

А. В. Флорко, В. В. Головки, Н. А. Охрименко,
В. Г. Шевчук

СТРУКТУРА ЗОНЫ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ МАГНИЯ.

1. ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведены экспериментальные исследования и рассмотрена модель переноса излучения в резонансной линии магния, позволившие определить температуру, ширину зоны химической реакции, концентрацию атомов магния в диапазоне давлений 10^4 — 10^5 Па. Определены кинетические параметры газофазной реакции окисления магния в кислороде.

Оптические и зондовые исследования пламени горящих частиц магния позволили разрешить структуру зоны горения, выделив зоны конденсации и химической реакции [1, 2], определить оптические характеристики дисперсных продуктов сгорания при атмосферном давлении [3].

Цель настоящих исследований заключается в изучении влияния внешнего давления на концентрацию паров Mg и MgO в зоне горения и температуру газовой фазы; определении кинетических констант газофазной реакции окисления магния, а также в выяснении зависимости оптических свойств продуктов сгорания от температуры и давления.

Для определения концентрации паров магния в зоне химического реагирования и температуры газовой фазы использовался профиль резонансной линии излучения магния. Эксперименты проводились с частицами радиусом $r = 0,1 \div 0,3$ см на модернизированной установке, описанной в [4] и имеющей следующие основные параметры: рабочий спектральный диапазон $\lambda = 2500 \div 7500$ Å, обратная линейная дисперсия спектрального сканирующего прибора $D = 10$ Å/мм, разрешающая способность $R = 5 \cdot 10^3$, время регистрации исследуемого участка спектра $t \sim 10^{-4}$ с, постоянная времени не более 10^{-6} с. Спектр излучения записывался осциллографом и снимался кинокамерой.

Типичная осциллограмма представлена на рис. 1. Видно, что резонансная линия магния сильно уширена и самообращена, что отмечалось в [5]. Полуширина линии в значительной степени определяется концентрацией излучающих и поглощающих атомов, а интенсивность — максимальной температурой газовой фазы. Поэтому расчет профиля резонансной линии магния позволил дать количественную информацию о температуре газовой фазы и концентрации паров Mg и ширине зоны химической реакции. Вычисления основывались на совместном решении уравнений переноса излучения

$$\frac{dI_\nu}{d\tau_\nu} = S_\nu - I_\nu \quad (1)$$

и баланса для функции распределения частиц по электронным состояниям, которое для стационарного двухуровневого случая имеет вид [6]:

$$n_1 A_{10} + n_1 n X_{10} = n_0 B_{01} \frac{1}{c} \int_0^\infty I_\nu^c P(\nu) d\nu + n_0 n X_{01}. \quad (2)$$

Здесь I_ν — интенсивность излучения на частоте ν ; $\tau = \int_0^l \kappa_\nu dl$ — оптическая толщина поглощающего слоя; κ_ν — коэффициент поглощения; $S_\nu = \epsilon_\nu / \kappa_\nu$ — функция источника; ϵ_ν — коэффициент спонтанного испускания; n_0 , n_1 — концентрации атомов в основном и возбужденном состояниях; n — концентрация атомов и молекул; X_{01} и X_{10} — скорости возбуждения и тушения электронного состояния за счет соударений с атомами и мо-

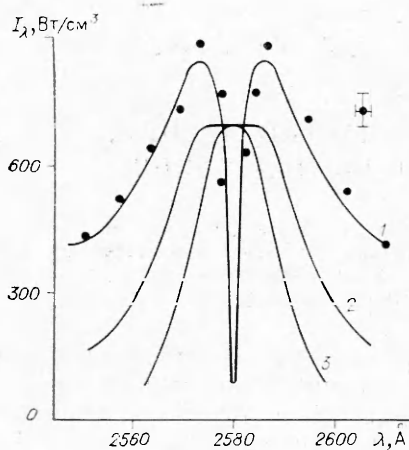


Рис. 1. Спектральный контур резонансной линии магния. Расчет в приближении неоднородного слоя с учетом излучения к-фазы и поглощения излучения в зоне химической реакции (1), однородного (2) и неоднородного слоя (3). Точки — эксперимент.

лекулами; A_{10} , B_{01} — коэффициенты Эйнштейна для спонтанного излучения и поглощения; I_v^c — интенсивность в рассматриваемой точке пространства по всем телесным углам; $P(\nu)$ — функция, описывающая частотную зависимость коэффициентов испускания и поглощения.

Вид функции определяется механизмом уширения спектральных линий. Как показали оценки, для резонансной линии магния при атмосферном давлении полуширины доплеровского и лоренцовского контуров имеют одинаковый порядок. Перенос излучения в резонансной линии происходит в основном в ее крыльях, поэтому контур линии в расчетах принимался лоренцовским. Учитывая сказанное, коэффициент поглощения в центре линии определяется соотношением [7]

$$\kappa_0 = 0,84 \cdot 10^{-33} \frac{g_1}{g_0} \lambda_{10}^4 \frac{A_{10}}{\Delta\lambda_L} n_0, \quad (3)$$

где $g_1 = 3$, $g_0 = 1$ — статистические веса комбинирующихся электронных состояний; $\Delta\lambda_L$ — полуширина лоренцовского контура в нанометрах. Принимая во внимание известные выражения

$$\varepsilon_v = \frac{A_{10}}{4\pi} P(\nu) h\nu n_1, \quad \kappa_v = \frac{B_{01}}{c} n_0 h\nu P(\nu),$$

для функции источника имеем

$$S_v = \frac{c}{4\pi} \frac{A_{10}}{B_{01}} \frac{n_1}{n_0}. \quad (4)$$

Решение уравнений (1), (2) с учетом (4) представляет довольно сложную задачу, требующую громоздких машинных расчетов. Однако оценки показали, что для резонансной линии магния при не слишком низких давлениях ($p > 10^4$ Па) первым членом в правой части (2) можно пренебречь. В этом случае функция источника может быть представлена в виде

$$S_v = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{g_0}{g_1} \frac{nX_{01}}{A_{10} + nX_{10}}. \quad (5)$$

Пренебрегая в первом приближении рассеянием излучения дисперсными продуктами сгорания в области больших оптических плотностей ($\tau \gg 1$), легко из (1) найти

$$I_v^0 = S_v |_{l=l_0} = S_v^0, \quad (6)$$

где l_0 — расстояние от поверхности частицы до зоны реакции. При интегрировании уравнения (1) профиль температуры между поверхностью капли и зоной горения принимался параболическим. Радиальное распределение концентрации атомов в основном состоянии находилось из условия постоянств потока паров горючего к зоне реакции через любую замкнутую поверхность. Следует отметить, что конечный результат в области больших оптических плотностей слабо зависит от вида функций $T(l)$, $n_0(l)$ и определяется тонким слоем ($\Delta l \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$ см) с максимальной газовой температурой в зоне реакции. Принимая во внимание

выражения (5), (6), а также связь между X_{10} и X_{01} , в соответствии с принципом детального равновесия можно получить

$$I_{\nu}^0 = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \exp[-h\nu/(kT)] \frac{nX_{10}}{A_{10} + nX_{10}}. \quad (7)$$

Из (7) видно, что если частота ударов второго рода значительно превышает вероятность спонтанного перехода ($nX_{10} \gg A_{10}$), то интенсивность линии совпадает со спектральной яркостью абсолютно черного тела. Результат закономерен и реализуется при атмосферном и повышенных давлениях. Так при $p = 10^5$ Па коэффициент $K_0 = nX_{10}/(A_{10} + X_{10}n) \approx 0,7$. Вероятность спонтанного перехода, рассчитанная по известной силе осциллятора [8], имеет величину $A_{10} = 5 \cdot 10^8$ с⁻¹. Частоту столкновений можно определить, используя газокинетические сечения соударений. Таким образом, выражение (7) позволяет по известной абсолютной интенсивности линии магния найти температуру газа в зоне реакции с высокой степенью локализации. Оценим погрешности измерений температуры предложенным методом

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{kT}{h\nu} \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta K_0}{K_0}\right)^2}.$$

Для температур, реализующихся при горении магния ($T \approx 3000$ К), $kT/(h\nu) < 0,06$. Типичные значения $\Delta I/I$ и $\Delta K_0/K_0$ имеют порядок 10^{-1} . Тогда $\Delta T/T < 0,01$, т. е. в 5–8 раз меньше погрешностей измерений температуры другими спектральными методами.

Остановимся теперь на методике определения концентрации атомов магния по полуширине резонансной линии. Как уже отмечалось, приведенные выше расчеты справедливы для частот излучения, соответствующих оптическим плотностям $\tau \gg 1$. При $\tau \approx 1$ начинает проявляться зависимость интенсивности линии от частоты. Это дает возможность определить концентрацию атомов. В первом приближении можно полагать слой однородным. Тогда уравнение (1) легко интегрируется:

$$I_{\nu} = I_{\nu}^0 (1 - \exp[-\kappa_{\nu} l_0]).$$

Полуширина резонансной линии находится из условия $I_{\nu}/I_{\nu}^0 = 0,5$ и соотношения $\kappa_{\nu} = \kappa_0 / (4(\nu - \nu_0)/(\Delta\nu_L)^2)$. Учитывая, что $\nu - \nu_0 \gg \Delta\nu_L$, полуширина линии в шкале длин волн определяется выражением

$$\Delta\lambda \approx 0,7 \cdot \Delta\lambda_L \sqrt{\kappa_0 l_0}. \quad (8)$$

Принимая во внимание выражения (3), (8), после подстановки численных значений соответствующих констант, получим

$$n_0 = 2,5 \cdot 10^{14} \frac{\Delta\lambda^2}{\Delta\lambda_L \cdot l} \text{ (см}^{-3}\text{)},$$

где $\Delta\lambda$, $\Delta\lambda_L$ — измеряются в нанометрах; l_0 — в сантиметрах. Более точно концентрацию магния в зоне химической реакции можно найти на основе сопоставления расчетных и экспериментально полученных профилей резонансной линии, полагая в расчетах n_0 параметром. Для определения области варьирования концентрации магния n_0 можно пользоваться приближением однородной среды. Результат считался достигнутым при совпадении расчетной полуширины профиля с экспериментально найденной ($\Delta\lambda$).

На рис. 1 представлены результаты численных расчетов в приближении однородного и неоднородного слоя. Как видно из рисунка, расчетный профиль линии оказывается несогласованным в центре, что противоречит экспериментам (рис. 2). Такой профиль действительно бы наблюдался при условии равенства нулю концентрации атомов магния в области с максимальной температурой, т. е. в случае бесконечно тонкой зоны реакции.

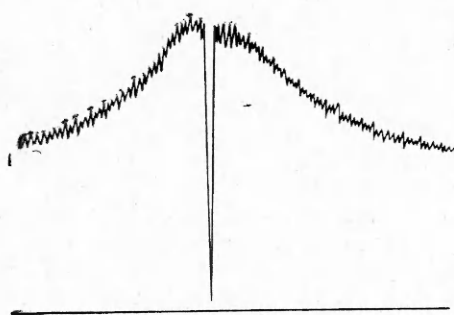


Рис. 2. Осциллограмма резонансной линии магния.

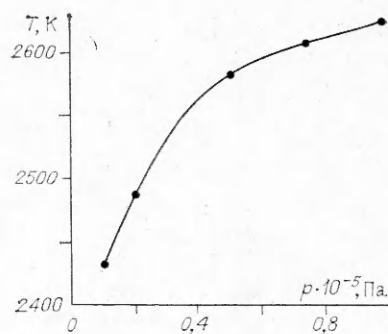


Рис. 3. Зависимость температуры горения от внешнего давления.

Для объяснения самообращения линии рассмотрены две возможности. В первом случае зона реакции считалась бесконечно тонкой, но часть паров магния не успевала прореагировать и выносилась конвекцией за зону реакции в область с более низкой температурой. Согласно проведенным расчетам, для объяснения наблюдаемого самообращения необходимо, чтобы от 5 до 10 % Mg не вступало в реакцию. Однако, как показали результаты специально поставленных экспериментов, в спектре поглощения за зоной химической реакции резонансной линии Mg не наблюдалось. Кроме того, отбор проб продуктов сгорания из внешней части пламени и их рентгеноструктурный анализ не показал наличия магния.

Второй случай предполагал конечность ширины зоны реагирования, когда практически весь магний успевает вступить в реакцию. Причем температура, где концентрация паров магния становится равной нулю, должна быть ниже максимальной на 200—250 К. В этом случае контур самообращенной части рассчитывался из решения уравнений (1), (2) для области зоны реакции, при этом в качестве параметра использовалась ширина зоны ξ . Варьируя ξ , добивались совпадения расчетного и экспериментального контуров линий. На рис. 1, I приведен результат расчета профиля резонансной линии магния с учетом излучения κ -фазы и сделанных выше замечаний, там же представлены результаты экспериментов при $p = 10^5$ Па. Как видно, наблюдается хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных, что свидетельствует о справедливости предположений, принятых в расчетной модели переноса излучения.

Обратимся теперь к результатам экспериментов. На рис. 3 приведены значения температуры в зоне химической реакции горящих частиц магния при различных давлениях. Результаты измерений согласуются с данными работы [4], полученными по неразрешенным электронно-колебательным полосам ($B'\Sigma^+ \rightarrow X'\Sigma^+$). Однако гораздо меньшие погрешности измерений температуры по резонансной линии магния позволяют надежней проследить за изменением температуры в зависимости от внешнего давления. Концентрации атомов Mg в зоне химической реакции и ее размеры ξ при различных давлениях приведены в таблице.

Для проверки надежности результатов измерены абсолютные интенсивности атомарных линий магния, расположенных вблизи $\lambda \sim 5020 \text{ \AA}$ ($4^3S \rightarrow 3^3P$). Это позволило определить концентрации возбужденных атомов Mg и в предположении бальцовского распределения заселенностей электронных состояний оценить полную концентрацию атомов Mg. Абсолютные интенсивности линий магния определялись из соотношения

$$I = 4r_\lambda / \Delta l \cdot \alpha_\lambda / \beta_\lambda,$$

где r_λ — спектральная светимость эталонного источника (банд-лампа СИ-10-300); α_λ и β_λ — показания прибора при регистрации излучения исследуемого и эталонного источников. Величина Δl оценивалась как

$p \cdot 10^{-5}$,	$n_0 \cdot 10^{-24}$, м ⁻³ (резонансная линия)	$n_0 \cdot 10^{-24}$, м ⁻³ $4^3S \rightarrow 3^3P$	$\xi \cdot 10^3$, м	K , м ³ /(моль·с)
0,1	—	0,15+0,06	7,5	240
0,2	0,4+0,2	0,4+0,2	3,0	280
0,5	1+0,4	1,5+0,5	0,7	370
1,0	2+0,8	2,5+0,7	0,3	420

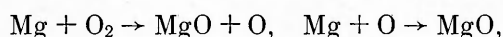
размер области, в которой температура была достаточной для возбуждения атомов магния и находилась по радиальным профилям $T(l)$, $n(l)$ с учетом выражения

$$I \approx n(l) \exp[-E_g/(kT(l))].$$

Значения концентраций, полученные таким методом, представлены в таблице. Хорошее согласование результатов измерений указывает на термический характер возбуждения электронных состояний в исследованном диапазоне давлений. Конечность ширины зоны химического реагирования свидетельствует и о конечности скорости химической реакции, что необходимо учитывать в теоретических моделях горения магния. Измеренные величины n_0 , ξ и T при различных давлениях дают возможность определить кинетические константы газофазной реакции окисления Mg. Полагая, что величина ξ полностью определяется скоростью химической реакции, можно записать

$$W = j/V,$$

где j — мольный поток паров магния; $V = \frac{4}{3} \pi [(l_0 + \xi)^3 - l_0^3]$ — объем зоны реакции. Величина l_0 определялась из радиальных распределений интенсивности линий Mg и полос MgO с учетом зависимости ее от давления: $l_0 \sim p^{-(1/3)}$ [2]. Если считать, что в газовой фазе протекают реакции [9]



то скорость первой стадии, лимитирующей процесс окисления, определяется выражением $W = k [c_{\text{Mg}}] [c_{\text{O}_2}]$, где $k = k_0 \exp[-E/(kT)]$. Тогда

$$I/(V [c_{\text{Mg}}] [c_{\text{O}_2}]) = k_0 \exp[-E/(kT)], \quad (9)$$

$[c_{\text{Mg}}]$, $[c_{\text{O}_2}]$ — молярные концентрации.

Полученные значения константы скорости реакции для различных давлений представлены в таблице. Величина k с понижением давления уменьшается, что объясняется зависимостью температуры от p . Это обстоятельство позволило из графика зависимости $\ln k$ от обратной температуры $1/T$ определить энергию активации E и предэкспоненциальный множитель k_0 : $E = 40 \pm 5$ ккал/моль; $k_0 = 10^6$ м³/(моль·с).

Полученное значение E существенно превышает величину $E = (16,7 + 0,8)$ ккал/моль из [9]. Однако оно оказалось близким к $E = 38,5$ ккал/моль, определенной в [10] из решения воспламенительной задачи, что свидетельствует в пользу предположения о газофазном механизме воспламенения магния.

Таким образом, разработанная экспериментальная методика и рассмотренная модель переноса излучения в резонансной линии магния позволили измерить с относительно небольшими погрешностями температуру в зоне химической реакции, определить ширину последней и концентрацию атомов при различных давлениях. По данным эксперимента

найлены энергия активации и предэкспоненциальный множитель газо-фазной реакции окисления магния в кислороде.

В заключение авторы выражают свою искреннюю благодарность Е. Н. Кондратьеву и С. А. Киро за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флорко А. В., Золотко А. Н., Каминская Н. В. и др. Спектральные исследования горения частиц магния // ФГВ.— 1982.— 18, № 1.— С. 17.
2. Головки В. В., Козицкий С. В., Флорко А. В. Электрическое поле горячей одиночной частицы магния // ФГВ.— 1985.— 21, № 4.— С. 27.
3. Флорко А. В., Головки В. В., Скогарев В. Г. Коэффициенты эффективности рассеяния и поглощения частиц MgO при температурах горения // ФГВ.— 1989.— 25, № 3.— С. 28.
4. Флорко А. В., Козицкий С. В., Писаренко А. Н. и др. Исследование горения одиночных частиц магния при пониженных давлениях // ФГВ.— 1986.— 22, № 2.— С. 35.
5. Бржустовский Т., Гласман И. // Гетерогенное горение.— М.: Мир, 1971.
6. Цвиккер Г. // Методы исследования плазмы.— М.: Мир, 1971.
7. Фриш С. Э. // Спектроскопия газоразрядной плазмы.— Л.: Наука, 1970.
8. Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е. и др. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул.— М.: Наука, 1980.
9. Каширеников О. Е., Кузнецов В. А., Манелис Г. Б. // ЖФХ.— 1975.— 49.— С. 888.
10. Cassel H., Liebman L. Combustion of magnesium particles. II Ignition temperatures and thermal conductivities of ambient atmospheres // Comb. Flame.— 1963.— 7, N 1.— P. 79—81.

г. Одесса

Поступила в редакцию 16/II 1990,
после доработки — 8/VI 1990

УДК 661.666.1.4

З. А. Мансуров, В. К. Тулеугаев, В. Т. Попов,
Ю. М. Королев, А. А. Меркулов

САЖЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГОРЕНИИ МЕТАНА

Исследованы процессы сажеобразования при низкотемпературном горении богатых метаноокислородных смесей в струевых условиях. Полученные сажи были проанализированы гравиметрически, рентгеноструктурным и ЭПР-спектроскопическими методами. Определены элементный состав сажи, конверсия метана в сажу, а также фазовый состав по результатам рентгенофазового анализа. По данным фазового анализа было показано, что конечный продукт представляет собой смесь трех фаз с характерными положениями пиков 002.

Сажеобразование — важный и постоянно изучаемый аспект горения [1—3]. Несмотря на многочисленные исследования в широкой области параметров все еще мало сведений о сажеобразовании при низкотемпературном горении углеводородов при температурах $T = 900—1200$ К. Слабо изучено также влияние предварительного подогрева горючей смеси, хотя, по-видимому, оно может быть одним из параметров управления полноты сгорания и свойств образующейся сажи. В связи с указанным представляют интерес исследование сажеобразования при низкотемпературном горении метана ($T \approx 1200$ К), определение физико-химических характеристик сажи, а также выявление определяющих параметров процесса.

Обычно сажа образуется при $T = 1600 \div 1800$ К [1, 2]. Снижению этой температуры способствует предварительный подогрев горючей смеси, поэтому процесс удобно исследовать в двухсекционном раздельно обогреваемом реакторе [4, 5].

Для изучения сажеобразования в пламени богатой метаноокислородной смеси использована методика стабилизации пламени в двухсекцион-