

Цепной механизм воздействия добавок дихлордифторметана на горение водорода и метана в кислороде и воздухе

© Н.М. Рубцов,¹ Б.С. Сеплярский,¹ А.П. Калинин,² К.Я. Трошин³

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, 143432 Черноголовка, Московская обл., Россия

² Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, 119526 Москва, Россия

³ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия
e-mail: nmrubtss@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 15 декабря 2020 г.

Принято к публикации 16 декабря 2020 г.

Исследовано действие добавок дифтордихлорметана на инициированное искровым разрядом горение водорода и метана в воздушной и кислородной средах при атмосферном и пониженном давлениях. Установлено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородо-воздушной смеси в присутствии дифтордихлорметана при 1 атм превышает 10%, при этом впервые показано, что предел воспламенения заранее перемешанной метано-воздушной смеси составляет 1% дифтордихлорметана, который тем самым является наиболее эффективным ингибитором горения метана. Это также означает, что активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу. Таким образом, в реакции с участием молекулы дифтордихлорметана, приводящие к образованию HF ($\nu = 2, 3$) при горении метана, должна входить стадия с участием активного промежуточного вещества горения метана. С использованием гиперспектрометров видимого и ближнего инфракрасного диапазонов в продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии дифтордихлорметана впервые обнаружены колебательно-возбужденные молекулы HF ($\nu = 2, 3$). Впервые установлено, что молекулы HF ($\nu = 3$) при горении метана образуются в момент достижения максимальной скорости химического превращения, т.е. реакции с участием молекул CF_2Cl_2 конкурируют с процессом развития реакционных цепей.

Ключевые слова: цепное горение, ингибирование, метан, водород, дихлордифторметан, гиперспектрометр, скоростная цветная киносъемка, радикалы, возбужденные частицы.

DOI: 10.21883/JTF.2021.06.50857.269-20

Введение

Отметим предварительно, что один из авторов (Н.М. Рубцов) закончил кафедру химической кинетики химфака МГУ, которой в то время руководил академик Н.Н. Семенов, защитил диплом под его руководством, был приглашен Н.Н. Семеновым в его лабораторию в ИХФ АН СССР и до настоящего времени работает в области разветвленно-цепных реакций газового горения. Способность увлекательно и живо формулировать оригинальные задачи и обсуждать результаты, искренняя простота в личном общении — эти уникальные черты Николая Николаевича глубоко впечатляли даже тех, кто хоть раз общался с ним.

Изучение процессов горения с участием фторуглеродов (хладонов) представляет как научный, так и практический интерес. Научный интерес связан с установлением механизма ингибирования пламени фторуглеродами. Практический интерес вызван тем, что фторуглероды

являются как хладагентами, так и эффективными подавителями воспламенения огнеопасных газовых смесей и в недавнем прошлом широко использовались для обеспечения безопасности персонала и оборудования [1,2]. Использование этих соединений осложнено Монреальским соглашением по ограничению применения якобы озоно-разрушающих веществ, к числу которых отнесены эффективные ингибиторы горения — фторхлоруглероды. Однако озоновая дыра над Антарктидой, обнаруженная в 1985 г., остается столь же большой, как это было, когда Монреальское соглашение было подписано в 1987 г.

Научный интерес к фторхлоруглеродам связан с установлением химической природы реакций, вызывающих подавление горения, которое называется ингибированием, если эффективность добавки наблюдается при ее содержании в 10 раз меньше чем горючего. Механизм ингибирования пламени хладагентами до конца не изучен. Известно, что горение и взрыв относятся к разветвленно-цепным процессам, в которых в результате

цикла реакций (звена цепи) происходит размножение активных центров горения [3,4]. Если в зону протекания химической реакции окисления ввести добавки, которые связывают активные центры, то происходит обрыв цепей и, как следствие, ингибирование реакции. Укажем, что реакция (или их совокупность) разветвления в процессе горения метана достоверно не установлена, а механизм, удовлетворительно описывающий этот процесс, должен включать не менее 130 элементарных стадий [5].

Таким образом, обрыв с участием молекулы ингибитора может быть достаточно эффективен, если эта молекула реагирует с активным центром, участвующим в реакции разветвления [3,6] или продолжения [3,7] реакционной цепи. Убедиться в этом можно только на основе непосредственного измерения скорости реакции этого активного центра с ингибитором кинетическими или спектроскопическими методами. Другая возможность установления химической природы реакций, отвечающих за разветвление и обрыв реакционных цепей, заключается в анализе предельных явлений при ингибировании газовых пламен, поскольку эти явления обусловлены конкуренцией процессов разветвления и гибели активных центров в реакции с ингибитором. В [8] показано, что наиболее эффективным ингибитором из „озонобезопасных“ является C_4F_{10} , его минимальная эффективная концентрация составляет 6%. Однако при этом концентрация метана в стехиометрической смеси составляет около 9%, т.е. концентрация горючего сравнима с концентрацией ингибитора. Представляет интерес выяснить эффективность „запрещенных“ хлорсодержащих фреонов на горение водорода и метана, поскольку, как видно из сказанного выше, хлорфторуглероды не имеют отношения к разрушению озонсодержащего слоя.

Отметим, что установление механизма ингибирования хладонами в случае реакции окисления водорода или окисления CO в присутствии водорода является сравнительно понятной задачей, поскольку реакция разветвления цепей в этих процессах известна: $H\cdot + O_2 \rightarrow O\cdot\cdot + OH\cdot$ (точка означает свободную валентность) [3]. В этой реакции участвуют атомы H , поэтому конкурирующей реакцией обрыва может быть реакция этих же атомов с хладоном или продуктами его распада, поскольку гибель $O\cdot\cdot$ или $OH\cdot$ не приводит к обрыву цепи; при обрыве только $OH\cdot$ даже сохраняется разветвление. Однако в [9] показано, что роль атомов водорода в окислении углеводородов не является определяющей и заключается, по крайней мере, в участии в более длинных цепях, чем при окислении водорода, поэтому нет оснований полагать, что атомы H играют ведущую роль в процессе окисления метана.

Укажем, что в ряде работ [10] предлагается энергетический механизм разветвления в реакции $H_2 + O_2$. Например, в [10] путем численного моделирования процесса окисления водорода с учетом колебательной неравновесности исходных компонентов, интермедиатов и продуктов реакции за ударной волной показано, что

эффект ингибирования можно объяснить влиянием многоатомных газов на скорость колебательной релаксации радикала HO , образующегося в ходе реакции в колебательно-возбужденном состоянии. Однако данная гипотеза базируется преимущественно на результатах численного анализа.

В настоящей работе использованы новые методы дистанционного изучения процессов горения и взрыва, основанные на оптоэлектронных устройствах. Одновременное использование дистанционных сенсоров с традиционными лабораторными устройствами существенно расширяет объем получаемых результатов. Следует отметить, что современные сенсоры, такие как гиперспектральные приборы, обладают совершенно уникальными возможностями проводить 4D-измерения отраженного, рассеянного или излученного света (регистрируются 1 — время, 2 — длина волны, 3 — интенсивность спектра на данной длине волны, 4 — координата излучающего фрагмента источника света [11]). Гиперспектрометр позволяет одновременно осуществлять измерение спектральной и пространственной координат. При этом число спектральных и пространственных каналов может варьироваться от сотен до тысячи. Этот метод успешно дополняется методом скоростной цветной фотосъемки [12]. Последний метод позволяет визуализировать распространение фронта пламени и обнаруживать особенности процессов горения, в частности, таких как переход гладкого фронта пламени в ячеистую структуру и т.п. [13,14].

Целью настоящей работы являлось получение новых данных о газодинамических особенностях и химическом механизме действия ингибирующих добавок на процесс горения на примере исследования эффективности ингибирования окисления водорода и метана в воздушной и кислородной средах небольшими количествами дифтордихлорметана CF_2Cl_2 и обнаружение в этом процессе колебательно-возбужденных молекул HF ($\nu = 2, 3$) с использованием гиперспектрометрических измерений совместно с цветной скоростной киносъемкой.

1. Экспериментальная часть

Для экспериментов использовали две установки. В первой установке (установка 1) для регистрации излучения использовались гиперспектрометры и скоростная цветная фотокамера. На этой установке проводили эксперименты по анализу оптических спектров горения водорода и метана в кислороде и воздухе при атмосферном и пониженном давлении. Наличие гиперспектрометров позволило проводить 4D-измерения.

На второй установке (установка 2) для регистрации излучения использовался спектрометр со скрепленной дисперсией и записью спектра видеокамерой. Спектрограф СТЭ-1 обладает более высокой разрешающей способностью, чем гиперспектрометр оптического диа-

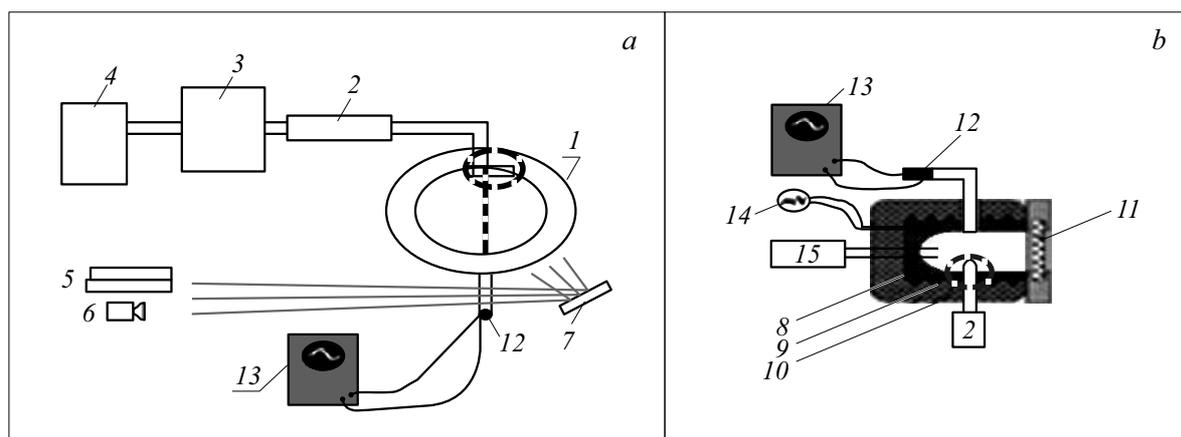


Рис. 1. Установка 1: *a* — схема экспериментальной установки; *b* — схема реактора. 1 — прогреваемый реактор, 2 — электромагнитный клапан, 3 — буферный объем, 4 — баллон с газовой смесью, 5 — гиперспектрометры, 6 — цифровая видеокамера, 7 — поворотное зеркало, 8 — внутренняя асбестовая изоляция, 9 — нагреватель, 10 — внешняя асбестовая изоляция, 11 — оптическое окно, 12 — датчик давления, 13 — АЦП-преобразователь и компьютер для получения и накопления данных, 14 — милливольтметр для снятия показаний термопары, 15 — схема искрового воспламенения. Штрихом на рис. 1, *a* показана линия, по которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм. Штриховым кругом отмечен узел тангенциального ввода газа в реактор.

пазона, что позволило осуществить точное отнесение спектров.

Реактор длиной 25 см и диаметром 12 см был изготовлен из нержавеющей стали и снабжен тангенциальным газовым входом (отмечен штриховым кругом на рис. 1), разборными крышками и оптическим кварцевым окном. Опыты проводили при начальной комнатной температуре. Откачанный реактор заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления и осуществляли инициирование искрой (1.5 J). В экспериментах с составлением горючей смеси непосредственно в реакторе компоненты смеси напускали через открытый клапан тангенциального ввода, поскольку из-за резкого перепада давлений в буферном объеме и реакторе, в реакторе возникает газовый вихрь, приводящий к сокращению времени перемешивания [15]. В [16] было показано, что в условиях турбулентного горения кинетические факторы играют важную роль.

Давление в процессе регистрировали с помощью тензорезистивного датчика Карат-ДИ, сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. Величину степени расширения продуктов горения ε_T определяли по величине максимального давления P_b , развиваемого в процессе горения смеси [1,3]: $P_b/P_0 = 1 + \gamma(\varepsilon_T - 1)$. Нормальную скорость распространения пламени U_n определяли из соотношения [1,3]: $U_n = V_v/\varepsilon_T$. P_0 — начальное давление, γ — показатель адиабаты исходной смеси, V_v — видимая скорость пламени. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 10^{-1} Торг. Давление в реакторе регистрировали образцовым вакуумметром, а в буферном объеме — образцовым манометром. Газовые смеси составлялись с точностью 0.1% компонента. Газы (H_2 , O_2 , CH_4 , CF_2Cl_2) использовали марки х.ч. Регистрацию процесса горения

осуществляли или спектрометром СТЭ-1, снабженным цветной видеокамерой SONY DCR_SR200E (установка 2), или гиперспектрометром, а также цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro через оптическое окно в съемной крышке (рис. 1). Использовали гиперспектрометры видимого 400–970 nm и ближнего инфракрасного диапазона 970–1700 nm [17]. Опыты были выполнены с газовыми смесями $(H_2 + \text{воздух})_{\text{stoich}} + 10\% CF_2Cl_2$, $(CH_4 + \text{воздух})_{\text{stoich}} + 0-10\% CF_2Cl_2$, $(H_2 + O_2)_{\text{stoich}} + 10-15\% CF_2Cl_2$, $(CH_4 + O_2)_{\text{stoich}} + 10-15\% CF_2Cl_2$. Полученные данные записывали в память компьютера и затем проводили их обработку.

2. Результаты и обсуждение

Было установлено, что 10% добавка CF_2Cl_2 не оказывает заметного ингибирующего действия на горение заранее перемешанной смеси H_2 –воздух в согласии с [18]. Поскольку константа скорости реакции $k(H + CF_{(2)}Cl_{(2)}) = (3.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [14], то атомы водорода почти при каждом соударении погибают на молекулах хладона. Наблюдаемое слабое ингибирование означает, что молекулы CF_2Cl_2 участвуют также в конкурирующих реакциях развития реакционных цепей.

Однако уже 2% добавка CF_2Cl_2 в заранее перемешанной стехиометрической смеси метана с воздухом полностью подавляет инициированное воспламенение. Проводили эксперименты по приготовлению газовой смеси непосредственно в реакторе. При этом было установлено, что горючая смесь, приготовленная напуском 2% CF_2Cl_2 и затем стехиометрической смеси

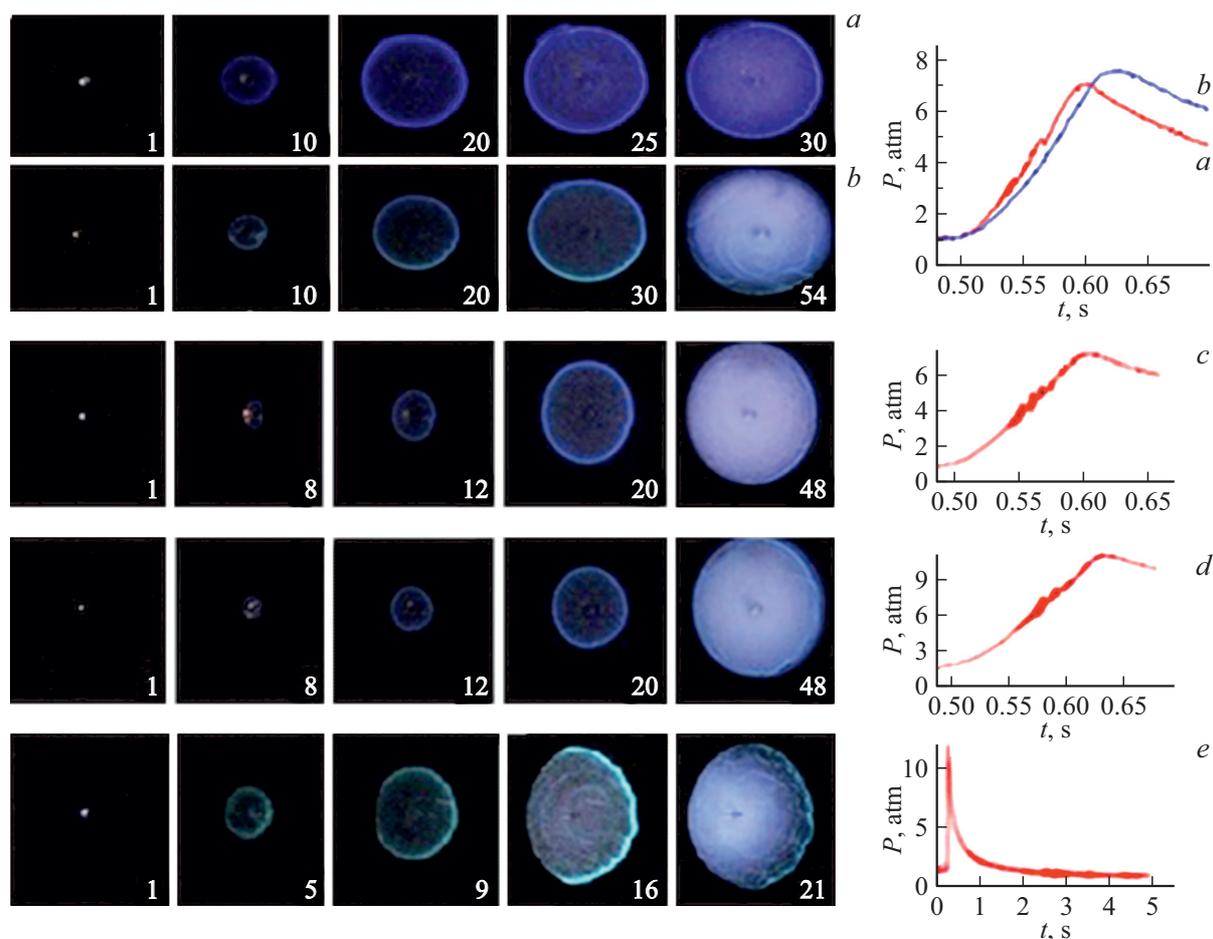


Рис. 2. Скоростная съемка распространения инициированного искровым разрядом фронта пламени в газовой смеси: *a* — $(\text{CH}_4 + \text{воздух})_{\text{stoich}}$, начальное давление 1 atm; *b* — $(\text{CH}_4 + \text{воздух})_{\text{stoich}} + 4\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$. Сначала напускали смесь метана с воздухом, затем 4% CF_2Cl_2 до 1 atm. Смесь, приготовленная в обратном порядке, не горит. Справа — осциллограммы изменения давления при инициированном воспламенении смесей *a* и *b*. *c* — заранее перемешанная смесь $(\text{CH}_4 + \text{воздух})_{\text{stoich}} + 1\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, начальное давление 1 atm; *d* — та же смесь при начальном давлении 1.5 atm. Справа на рисунке приведены осциллограммы изменения общего давления при инициированном воспламенении. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования, 600 fps; *e* — заранее перемешанная смесь 40% водорода с воздухом в присутствии 10% CF_2Cl_2 . Начальное давление 1.5 atm. Видеокамера находится сбоку реактора, поскольку перед реактором находятся гиперспектрометры. Справа — зависимость изменения давления при воспламенении во времени. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования, 600 fps.

CH_4 –воздух до общего давления 1 atm, не горит. Однако если смесь приготовить в обратном порядке (сначала напускают стехиометрическую смесь CH_4 –воздух, а затем CF_2Cl_2 до 1 atm), то воспламенение происходит уже при концентрации 4% CF_2Cl_2 (рис. 2, *a, b*). В присутствии хладагona скачок давления выше, чем в его отсутствие (рис. 2, справа сверху). Поскольку этот скачок связан с выделением тепла в реакции окисления [19], то это означает, что при окислении метана в присутствии хладагona выделяется дополнительное тепло.

Таким образом, известные в литературе пределы горения можно использовать только для предварительно перемешанных смесей. Если же смеси создаются непосредственно перед применением, то наличие или отсутствие воспламенения определяется как порядком

смешения, так и геометрической формой химического реактора и расположением мест ввода реагентов. Это важно для решения вопросов взрывобезопасности в угольных шахтах, в которых место локального натекания метана заранее неизвестно, и поэтому возможность создать перемешанную смесь с ингибитором в принципе отсутствует.

Было обнаружено, что в реакторе, не обработанном воспламенениями, можно осуществить инициированное воспламенение заранее перемешанной смеси $(\text{CH}_4 + \text{воздух})_{\text{stoich}} + 1\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ (рис. 2, *c*); только через 30 min откачки можно воспламенить эту смесь, но при 1.5 atm (рис. 2, *d*). Таким образом, даже небольшие количества продуктов реакции, например паров воды, оказывают значительное воздействие на величину преде-

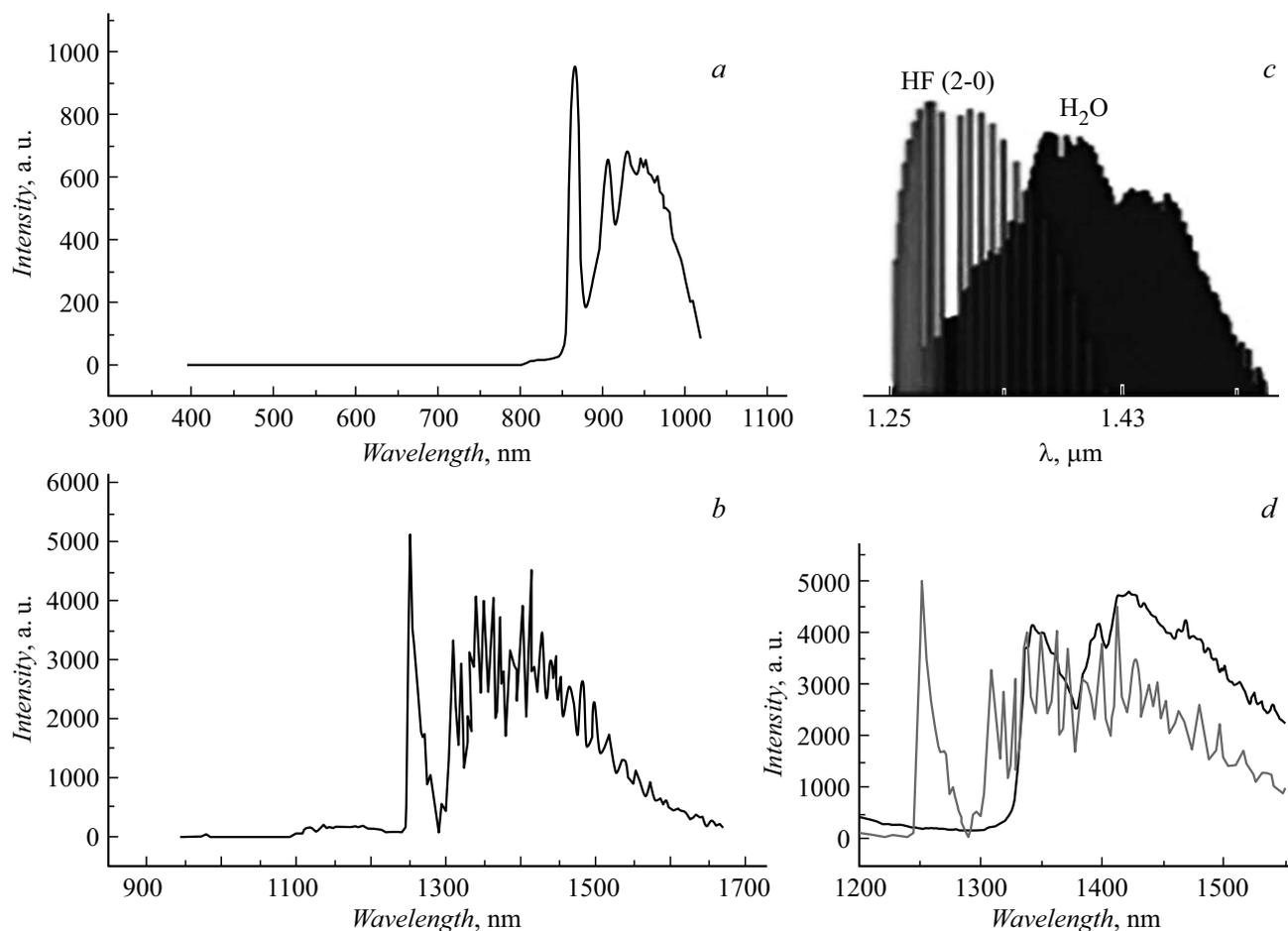


Рис. 3. Спектры горения смеси $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{stoich}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 при общем давлении 1.5 atm в видимой (*a*) и ближней ИК-области (*b*), зарегистрированные гиперспектрометрами; *c* — положение излучательных полос HF (2–0) и H_2O в ближней ИК-области по данным [22], *d* — спектр излучения в ближней ИК-области смеси $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{stoich}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 (серая линия), наложенный на спектр излучения смеси $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{stoich}}$.

ла инициированного воспламенения. Видимая скорость пламени на пределе ниже скорости пламени не ингибированной смеси, при этом фронт пламени имеет ячеистый характер. Из рис. 2 (справа снизу) видно, что распространение пламени сопровождается осцилляциями давления пламени, т. е. имеет неустойчивый характер.

Осцилляции давления и ячеистый характер пламени указывают на близость реакционной смеси, содержащей 1% CF_2Cl_2 , к пределу инициированного воспламенения [1,19]. При этом CF_2Cl_2 является не разбавителем, а эффективным ингибитором, действующая концентрация которого ниже концентрации горючего почти в 10 раз. Таким образом, в условиях одной и той же установившейся концентрации предел воспламенения смеси $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{stoich}}$ в присутствии CF_2Cl_2 превышает 10%, при этом концентрационный предел воспламенения смеси $(\text{CH}_4 + \text{воздух})_{\text{stoich}}$ составляет 1% CF_2Cl_2 . Это означает в согласии с [12,20], что в настоящей работе получено доказательство того, что активные центры горения метана и водорода, определяющие распространение пламени, имеют разную химическую природу.

Отметим, что в ряде работ (см. например, [20]) при анализе механизма горения метана предполагается, что блок реакций разветвления горения водорода с реакцией разветвления $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ определяет воспламенение при горении метана, поэтому полученный нами результат важен при анализе механизма горения метана.

На рис. 3 представлены спектры горения смеси $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{stoich}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 в видимой и ближней ИК-области. Из рис. 3, *a* видно, что наиболее интенсивные полосы находятся в спектральном интервале 850–1000 nm и по литературным данным относятся к переходу HF ($\nu = 3$) [21]. Отметим, что, поскольку пламя распространяется с видимой скоростью 210 cm/s, при этом $\epsilon = 12.5$, то из рис. 2, *e* следует, что нормальная скорость пламени составляет 16.8 cm/s. Это в ~ 15 раз меньше нормальной скорости распространения пламени без добавки хладона [2]. Соответственно разогрев во фронте пламени меньше, и линии щелочных металлов Na и K, характерные для горячих пламен, слабоинтенсивны.

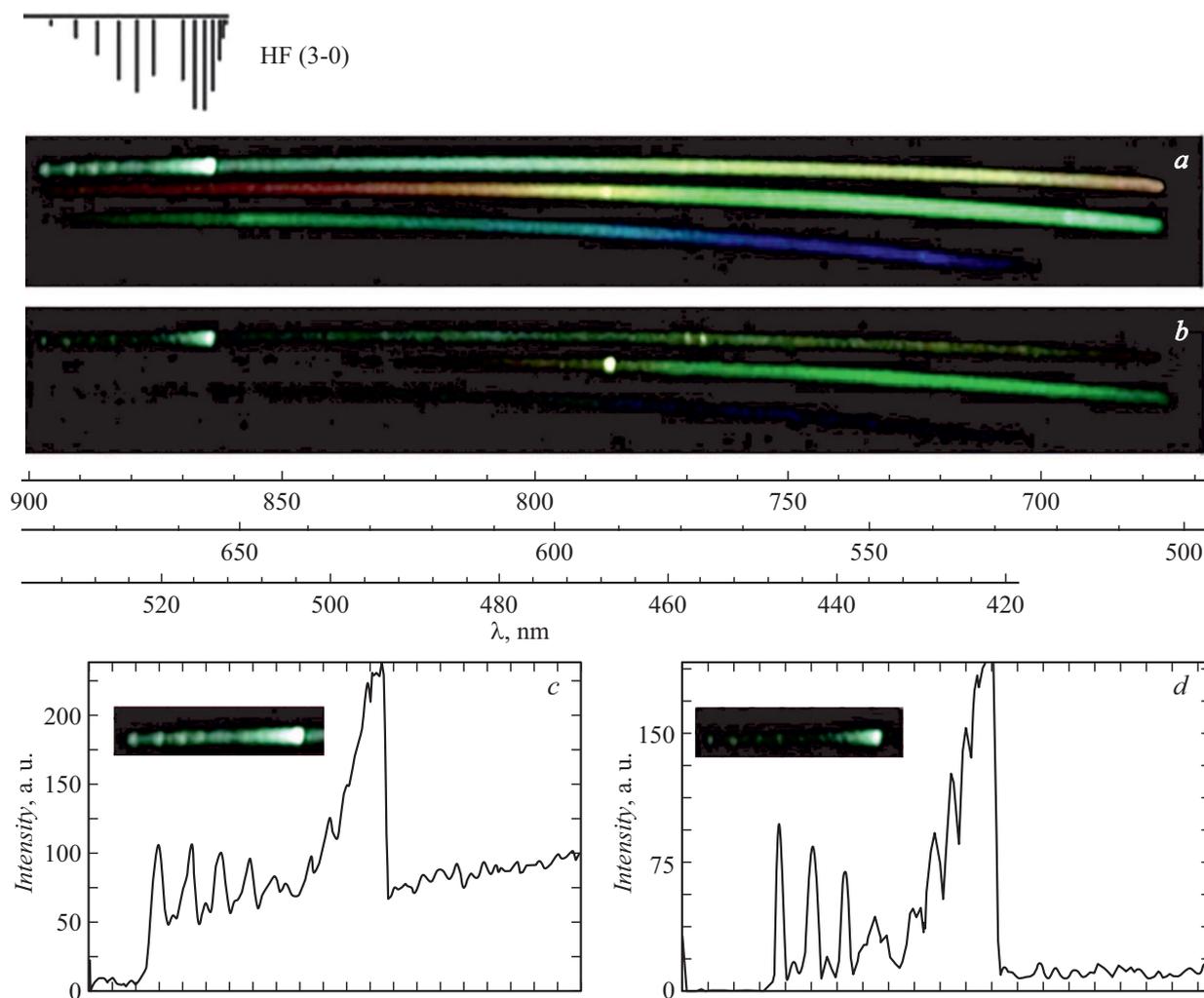


Рис. 4. Спектры излучения пламен при 100 Торг: *a* — $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$; *b* — $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$; *c* — участок спектра *a*, соответствующий излучению HF ($\nu = 3$) 0.87–0.91 μm , обработанный с помощью программы „Nesperus 3.0“; *d* — участок спектра *b*, соответствующий излучению HF ($\nu = 3$) 0.87–0.91 μm , обработанный с помощью программы „Nesperus 3.0“. Сверху — спектр излучения HF ($\nu = 3$) по данным [21]. Три полосы на каждом спектре сверху вниз принадлежат спектральным интервалам 910–670, 680–500, 550–420 nm соответственно.

На рис. 3, *b* представлен спектр горения смеси $(\text{H}_2\text{--воздух})_{\text{stoich}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 в ближней ИК-области. Проведем отнесение полос, используя литературные данные [22], представленные на рис. 3, *c*. Из сравнения рис. 3, *b* и *c* следует, что полосы при 1.25 и 1.32 μm принадлежат колебательно-возбужденным молекулам HF ($\nu = 2$). Широкая полоса с максимумом 1.4 μm обусловлена излучением H_2O [22]. Это отнесение иллюстрирует рис. 3, *d*, на котором представлен спектр воспламенения смеси $(\text{H}_2\text{--воздух})_{\text{stoich}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 (серая линия) в ближней ИК-области, наложенный на спектр воспламенения смеси $(\text{H}_2\text{--воздух})_{\text{stoich}}$. Видно, что этот рисунок хорошо моделирует спектр, приведенный на рис. 3, *b*.

Таким образом, в продуктах реакции горения смеси $(\text{H}_2\text{--воздух})_{\text{stoich}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 обнаружены молекулы HF ($\nu = 2$) и ($\nu = 3$). Отметим, что молекулы HF в основном колебательном состоянии

в этой реакции были обнаружены в [23], молекулы HF ($\nu = 3$) были обнаружены нами при ингибировании газофазного окисления природного газа перфтордекалином ($\text{C}_{10}\text{F}_{18}$) [24]. Как упоминалось выше, реакция, в которой может выделяться достаточно энергии ($11100 \text{ cm}^{-1} = 1.38 \text{ eV} = 37 \text{ kcal/mol}$), чтобы обеспечить колебательное возбуждение молекул HF до состояния ($\nu = 3$), это практически термонейтральная реакция [14,24,25]:



Для увеличения чувствительности методики путем добавления большего количества хладона были использованы кислородные смеси вместо воздушных газовых смесей. В описанных ниже экспериментах использованы газовые смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 10\text{--}15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\text{--}15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$. На рис. 4 приведены

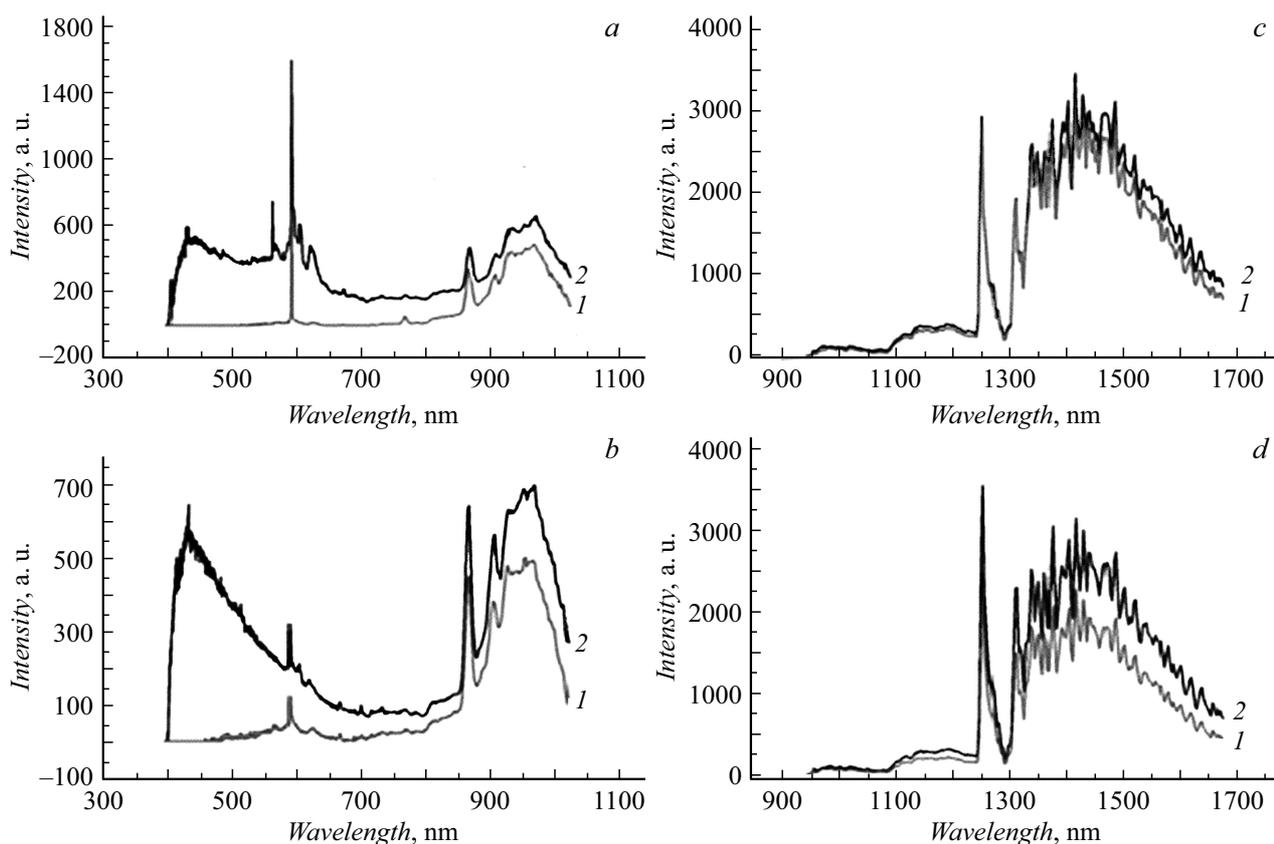


Рис. 5. Спектры излучения при воспламенении смесей: *a* — $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, полученные для спектрального интервала 400–970 nm; *b* — $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, полученные для спектрального интервала 400–970 nm; *c* — $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, полученные для спектрального интервала 970–1700 nm; *d* — $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, полученные для спектрального интервала 970–1700 nm. Начальное давление 100 Torr. Из последовательности спектров во времени для каждого эксперимента выбран спектр с максимальной интенсивностью. 1 — спектры горения смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2$, 2 — спектры горения смесей $\text{CH}_4 + \text{O}_2$.

результаты опытов на установке 2 и осуществлено отнесение спектральных полос HF ($\nu = 2$) на основе спектра с более высоким разрешением.

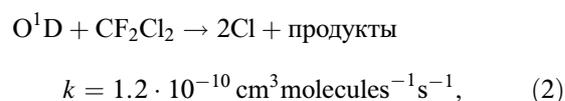
В следующей серии опытов исследовали изменение интенсивностей сигнала HF ($\nu = 2$) и ($\nu = 3$) в зависимости от концентрации CF_2Cl_2 . На рис. 5 приведены спектры излучения смесей $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\%$ и $15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{stoich}} + 10\%$ и $15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, полученные для спектральных интервалов 400–970 nm (рис. 5, *a, b*) и 970–1700 nm (рис. 5, *c, d*) при начальном давлении 100 Torr. Из последовательности спектров во времени для каждого эксперимента был выбран спектр с максимальной интенсивностью.

Из рис. 5 видно, что излучение молекул HF ($\nu = 2, 3$) наблюдается также при горении стехиометрической смеси метана с кислородом в присутствии 10% CF_2Cl_2 , при этом максимальная интенсивность полос HF ($\nu = 2, 3$) при горении метана в кислороде выше, чем при горении гремучей смеси в присутствии такого же количества хладона.

Трудно ожидать, что максимальная концентрация атомов H в ходе горения CH_4 выше, чем при горе-

нии H_2 . Более того, активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, различны. Это означает, что реакция с CF_2Cl_2 , приводящая к образованию HF ($\nu = 2, 3$) при горении метана, должна включать активный центр горения метана. Поскольку CF_2Cl_2 является эффективным ингибитором горения метана, то этот активный центр должен участвовать в элементарном акте разветвления или продолжения реакционной цепи и содержать атом водорода, чтобы образовать молекулу HF.

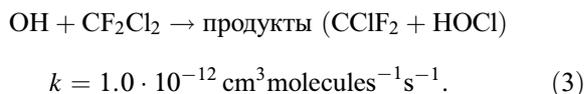
Сведения по константам скорости элементарных реакций, имеющиеся в литературе, ограничены и противоречивы. По последним данным скорость реакции атомов кислорода в основном состоянии с хладоном [26]:



т.е. (2) является достаточно быстрой реакцией, однако в этой реакции не образуется HF.

В работе [27] дана оценка скорости реакции (в [28], однако, утверждается, что эта реакция практически не

идет):

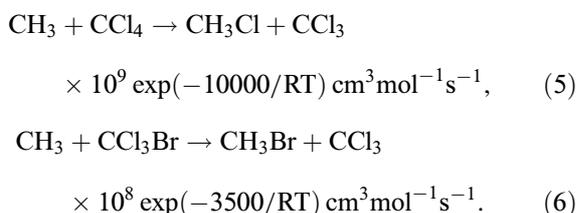


И в этой быстрой реакции образование HF не рассматривается. Однако если бы молекулы HF возникали в этой реакции (например, в почти термонейтральной реакции $\text{OH} + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{COFCl} + \text{HF} + \text{Cl}$ [25]), это не могло бы объяснить слабое ингибирование хладоном окисления водорода и сильное ингибирование окисления метана. То есть учет реакций основных носителей цепей окисления водорода с фреоном не позволяет объяснить сильное ингибирование окисления метана. Это означает, что за сильное ингибирование отвечает активный центр, входящий в механизм горения метана, но не водорода.

Рассмотрим возможные реакции радикала CH_3 . В реакции отрыва хлора из CCl_4 , CFCl_3 и CF_2Cl_2 радикалами CH_3 при 128°C [29] величины скорости, полученные для этих трех реакций, находятся в отношении 1:24:126. Данные работы [30] позволяют оценить константу скорости реакции (если результаты [29,30] верны):



В [27] измерены константы скорости реакций:



Оценка скорости реакции (4) составит $k(4) \approx 126 \cdot k(5)$ в предположении, что энергия активации константы скорости реакции (4) составит некоторую среднюю величину из энергий активации реакций (5) и (6), т.е. $k(4) \approx 10^9 \exp(-5000/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Полученная величина соответствует сравнительно медленной реакции, которая не может отвечать за эффективное ингибирование реакции газофазного окисления метана.

Следует отметить также, что полностью фторированные углеводороды являются худшими ингибиторами, чем CF_2Cl_2 . Например, как указано выше, наиболее эффективным ингибитором из „озонобезопасных“ является C_4F_{10} , его минимальная эффективная концентрация составляет 6% [11]. Кроме того, мы ранее показали, что октадекафтордекагидронафталин („искусственная кровь“ $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$) в количестве 0.9% не ингибирует полностью окисление стехиометрической метано-воздушной смеси; для полного ингибирования требуется дополнительно разбавить эту смесь углекислым газом в количестве 15% [31]. Это означает, что, как и в случае окисления водорода, за ингибирование окисления метана CF_2Cl_2 отвечает некоторый цикл реакций, природа которых, также как и величины констант скорости этих реакций, требует существенного уточнения.

Резюмируем кратко полученные результаты. Выявлено влияние газодинамических факторов на эффективность ингибирования. Установлено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородо-воздушной смеси в присутствии CF_2Cl_2 при 1 atm превышает 10%, при этом предел воспламенения заранее перемешанной метано-воздушной смеси составляет 1% CF_2Cl_2 . Это означает, что CF_2Cl_2 является наиболее эффективным ингибитором горения метана, а также что активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу. В продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии CF_2Cl_2 впервые обнаружены колебательно-возбужденные молекулы HF ($\nu = 3$) и HF ($\nu = 2$). На основе сравнения максимальных интенсивностей полос колебательно возбужденных молекул фтористого водорода показано, что реакция с CF_2Cl_2 , приводящая к образованию HF ($\nu = 2, 3$) при горении метана, протекает с участием активного промежуточного вещества, участвующего в процессе развития цепей при горении метана. Только в этом случае CF_2Cl_2 может проявлять активное ингибирующее действие на горение метана, как это и наблюдается в эксперименте.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.С. Соколик. *Самовоспламенение, пламя и детонация в газах* (Изд-во АН СССР, М., 1960)
- [2] M.G. Zabetakis. *Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors* (Bulletin 627, Bureau of Mines, Washington, 1965)
- [3] Н.Н. Семёнов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности* (Изд-во АН СССР, 2-е изд., М., 1958)
- [4] N. Semenov. *Some Problems Relating to Chain Reactions and to the Theory of Combustion, Nobel Lectures, Chemistry 1942-1962* (Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964)
- [5] Ю.К. Карасевич. Кинетика и катализ, **50** (5), 643 (2009). [Y.K. Karasevich. Kinetics and Catalys., **50** (5), 617 (2009). DOI: 10.1134/S0023158409050024]
- [6] V.V. Azatyan, D.I. Baklanov, L.G. Gvozdeva, Yu.P. Lagutov, A.G. Merzhanov, N.M. Rubtsov, G.I. Tsvetkov, Yu.L. Sharov, N.B. Scherbak. Dokl. Phys. Chem., **376** (1), 1 (2001). DOI: 10.1023/A:1018893504090
- [7] N.M. Rubtsov, V.V. Azatyan, R.R. Borodulin. Russ. Chem. Bull., **29**, 860 (1980). DOI: 10.1007/BF00958795
- [8] Н.В. Голов. *Особенности воспламенения и горения горючих газов и паров в различных окислительных средах* (Дисс. к.т.н. ВНИИПО, 2017)
- [9] Н.М. Рубцов, Г.И. Цветков, В.И. Черныш. Кинетика и катализ, **49** (3), 363 (2008). [N.M. Rubtsov, G.I. Tsvetkov, V.I. Chernysh. Kinetics and Catalys., **49** (3), 344 (2008). DOI: 10.1134/5002315840803004X]
- [10] О.В. Скребков, С.С. Костенко. Кинетика и катализ, **58** (1), 3 (2017).

- [11] А.П. Калинин, К.Я. Трошин, А.Г. Орлов, А.И. Родионов. Датчики и системы, **12**, 19 (2008).
- [12] Н.М. Рубцов, А.П. Калинин, Г.И. Цветков, К.Я. Трошин, А.И. Родионов. Хим. физ., **37** (11), 42 (2018). DOI: 10.1134/S0207401X18110110
- [13] Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, В.И. Черныш, Г.И. Цветков, К.Я. Трошин, А.А. Борисов. Хим. физ., **30** (1), 1 (2011). [N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin, A.A. Borisov. Russ. J. Phys. Chem. B, **5** (1), 57 (2011). DOI: 10.1134/S199079311101012X]
- [14] O. Dobis, S.W. Benson. J. Phys. Chem. A, **104** (4), 777 (2000).
- [15] А.А. Борисов, В.Г. Кнорре, Е.Л. Кудряшова, К.Я. Трошин. Хим. физ., **17**, 80 (1998). [A.A. Borisov, V.G. Knorre, E.L. Kudryashova, K.Ya. Troshin. Chem. Phys. Rep., **17**, 105 (1998).]
- [16] Н.М. Рубцов, А.П. Калинин, Г.И. Цветков, К.Я. Трошин, А.И. Родионов. Хим. физ., **37** (11), 42 (2018). [N.M. Rubtsov, G.I. Tsvetkov, A.P. Kalinin, K.Y. Troshin, A.I. Rodionov. Russ. J. Phys. Chem. B, **12** (6), 1 (2018).]
- [17] Н.М. Рубцов, А.Н. Виноградов, А.П. Калинин, А.И. Родионов, И.Д. Родионов, К.Я. Трошин, Г.И. Цветков, В.И. Черныш. Хим. физ., **38** (4), 1 (2019). [N.M. Rubtsov, G.I. Tsvetkov, V.I. Chernysh, A.N. Vinogradov, A.P. Kalinin, A.I. Rodionov, I.D. Rodionov, K.Y. Troshin. Russ. J. Phys. Chem. B, **13** (2), 305 (2019).]
- [18] В.В. Азатян, Ю.Н. Шебеко, И.А. Болодьян, В.Ю. Навценя. Физика горения и взрыва, **6**, 96 (2006).
- [19] B. Lewis, G. Von Elbe. *Combustion, Explosions and Flame in Gases* (Acad. Press, NY., London, 1987)
- [20] И.А. Заев, И.В. Прокопович. Хим. физ., **33** (8), 3 (2014).
- [21] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules* (2nd edn., Van Nostrand, NY., 1950)
- [22] O.M. Hole. *In situ HF-Concentration Measurements in Combustion Environments Using Diode Laser Absorption Spectroscopy A Theoretical Investigation* (Bachelor Project in Physics University of Lund, 2011)
- [23] S.I. Grytsinin, E.G. Korchagina, I.A. Kossyi, M.A. Misakyan, V.P. Silakov, N.M. Tarasova, S.M. Temchin. Plasma Sources Sci. Technol., **10**, 125 (2001). www.iop.org/Journals/ps PII: S0963-0252(01)21870-2
- [24] N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, G.I. Tsvetkov, V.I. Chernysh. Mendeleev Commun., **20**, 98 (2010).
- [25] Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский. Вестник Казан. технол. унта, **14** (1), 7 (2011).
- [26] G. Brasseur, D. Jacob. *Chemical Mechanism. In: Modeling of Atmospheric Chemistry* (Cambridge University Press, Cambridge, 2017), p. 544.
- [27] Y. Belikov, S. Nikolayshvili. J. Earth Sci. Eng., **6**, 115 (2016).
- [28] R. Atkinson, D.A. Hansen, J.N. Pitts Jr. J. Chem. Phys., **63**, 1703 (1975).
- [29] S. Hauteclouque. J. Photochem., **7** (2), 83 (1977).
- [30] K.V. Macken, H.W. Sidebottom. Int. J. Chem. Kinet., **11**, (5), 321 (1979).
- [31] Н.М. Рубцов, Г.И. Цветков, В.И. Черныш, Б.С. Сеплярский, В.В. Азатян. Патент РФ RU 2 368 410 С1. 2009. Бюл. № 27.