

13. J. Peeters, C. Vinckier and A. Van Tiggelen. Oxidation and Comb. Rev., 1969, 4, 1, 93.
14. Физические измерения в газовой динамике и при горении. М., ИЛ, 1957.
15. А. А. Туричин. Электрические измерения неэлектрических величин. М.—Л., «Энергия», 1966.
16. А. М. Бонч-Бруевич. Радиоэлектроника в экспериментальной физике. М., «Наука», 1966.
17. Р. Д. Моффат. В сб. Измерение нестационарных температур и тепловых потоков. М., «Мир», 1966.
18. Ф. Чен. В сб. Диагностика плазмы. М., «Мир», 1967.
19. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
20. Д. Хастед. Физика атомных столкновений. М., «Мир», 1965.
21. H. F. Calcutt, S. C. Kurzius, W. J. Miller. X-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1965.
22. О. В. Козлов. Электрический зонд в плазме. М., Атомиздат, 1969.
23. И. Мак-Даниэль. Процессы столкновений в ионизованных газах. М., «Мир», 1967.
24. J. Debieuse, S. Klein, P. Kraus. C. R. Acad. Soc., Paris, 1965, 260, 5213.
25. A. M. Cravath. Phys. Rev. 1930, 36, 248.
26. Е. С. Семенов. ПМТФ, 1962, 4, 105.
27. А. С. Соколик, Е. С. Семенов. ЖФХ, 1964, 37, 7, 1784.
28. А. Энгель. В сб. Низкотемпературная плазма. М., «Мир», 1967, с. 164.
29. И. Р. Герл. В сб. Низкотемпературная плазма. М., «Мир», 1967.
30. Г. В. Карачевцев, В. Л. Тальрозе. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
31. R. P. Porter, A. H. Clark a. o. XI-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1967.
32. G. Brule, P. Michaud and A. Barrasin. Combustion and Flame, 1973, 21, 1, 33.

УДК 541.128+543.42

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗОНА ФРОНТА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН

V. ПРОФИЛИ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА И ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ ВО ФРОНТЕ ПРОПАН-ВОЗДУШНОГО ПЛАМЕНИ

*Г. И. Ксандопуло, А. А. Сагиндыков, С. Е. Кудайбергенев,
З. А. Мансуров
(Алма-Ата)*

В работах [1—3] методом масс-спектрального зондирования пламен пропана и гексана было найдено, что в низкотемпературной области фронта пламени, расположенной до внутренней границы светящейся зоны, наблюдается практически полное превращение молекул топлива в промежуточные и конечные продукты. Однако данные этих работ не позволяют судить о механизме процессов превращения топлива, поскольку в них не содержатся сведения о распределении активных частиц в волне горения. Измерение локальных концентраций атомов и радикалов во фронте пламени прямыми методами до недавнего времени представлялось трудной задачей. В работе [4] Фристромом и Вестенбергом была показана возможность применения для этих целей метода ЭПР в сочетании с зондовой техникой. Перспективность метода стимулировала работы ряда исследователей [5—7]. Авторы [4, 5] при исследовании разрезанных пламен различных углеводородов с кислородом нашли, что во всех случаях атомарные водород и кислород обнаруживаются лишь в той части пламени, где превращение топлива уже завершено.

С другой стороны, предложенный в работе [8] косвенный метод оценки концентрации атомов Н в области, где реакция еще далека от

завершения, показывает, что атомарный водород в заметных концентрациях присутствует уже в холодных слоях фронта пламени и на внутренней границе светящейся зоны оценивается величиной $1 \div 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. К сожалению, этот метод не позволяет оценить распределение атомов Н в самой светящейся зоне и в горячей части пламени, так как концентрация титранта ($\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$) и пропана почти полностью убывает до достижения внутренней границы зоны свечения.

Помимо задачи исследования профиля концентрации атомов Н во фронте атмосферного пламени пропана представляло также интерес обнаружение и измерение локальных концентраций перекисных радикалов, относительно профиля которых вообще не имеется каких-либо сведений.

Изучалось атмосферное, предварительно перемешанное, близкое к стехиометрическому (4,2% пропана) пламя пропана с воздухом, которое создавалось на стеклянной конической горелке с внутренним диаметром отверстия 9 мм. Горелка помещалась в стеклянный кожух, снабженный смотровым окошком и отверстием с сильфоном для ввода зонда. Внутрь кожуха пропусклся азот. Пробы из пламени отбирались кварцевым микрозондом и затем анализировались на радиоспектрометре РЭ-1301 (рис. 1). Наружный диаметр торцевой части пробоотборника не превышал 90—100 мк.

Для сопоставления результатов внутренний диаметр входного отверстия варьировался при измерениях [Н] от 30 до 80 мкм. Длина узкой части микрозонда не превышала 1,5—2,0 мм. Диаметр основной части канала пробоотборника составлял 12 мм.

Большой перепад давления (в 700 раз) и температуры (до 6—7 раз) обеспечивали довольно полное «замораживание» объемных реакций в отбираемой пробе. Расстояние z (мм) от внутренней границы светящейся зоны, принятой за начало отсчета, до точки отбора определялось катетометром КМ-10. Пробоотборник вводился в пламя с горячей стороны по нормали к фронту (см. рис. 1). При этом возможны следующие источники ошибок, связанные с определением места отбора:

- 1) погрешность измерений из-за кратковременных колебаний пламени (в наших опытах $\pm 0,05$ мм);
- 2) сток газа из точек, более удаленных от места, где расположено входное отверстие пробоотборника.

Оценку эффективного радиуса $r_{\text{эф}}$ пространства, из которого натекает проба, определяли по формуле

$$\pi r_{\text{эф}}^2 \cdot \omega \cdot \frac{T_z}{T_0} = V_z,$$

где ω — скорость потока на холодной границе фронта пламени, численно равная нормальной скорости горения (42 см/с); T_z — температура пламени в точке z ; T_0 — исходная температура горючей смеси; V_z — измеренная объемная скорость напуска пробы в точке z .

При максимальной скорости отбора ($V_z = 0,28 \text{ см}^3/\text{с}$) ошибка в определении z оценивается величиной $0,17 \pm 0,05$ мм. В действительности положение зонда устанавливается с меньшей ошибкой из-за торможения газового потока на срезе зонда. На фотографии рис. 1 видно, что введение зонда не приводит к заметным искажениям в пламени. Фотографии, полученные с выдержкой 0,5 и 0,08 с, при наложении совпадают.

Для уменьшения гетерогенной гибели атомов Н вдоль пути отбора и получения более воспроизводимых результатов внутренние стенки пробоотборника обрабатывались тетраборатом калия. В наиболее узкой части пробоотборника, где время контакта составляет 10^{-4} — 10^{-5} с, гибелью атомов Н, как показали расчеты, можно пренебречь. Гибель атомарного водорода вдоль остальной части пробоотборника рассчитывалась согласно формуле [9]

$$N_{\text{H}}^0 = N_{\text{H}} \cdot e^{\beta x},$$

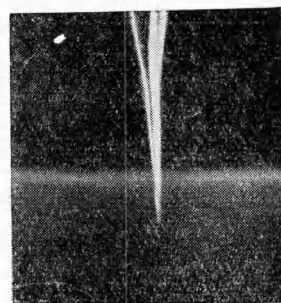
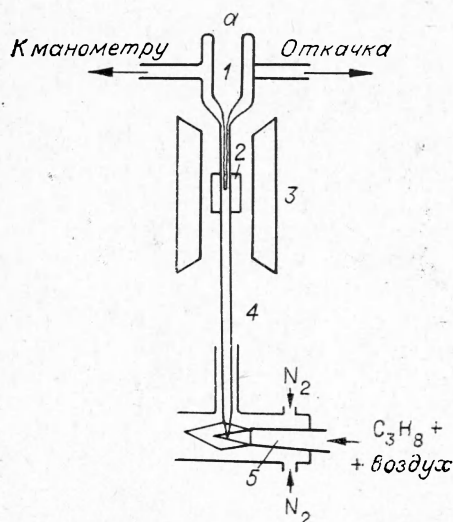


Рис. 1. Схема установки для ЭПР-спектроскопического зондирования фронта пламени (а) и фотография пробоотборника, введенного в пламя (б).

1 — сосуд Дьюара; 2 — резонатор ЭПР-спектрометра; 3 — магниты; 4 — кварцевый пробоотборник; 5 — экранная коническая горелка с координатным устройством.

где N_H^0 — концентрация атомов Н в точке отбора; N_H — концентрация атомов Н в объеме трубки, находящейся в резонансной полости радиоспектрометра, а

$$\beta = \sqrt{\frac{u^2}{4D^2} + \frac{K}{u}} - \frac{u}{2D}.$$

Здесь u — линейная скорость струи в канале пробоотборника; D — коэффициент диффузии атомов Н; K — константа скорости гетерогенной гибели атомов Н на поверхности, обработанной тетраборатом калия. При длине канала от входного отверстия до резонатора $x=40$ см $N_H^0 = (1,14 \div 1,17) N_H$.

Таким образом, в условиях наших экспериментов, гибель атомарного водорода вдоль всего пути отбора мала в том случае, если на поверхности нет адсорбированных веществ, способных реагировать с атомами Н.

На рис. 2 показана зависимость интенсивности сигнала ЭПР ато-

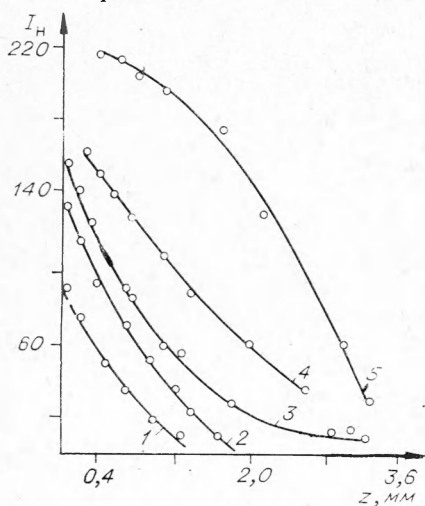


Рис. 2. Профиль интенсивности сигнала ЭПР атомарного водорода.

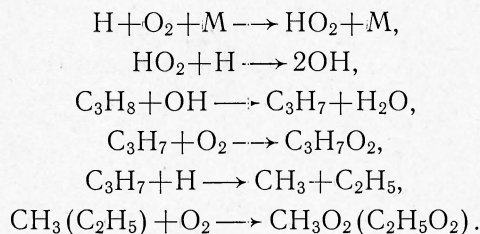
V_z , см³/с: 1 — 0,17; 2 — 0,19; 3 — 0,21; 4 — 0,25; 5 — 0,28.

марного водорода от расстояния для пробоотборников с различной объемной скоростью напуска. Видно, что при увеличении количества отбираемого газа наблюдается увеличение интенсивности сигнала ЭПР атома Н, максимальное значение I_H во всех случаях достигается вблизи светящейся зоны. Пересчет на одинаковую объемную скорость напуска показывает хорошее совпадение.

На рис. 3 представлен профиль концентрации атомарного водорода во фронте атмосферного пропан-воздушного пламени. Участок кривой до $z=1,0$ мм получен по кривой 1 рис. 2, соответствующей минимальному значению $r_{эф}$. Для выяснения размеров зоны рекомбинации атомарного водорода остальной участок кривой распределения атомов Н получен расчетом по кривой 3 рис. 2.

С переходом внутренней границы светящейся зоны в сторону свежей смеси в наших опытах наблюдалось очень резкое падение концентрации атомов Н, так уже в точках $-0,1$; $-0,2$ мм сигнал ЭПР атомов Н был ниже уровня шумов прибора. Из кривой распределения атомов водорода в горячей зоне фронта пламени видно, что до достижения горячей границы зоны свечения ($0,4$ мм) концентрация атомарного водорода падает на $40-45\%$, а в точке $z=2,0$ мм, где достигается максимальная температура пламени, концентрация атомов Н уменьшается в 10 раз. Этот спад возможен вследствие преобладания реакций гибели над реакциями продолжения и разветвления цепи.

Естественно, что наличие в зоне свечения высоких концентраций атомарного водорода (10^{17} см $^{-3}$) благодаря их диффузии в свежую смесь может вызывать реакции зарождения и продолжения цепи в условиях температур, близких к температуре исходной газовой смеси. Одним из результатов этого может быть образование перекисных радикалов:



Для обнаружения и измерения локальных концентраций перекисных радикалов применялась методика, сочетающая зондовую технику с известным методом накопления радикалов на пальце сосуда Дьюара, заполненным жидким азотом и помещенном в пучность микроволнового поля резонатора ЭПР спектрометра [10, 11]. Суммарный сигнал перекисных радикалов отчетливо наблюдался через несколько минут после начала отбора пробы при давлении в канале пробоотборника порядка десятых долей торр (рис. 4).

В соответствии с приведенным выше механизмом перекисные радикалы могут быть обнаружены в точке отбора, а также, как было показано Панфиловым [12], благодаря реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$, протекающей на стекле охлаждаемого пальца сосуда Дьюара. На рис. 5 представлен профиль суммарной концентрации перекисных радикалов в холодной и горячей зонах фронта пламени. Наличие перекисных радикалов в холодной зоне фронта пламени свидетельствует о протекании в предпламенной области интенсивной реакции. Особенностью такой реакции является то, что она обнаруживается в области, где возрастание температуры исходной газовой смеси составляет $10-50^\circ$. Обнаружение перекисных радикалов в этих слоях фронта пламени позволяет сделать общее предположение о существовании механизма трансформации энергии разбаланса, отмеченной в работах [1, 2], частично в энергию радикалов HO_2 , RO_2 , атомов Н и О, радикалов OH .

По данным работ [1-3] вблизи внутренней границы зоны свечения

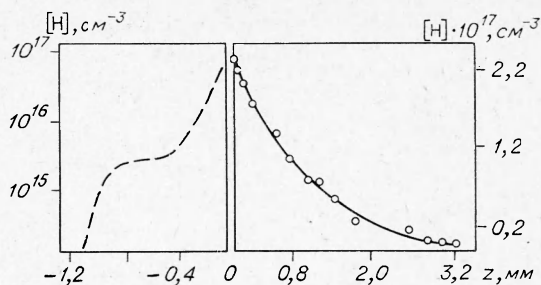


Рис. 3. Профиль концентрации атомарного водорода во фронте пламени пропана с воздухом. Штриховой линией показан профиль, полученный в работе [8].

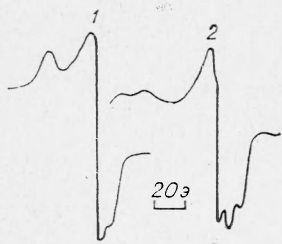


Рис. 4. Спектры ЭПР перекисных радикалов, вымороженных из холодной (1) и горячей (2) зон фронта пламени.

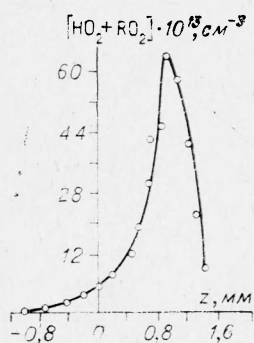


Рис. 5. Профиль концентрации перекисных радикалов во фронте пламени пропана с воздухом.

молекулы топлива практически отсутствуют и, следовательно, можно ожидать, что начало зоны свечения представляет собой область, где выгорает смесь $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—CO+CH}_2\text{O+CH}_3$ и др. Далее следует зона преимущественного протекания реакций квадратичной гибели и догорания CO . Поэтому следует ожидать уменьшения концентрации перекисных радикалов по мере углубления в светящуюся зону фронта пламени из-за выгорания топлива и кислорода. Ширина зоны свечения углеводородных пламен, горящих при атмосферном давлении, обычно не превышает 0,4—0,6 мм и именно в этих пределах падение концентрации атомов и радикалов должно быть особенно заметным. В действительности, как видно из рис. 5, концентрация перекисных радикалов заметно уменьшается на большем расстоянии примерно в два раза. Поэтому фактическая ширина фронта исследуемого пламени вместе с низкотемпературной зоной составляет $\sim 3,5$ мм, а не 0,4 мм, как общепринято считать по ширине лишь зоны свечения.

Форма спектров ЭПР перекисных радикалов, вымороженных из холодной зоны фронта пламени (рис. 4, 1) соответствует форме суммарного спектра радикалов HO_2 и RO_2 , приведенной в работе [10]. В спектрах же радикалов, вымороженных из горячей зоны (начиная с точки $z = 0,1$ мм, см. рис. 4, 2), обнаруживается появление еще одной хорошо разрешенной линии, что свидетельствует о вымораживании по крайней

мере суммы трех типов радикалов. Резкое возрастание концентрации перекисных радикалов и одновременное изменение формы спектра ЭПР вымораживаемых радикалов можно отнести за счет реакции $\text{H} + \text{CO}$, концентрации которых в слоях 0,1—0,6 мм довольно значительны: $\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$. Другой возможной причиной появления максимума суммарной концентрации перекисных радикалов могло быть образование их по реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$. Однако, поскольку концентрация кислорода в этой части пламени не возрастает, то нет причин для возрастания и концентрации HO_2 . Количество CO значительно возрастает у горячей границы зоны свечения, поэтому можно полагать, что новая линия в спектре ЭПР вымороженных проб обусловлена радикалом HCO , наличие которого во фронте пламени спектроскопически наблюдалось в работе [13].

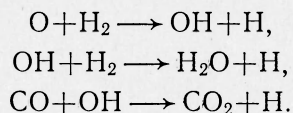
К сожалению, полученные данные не позволяют идентифицировать каждую из компонент смеси. Можно полагать, что в предпламенной области спектр ЭПР обусловлен радикалами $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$, CH_3O_2 , $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, CH_3O , HO_2 и, возможно, бирадикалом $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. Тем не менее обнаружение перекисных радикалов в предпламенной области является прямым свидетельством протекания процесса окисления топлива в низкотемпературной области фронта горячих пламен углеводородов.

В работах [1—3, 14] было показано, что до точки $z = 0$ в составах отобранных газов содержится формальдегид, пропионовый альдегид, перекисные соединения, способные адсорбироваться на стенках системы напуска. Атомарный водород, как известно, весьма чувствителен к состоянию поверхности стенок. Так, например, введение в систему отбора небольших количеств этилового спирта приводит к полному исчезнове-

нию сигнала ЭПР атомов Н. Поэтому обнаружение атомов водорода в зоне, где имеются кислородсодержащие осколки топлива, не представляется возможным из-за их гетерогенной гибели на стенках пробоотборника с адсорбированными полярными веществами. По этой же причине, видимо, не были обнаружены атомы Н и О в этой части пламени и в работе [4]. В то же время за точкой $z=0$ полярных молекул, способных адсорбироваться на стенках системы, нет.

Отметим, что в точке $z=0$ величина концентрации атомов Н, полученная косвенным и прямым методами, совпадает в пределах ошибок измерений. Кроме того, совпадение области (примерно $-1,0$ мм), в которой уже заметны как атомы водорода (левая ветвь кривой рис. 3), так и перекисные радикалы (см. рис. 5), свидетельствует о применимости косвенного метода для определения концентрации атомов Н в предпламенной области. В целом же, судя по экспоненциальному спаду концентрации атомов водорода, а также по профилю концентрации перекисных радикалов в горячей части пламени, процесс реализации энтальпии топлива в тепло в значительной мере обусловлен процессами квадратичной гибели атомов и радикалов. Понятно, что этот процесс протекает с незначительной скоростью в условиях предпламенной зоны ($z < 0$), где молекулы топлива и его осколки, вступая во взаимодействия с атомами или радикалами, в итоге дают продолжение и разветвление цепи.

В соответствии с этим следует полагать, что вблизи внутренней границы светящейся зоны преобладают процессы образования атомов водорода по многочисленным каналам превращения углеводородных топлив. Кроме этого, накопление в этой части пламени H_2 и CO дает дополнительно и другие мощные каналы образования Н:



Поступила в редакцию
26/XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Однорог, Б. Я. Колесников и др. В сб. Ингибирование цепных газовых реакций. Алма-Ата, Изд-во МВНССО КазССР, 1971.
2. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников и др. Сборник работ по химии. Вып. 3. Алма-Ата, Изд-е КазГУ, 1973, с. 636.
3. Д. С. Однорог, В. Я. Шицко и др. II Всесоюзная конференция по кинетике и механизму газофазных реакций. Черноголовка, 1970.
4. A. A. Westenberg, R. M. Fristrom. X-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, Pennsylvania, 1965, p. 473.
5. W. R. Downs, E. L. Simmons. Thermochim. acta, 1974, 8, 4, 363.
6. H. J. Vos, W. H. Wisman, J. Smidt. Magn. Resonance and Related Phenom. Proc., 16-th Congr. AMPERE, Bucharest, 1971.
7. N. J. Friswell, M. M. Sutton. Chem. Phys. Lett., 1972, 15, 1, 108.
8. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. Докл. АН СССР, 1974, 216, 5.
9. В. Н. Кондратьев. Определение констант скорости газофазных реакций. М., 1971.
10. Г. А. Сачян, Г. Ш. Алавердян, А. Б. Налбандян. Докл. АН СССР, 1972, 204, 14.
11. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян и др. Докл. АН СССР, 1967, 176, 4.
12. В. Н. Панфилов. Кинетика и катализ, 1964, 5, 1, 60.
13. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. М., ИЛ., 1959.
14. Г. И. Ксандопуло, А. А. Сагиндыков и др. IV Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 1974.