоком воздуха (3).

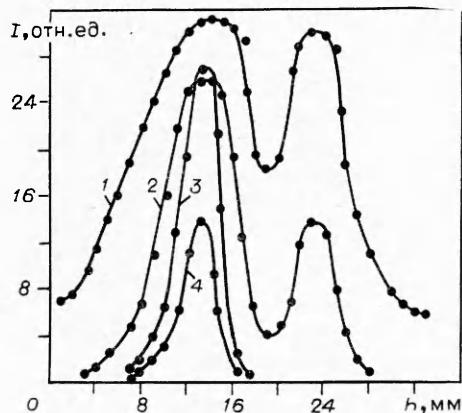


Рис. 2. Профили относительных интенсивностей излучения радикалов C_2 , CN и континуума в пламени с добавкой ДЭА.

1 — CN, 388,3 нм; 2 — континуум, 380,0 нм; 3 — C_2 , 516,5 нм; 4 — континуум 508,0 нм.

ДЭА полосы циана слабые. К тому же некоторые из них обычно маскируются полосами CH и C_2 , и наблюдать их в спектре углеводородного пламени **трудно**. Добавка ДЭА в пламя вызывает резкое усиление полос CN при 388,3 нм, а также усиление полос при 421,6 и 359,0 нм. Появляется также сравнительно слабая

полоса CN с $\Delta v = -2$ при 460,6 нм.

Красная система полос CN($A^2\Pi - X^2\Sigma^+$) в спектре углеводородно-воздушного пламени обычно не наблюдается. В пламени с добавкой ДЭА получены два канта этой системы полос CN при 635,5 и 650,2 нм. Последний, представляющий собой Q-кант полосы с $\Delta v = +3$, накладывается на колебательный спектр полосы C_2 с $\Delta v = -3$ при 667,7 нм и в спектре выражен не вполне отчетливо. Все полосы CN этой системы не имеют отчетливых кантов и оттенены в красную область спектра. В углеводородно-воздушных пламенах полоса NH при 336,0 нм едва заметна. При добавке ДЭА интенсивность ее заметно возрастает и дополнительно появляется полоса NH (1,1) при 337,0 нм.

Полосы NO в углеводородных пламенах, как правило, не наблюдаются. Как видно из рис. 1, б, в спектре пламени низкого давления с добавкой ДЭА появляются четыре полосы NO, являющиеся полосами γ -системы (третьей положительной системы азота), связанные с $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$, $3/2$ -переходом. Канты полос NO двойные. Последнее связано с расщеплением основного состояния $X^2\Pi$ на два подуровня $X^2\Pi_{1/2}$ и $X^2\Pi_{3/2}$.

На рис. 1, а видно, что вблизи полос C_2 системы Свана имеется континуум. Его наибольшая интенсивность приходится на область длин волн вблизи 460,0 нм. При введении в пламя ДЭА, интенсивность континуума вблизи полос C_2 заметно уменьшается. Однако при этом появляется относительно интенсивный континуум вблизи полос CN, наибольшая интенсивность которого приходится на область длин волн около 380,0 нм. Из рис. 2 видно, что изменение по высоте пламени интенсивности излучения континуума вблизи 508,0 и 380,0 нм коррелирует с изменением интенсивности излучения самих радикалов C_2 и CN соответственно. Континуум в области 380,0 нм коррелирует также с интенсивностью испускания γ -полос NO.

На рис. 3 приведена зависимость относительной интенсивности излучения I/I_0 молекулярных полос C_2 , CH и OH от величины добавки $(C_2H_5)_2NH(a)$, $C_2H_5Br(b)$, $CCl_4(v)$ и $CHCl_3(z)$ в пламени, горящем при атмосферном давлении. На рис. 3, а приведена также зависимость I/I_0 полос CN, NH и континуума при 508,0 нм от величины добавки подаваемого в пламя ДЭА. Видно, что с введением ДЭА относительная интенсивность полос C_2 , CH, OH и континуума уменьшается, а полос CN и NH увеличивается. В противоположность действию ДЭА галоидосодержащие ингибиторы резко увеличивают интенсивность полос C_2 , тогда как излучение полос CH изменяется незначительно. Общая особенность всех исследуемых веществ — заметное уменьшение интенсивности излучения полос OH.

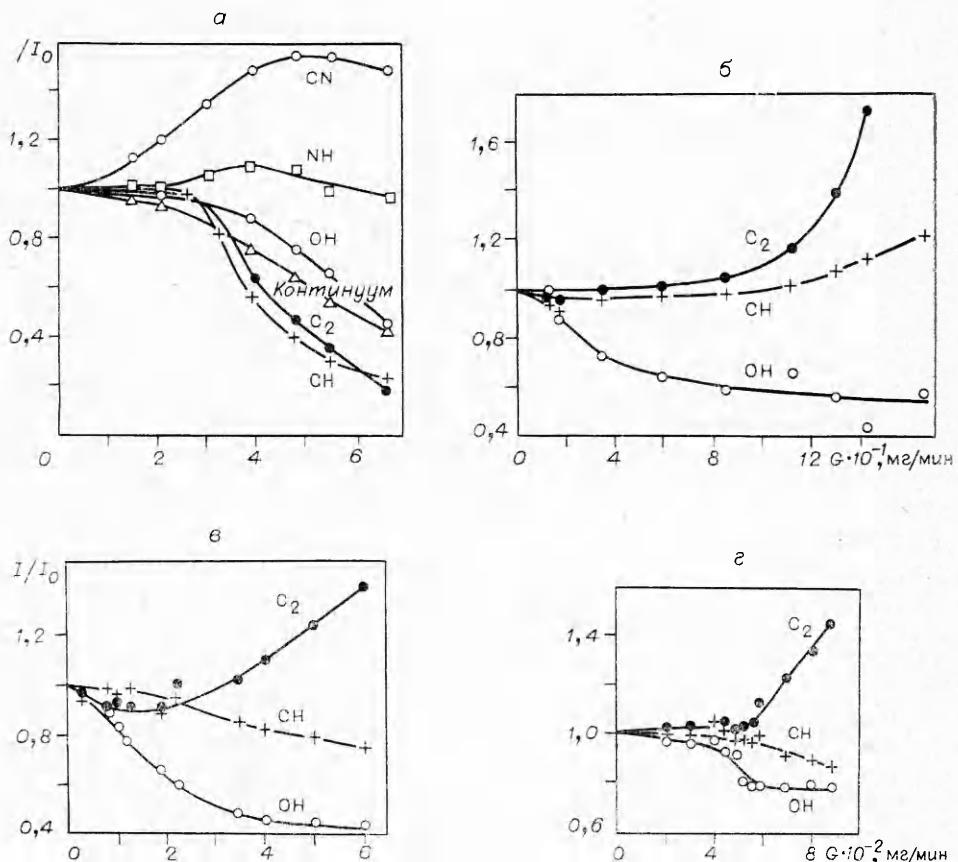


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности излучения молекулярных полос C_2 , CH , OH , CN , NH и континуума (508,0 нм) от величины G добавки в пламени атмосферного давления.

В пламени низкого давления предварительно приготовленных смесей и на встречных струях при сравнительно большой добавке ДЭА (~ 70 мг/мин) с потоком воздуха в пространстве между горелками образуются две зоны горения: нижняя — основная и верхняя — вновь образованная, показанные на рис. 1, б и 2. В основной реакционной зоне наблюдается излучение радикалов C_2 , CH и OH , обычно сопровождающее горение углеводородных топлив, а также интенсивное излучение радикалов CN , NH и NO , связанное с введением в пламя ДЭА. Во второй реакционной зоне интенсивны полосы радикалов OH , CN и NH . Полосы радикалов C_2 и CH отсутствуют.

Наблюдаемые изменения в спектре излучения ацетилено-воздушного пламени при введении в него $(C_2H_5)_2NH$, C_2H_5Br , CCl_4 и $CHCl_3$ указывают на эффективное воздействие молекул ингибитора или продуктов их распада на кинетику процесса горения, ответственную за распространение пламени и за его хемилюминесценцию.

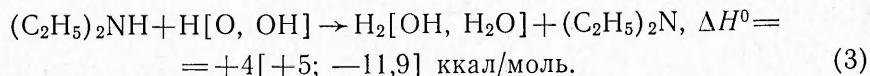
Обсуждение результатов

Механизм влияния ДЭА на процесс горения углеводородов. Значительные изменения в спектре излучения ацетилено-воздушного пламени, наблюдавшиеся при введении ДЭА, свидетельствуют о том, что ДЭА эффективно влияет на процесс горения углеводородов. При цепном ме-

анизме горения углеводородов разветвление и продолжение цепи происходит в реакциях [6]

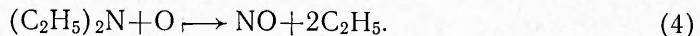


В ингибиранном ДЭА пламени к обрыву цепи может вести взаимодействие валентно-насыщенной молекулы ингибитора со свободными радикалами или атомами. Ингибирующее действие ДЭА сводится к захвату активных радикалов Н, О и OH молекулой ДЭА в реакциях [3, 7]

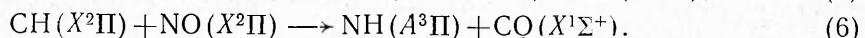
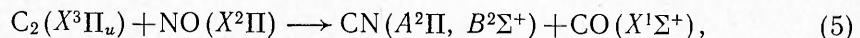


В результате реакций (3) происходит замена активных свободных радикалов, ведущих цепь в процессах (1) и (2), на сложный ингибиторный радикал $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ со свободной валентностью. Скорость обрыва цепи в результате реакций (3) пропорциональна первой степени концентрации свободных радикалов, поэтому обрыв линейный. У образовавшегося радикала $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ свободная валентность формально сохраняется. Однако неспаренный электрон в этом радикале сопряжен с двумя этильными молекулами, вследствие чего свободная валентность нового радикала оказывается делокализованной. Поэтому радикал $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ малоактивен, он не может принимать участия в продолжении цепи, а также не может оторвать атом водорода от молекулы углеводорода.

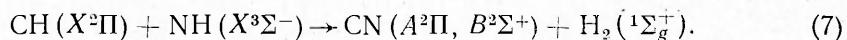
Увеличение интенсивности излучения полос радикалов CN и NH и появление γ -системы полос NO и континуума вблизи полос CN являются следствием введения в пламя ДЭА, молекула которого содержит в связанном состоянии атом азота. Образование окиси азота в основном $X^2\Pi$ -состоянии в пламени с добавкой ДЭА происходит в реакции



В ингибиранном ДЭА пламени возбужденные радикалы CN и NH образуются в процессах с участием окиси азота:

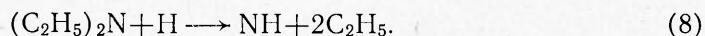


В реакциях (5) и (6) освобождается энергия, равная 156,7 и 108,8 ккал/моль соответственно, которой достаточно для образования CN и NH в указанных электронно-возбужденных состояниях. Подтверждением того, что возбужденные радикалы CN и NH образуются в реакциях с участием NO явились исследования зависимости интенсивности излучения этих радикалов в пламени с добавкой ДЭА от состава смеси. В богатом ацетиленом гомогенном пламени концентрации радикалов C₂ и CH велики, однако интенсивность излучения полос CN и NH была слабее, чем в пламени, бедном ацетиленом, в котором концентрации радикалов C₂ и CH малы, а концентрация NO больше, чем в пламени, обогащенном ацетиленом. В диффузионных пламенах на встречных струях интенсивность излучения CN во второй реакционной зоне (см. рис. 3), образованной в потоке воздуха и соответствующей горению бедной горючим смеси, близка по величине интенсивности излучения этих полос в основной реакционной зоне, горение в которой близко к горению стехиометрической смеси [5]. Возбужденные радикалы CN могут образовываться в пламени с добавками ДЭА также в реакции с участием радикала NH

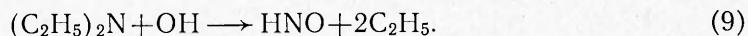


Выделяющаяся энергия равна 130,3 ккал/моль и ее достаточно для образования CN в указанных электронно-возбужденных состояниях.

В нагретых газах, содержащих активный азот и водород, легко образуются соединения NH. В пламени с присадками ДЭА радикал NH может образовываться в реакции

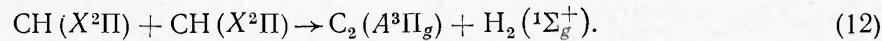
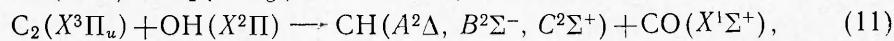
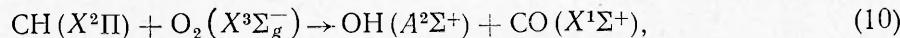


Аналогично реакция с участием гидроксильного радикала ведет к образованию радикала HNO:



Увод активных радикалов O, H и OH в реакциях (4), (8) и (9) также способствует торможению процесса горения и обрыву цепи.

Таким образом, эффективное действие ДЭА как ингибитора процесса горения углеводородных топлив связано с уводом из зоны горения активных радикалов не только молекулой ДЭА в процессе (3), но также и продуктами ее распада, в частности радикалом $(C_2H_5)_2N$ в реакциях (4), (8) и (9). Увод активных радикалов из зоны горения в процессах (3), (4), (8) и (9) приводит к уменьшению скорости горения, а следовательно, и к уменьшению хемилюминесцентного излучения пламени. Действительно, в ходе реакций (5)–(7) расходуются радикалы C_2 и CH — исходные реагенты образования возбужденных радикалов OH, CH и C_2 в реакциях [8, 9]

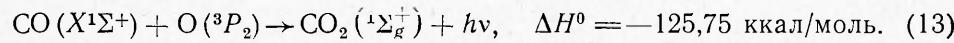


Реакции (10)–(12) экзотермичны, а выделяющейся энергии (152,2; 91,26 и 86,43 ккал/моль соответственно) достаточно для возбуждения радикалов OH, CH и C_2 в указанных электронно-возбужденных состояниях.

При добавке ДЭА реакция (5) конкурирует с процессом (11) образования возбужденного радикала CH. Такое же конкурирующее действие оказывает реакция (6) на механизм процессов (10) и (12), так как одним из исходных компонентов во всех этих реакциях является радикал CH.

Скорость образования возбужденных радикалов OH, CH и C_2 пропорциональна концентрации реагентов, из которых они образуются, т. е. $\omega_{OH^*} \sim [CH] \cdot [O_2]$, $\omega_{CH^*} \sim [C_2] \cdot [OH]$ и $\omega_{C_2^*} \sim [CH]^2$. Так как скорость образования OH^* пропорциональна концентрации CH в первой степени, а скорость образования C_2^* — концентрации CH во второй степени, то увод CH в реакциях (6) и (7) должен оказывать большее влияние на излучение C_2 , чем на излучение OH. В ингибиранном ДЭА пламени атмосферного давления (расход ДЭА ~ 70 мг/мин) ослабление полос C_2 составляло ~ 70 –80%, CH $\sim 70\%$, OH $\sim 30\%$ и континуума вблизи полос C_2 при 508,0 нм $\sim 50\%$. Интенсивность излучения полос CH убывала в такой же мере, как и интенсивность излучения полос C_2 , так как концентрации радикалов C_2 и OH — предшественников образования CH^* — убывали вследствие их увода в реакциях (5) и (3) соответственно.

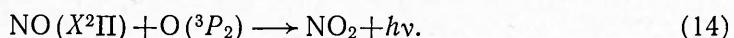
Излучение континуума в области полос C_2 ($\lambda = 508,0$ нм) обычно приписывается реакции [8]



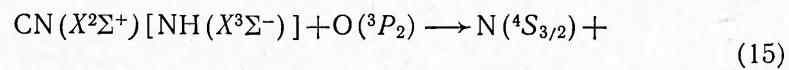
При введении ДЭА концентрация атомов кислорода в пламени умень-

шается в процессе (3), вследствие чего уменьшается скорость образования CO₂, а следовательно, и интенсивность испускания континуума вблизи полос C₂.

В ингибионном ДЭА пламени присутствует интенсивный континуум, располагающийся в спектре вблизи полос CN с их коротковолновой стороны и имеющий фиолетовое оттенение. Природа этого континуума не вполне ясна, но, поскольку появление в спектре полос CN сопровождается появлением соответствующего им континуума, а их профили распределения интенсивностей по высоте пламени тождественны (см. рис. 2), можно предположить, что механизмы возникновения полос циана и континуума в пламени с добавкой ДЭА — процессы параллельные, связанные с одним и тем же реагирующим компонентом, принимающим участие в механизме образования радикала CN и в механизме возникновения континуума. Как это следует из реакции (5), таким реагирующим компонентом может быть радикал NO. Тогда, по-видимому, возникновение континуума связано с реакцией ассоциации



Образовавшиеся в реакциях (5)–(8) радикалы CN и NH во взаимодействии с атомарным кислородом в экзотермических процессах

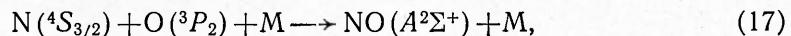


ведут к образованию атомарного азота. Последний может также возникать в процессе [10]

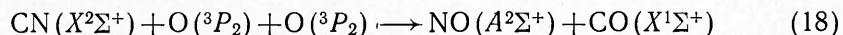


Реакции (15) и (16) вносят определенный вклад в процесс ингибирования ДЭА углеводородного пламени, так как они, наряду с реакциями (3), также нейтрализуют активные атомы кислорода.

Образование NO в электронно-возбужденном состоянии осуществляется в экзотермическом процессе с участием атомарного азота, полученного в реакциях (15) и (16)



а также в процессе



с участием радикала CN, образованного в реакциях (5) и (7). Тепловой эффект реакций (17) и (18) равен 150 и 212 ккал/моль соответственно. Указанным электронно-возбужденным состояниям радикала NO соответствуют наблюдаемые в ультрафиолетовой области спектра пламени с добавкой ДЭА молекулярные полосы NO (см. рис. 1, б). Поскольку вероятность тройных столкновений типа (17) и (18) невелика, количество электронно-возбужденных радикалов NO в пламени также будет незначительным. Этим и объясняется то, что γ -полосы NO весьма слабы даже при введении в пламя ДЭА в больших концентрациях.

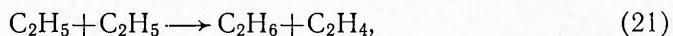
Окись азота в пламени без ДЭА также образуется. Механизм образования NO, предложенный в работе [10], включает процесс (16) и реакции



Реакция (16) эндотермична (+75 ккал/моль), поэтому в пламени без ДЭА NO образуется в небольших количествах, что не обеспечивает

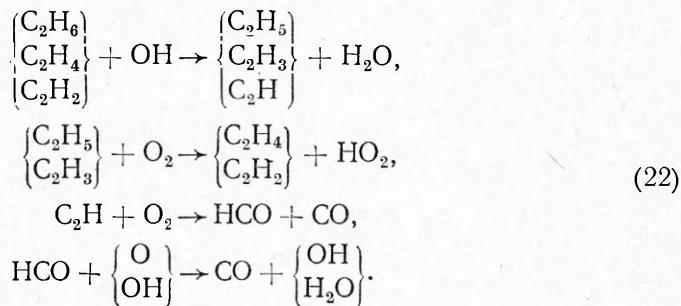
образования в заметных концентрациях возбужденных радикалов CN и NH в процессах (5) и (6) соответственно.

В реакции (4) конечный продукт — этильный радикал C₂H₅. Авторы работы [11] указывают, что C₂H₅ есть активный радикал со свободной валентностью. Каждая введенная в пламя молекула ДЭА в результате реакции (4) ведет к образованию двух этильных радикалов C₂H₅. Оба алкильных радикала вступают в реакцию диспропорционирования

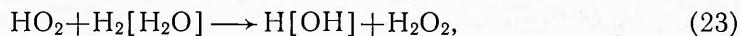


в процессе которой происходит передача атома от одного свободного радикала к другому, приводящая к образованию двух валентно-насыщенных молекул. Молекулы этана и этилена и углеводородные продукты их последующего превращения в условиях пламени — то горючее, сгорание которого служит основой образования второй зоны реакции в потоке окислителя, содержащем ДЭА. Из литературных источников известно, что при горении сложных углеводородов происходит образование ацетилена. В работе [12] высказано предположение, что в пламенах углеводороды сначала дегидрогенируются и распадаются до ацетилена. Добавление ДЭА в углеводородное пламя эквивалентно, таким образом, дополнительному обогащению его ацетиленом, который также является компонентом горючего во второй зоне реакции ингибиранного ДЭА пламени.

Механизм превращений этана и этилена на окислительной стороне диффузионного пламени можно представить в таких процессах [13]:



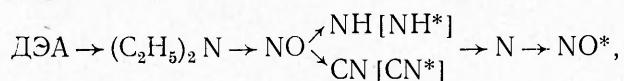
Малоактивный радикал HO₂, образующийся в результате реакций (22), претерпевает превращения в активные радикалы в процессах [14, 15]



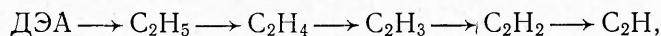
Гидроксильный радикал совместно с атомами H и O является носителем цепи во второй зоне реакции ингибиранного ДЭА пламени.

Образование двух реакционных зон наблюдается в ингибиранном диффузионном пламени низкого давления, когда ДЭА вводился в пламя потоком воздуха. С обогащением пламени топливным компонентом вторая зона реакции постепенно исчезает, а испускание полос CN и NH становится намного слабее. Объясняется это тем, что при недостатке кислорода образование окиси азота в процессе (4) прекращается. В свою очередь, недостаток радикалов NO вызывает замедление скорости образования радикалов CN и NH в реакциях (5) и (6). Это соответствует наблюдаемому уменьшению интенсивности испускания полос CN, NH и NO в ингибиранном ДЭА пламени, обогащенном ацетиленом.

Таким образом, введенный в пламя ДЭА испытывает превращения в ряду азотсодержащих соединений



оказывающих влияние на хемилюминесцентное излучение зоны реакции пламени, и в цепи превращений углеводородов

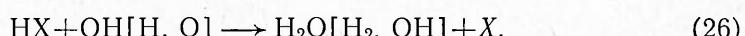


ответственных за образование второй зоны реакции. Оба приведенных ряда не эквивалентны между собой, так как их составляющие играют различные роли в ингибиранном ДЭА углеводородном пламени.

Механизм влияния галоидсодержащих соединений на процесс горения углеводородов. Молекула RX галоидсодержащего ингибитора в углеводородном пламени легко вступает в реакцию с атомарным водородом

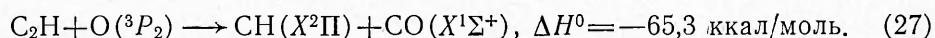


Галоидводород HX есть продукт химического превращения молекулы RX, через который осуществляется уничтожение активных радикалов OH, O и H в процессах [4]



Реакция (26) — основная реакция эффекта ингибиования углеводородных пламен галоидсодержащими ингибиторами. Дезактивация атомов H и O в реакциях (25) и (26) вызывает замедление скорости реакций разветвления (1) и продолжения (2) цепей разветвленного процесса горения углеводородов.

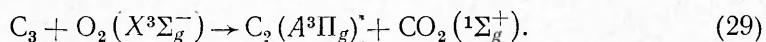
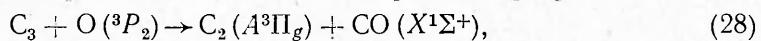
Ослабление интенсивности испускания возбужденных радикалов OH, образующихся в реакции (10), объясняется резкой убылью концентрации невозбужденных радикалов CH в пламени с добавкой ингибитора, которые образуются в реакции [16]



Увод атомов кислорода в процессе (26) тормозит прямой ход реакции (27) и уменьшает скорость образования радикалов CH. Это, в свою очередь, вызывает уменьшение скорости образования радикала OH в реакции (10) и связанную с ним интенсивность испускания полос гидроксильного радикала.

Экспериментально наблюдаемое увеличение интенсивности излучения C₂ может быть объяснено следующим образом. В реакции (12) образования возбужденных радикалов C₂ реагирующими компонентами являются радикалы CH. Так как в пламени с добавкой галоидсодержащего ингибитора концентрация невозбужденных радикалов CH уменьшается, то следовало бы ожидать торможения процесса образования возбужденных радикалов C₂ в реакции (12) и ослабления интенсивности испускания соответствующих им полос Свана аналогично тому, что имело место в пламени с добавками ДЭА. Однако наблюдаемое на опыте увеличение интенсивности испускания полос Свана указывает на то, что в пламени с добавкой галоидсодержащего ингибитора механизм образования возбужденных радикалов C₂ в реакции (12) не является доминирующим процессом. Увод из пламени радикалов O и OH в реакциях (26) соответствует обогащению пламени топливом. В богатых топливом пламенах образуются в значительных количествах углеродсодержащие радикалы C₂H, C, C₂, C₃ и др., из которых в последующих реакциях полимеризации образуются угольные частицы. О появлении последних свидетельствует усиление интенсивности излу-

чения континуума в области длин волн 570,0 нм, наблюдаемое в описываемых опытах, а также авторами [17] при введении в пламя галоидосодержащих соединений. В таких пламенах доминирующий процесс образования возбужденных радикалов C_2 , по-видимому, связан с явлением полимеризации. Увод атомов Н в реакциях (25) и (26) способствует процессу полимеризации. При начальной стадии ингибирования водородсодержащими веществами C_2H_5Br и $CHCl_3$ (до 0,1%) интенсивность излучения полос C_2 не увеличивается (см. рис. 3), так как уменьшение концентрации атомарного водорода в процессах (25) и (26) компенсируется за счет водорода молекулы ингибитора. Это согласуется с предположением о существовании связи механизма образования C_2^* с процессом полимеризации в богатых топливом углеводородных пламенах. Увод ОН и О в реакции (26) соответствует обогащению пламени топливом. В богатых топливом углеводородных пламенах может образовываться радикал C_3 . Например, в ацетилено-кислородных пламенах, для которых $C/O > 1$, парциальные давления радикалов C_2 и C_3 одинаковы и по порядку величины равны $10^{-3} \div 10^{-4}$ атм [18]. В пламенах, в которых идет полимеризационный процесс, доминирующим механизмом образования C_2^* являются реакции [19]



Авторы работы [19] указывают, что реакция (29) менее вероятна, чем (28). Рост концентрации ингибитора в пламени вызывает резкое уменьшение количества атомов водорода в реакциях (25) и (26) и способствует интенсификации процесса полимеризации с образованием радикалов C_2 и C_3 и, следовательно, усилинию интенсивности излучения C_2^* по реакциям (28) и (29). В данном случае процесс (28), (29) образования C_2^* доминирующий, но он полностью не исключает механизма реакции (12), справедливого для пламени в отсутствие галоидосодержащего ингибитора.

Исходные реагирующие компоненты в реакции (11) образования CH^* есть радикалы C_2 и OH . Увеличение концентрации радикалов C_2 в основном состоянии за счет процесса полимеризации и уменьшение количества радикалов OH в реакции (26) объясняет относительную неизменность интенсивности испускания радикалов CH^* и их малую чувствительность к процессу ингибирования и замедлению скорости реакции.

Таким образом, основной ингибирующий эффект в пламени связан с молекулой ингибитора и продуктами ее распада в случае диэтиламина и с продуктами химического превращения молекулы ингибитора в случае галоидосодержащих соединений, которые оказывают воздействие на цепной разветвленный процесс горения углеводородов. Излучение радикалов — надежный индикатор эффективности ингибиторов и их воздействия на элементарные химические реакции в углеводородных пламенах.

Поступила в редакцию 3/1 1977,
после доработки — 3/V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Абдурагимов, Г. Я. Дрикер и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
2. Д. С. Однорог, Б. Я. Колесников и др. Ингибирование цепных газовых реакций. Алма-Ата, 1971.
3. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. ФГВ, 1975, **11**, 1, 131.

4. W. A. Rosser, H. Wise, J. Miller. 7-th Symposium (Intern.) on Combustion. London, 1959.
5. Н. А. Нестеренко, Э. Н. Таран. ФГВ, 1976, 12, 6, 837.
6. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
7. Б. В. Каргинский, Ю. А. Рябиков и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
8. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. М., ИЛ, 1959.
9. R. E. Ferguson. J. Chem. Phys., 1955, 23, 2085.
10. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1946, 21, 577.
11. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский.— В сб.: Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1955.
12. G. Porte. 4-th Symposium on Combustion. Baltimore, 1953.
13. A. A. Westenberg, R. M. Fristrom. 10-th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, 1965.
14. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
15. V. N. Kondratiev, V. V. Azatyan. 14-th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, 1973.
16. W. G. Browne, R. P. Porter et al. 12-th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1969.
17. M. M. Ibidić, A. G. Gaydon. Combustion and Flame, 1964, 8, 51.
18. P. F. Jessen, A. G. Gaydon. 12-th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, 1969.
19. M. J. Savadatti, H. P. Broda. J. Chem. Phys., 1966, 45, 2390.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА

Л. В. Дорофеева, Е. Б. Гордон, Ю. Л. Москвин

(Черноголовка)

Калориметрирование УФ-излучения при самовоспламенении смесей сероуглерода и кислорода [1—3] ($\text{CS}_2/\text{O}_2=1/4$, $p_0=1$ атм) показало, что яркостная температура в максимуме спектра свечения, обусловленного процессом радиационной рекомбинации атомарного кислорода с радикалом SO , заметно превосходит равновесную адиабатическую температуру продуктов взрыва. Иными словами, излучательная способность продуктов взрыва существенно превышает единицу.

Представляло интерес выяснить, наблюдается ли упомянутый эффект и при существенно меньших начальных давлениях горючей смеси. Но для малых давлений прямые измерения излучательной способности провести трудно — для достижения необходимой оптической плотности нужны химические реакторы очень большой протяженности. Более удобно для этой цели проводить совместные спектральные измерения светового потока с единицы поверхности в единичный телесный угол $W_L(\lambda)$ и коэффициента поглощения $\kappa(\lambda)$ продуктов взрыва. Предельная излучательная способность $\epsilon(\lambda)$ определяется как отношение приведенного к случаю оптически плотной среды светового потока¹ W_∞ к плотности излучения черного тела W_t в направлении, перпендикулярном к поверхности, при расчетной адиабатической температуре взрыва $T_{\text{ад}}$.

В настоящей работе таким способом определены предельные излучательные способности $\epsilon(\lambda)$ продуктов взрыва смесей CS_2 (горючее) и O_2 , N_2O (окислители) для спектральной области 280–600 нм в диапазоне начальных давлений от 0,03 до 1 атм.

¹ Световой поток W_∞ , соответствующий переходу к реактору бесконечной длины ($L \rightarrow \infty$), рассчитывается из экспериментально определяемых светового потока W_L реактора длины L и коэффициента поглощения κ по формуле $W_\infty = W_L (1 - e^{-\kappa L})^{-1}$.