

УДК 536.461

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ЕГОРОВ, В. И. ЕРМОЛЕНКО, О. Б. РЯБИКОВ

**ИЗМЕРЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГИДРОКСИЛА
ЗА ФРОНТОМ ПЛОСКОГО ПЛАМЕНИ МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ
СМЕСЕЙ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 19 IX 1973)

До настоящего времени проделано ограниченное количество работ по прямому измерению концентраций гидроксила методом абсорбционной спектроскопии в пламенах атмосферного давления, причем относятся они в основном к определению OH в водородных пламенах^(1, 2). В литературе⁽³⁾ отсутствуют какие-либо систематические сведения о концентрациях химически активных частиц — атомов и радикалов в пламенах метана с воздухом, горящих при атмосферном давлении. Нами⁽⁴⁾ с помощью метода э.п.р. были измерены концентрации атомарного водорода в метано-воздушных пламенах атмосферного давления. Настоящая работа посвящена определению в них методом абсорбционной спектроскопии концентраций OH в зависимости от исходного состава смеси. Данные об изменении концентрации гидроксила за зоной горения в зависимости от начального состава смеси могут оказаться полезными для выяснения роли гидроксила в кинетическом механизме форкамерно-факельного инициирования процесса горения⁽⁵⁾.

Для измерения концентраций гидроксила использовалась методика линейчатого поглощения, предложенная В. Н. Кондратьевым⁽⁶⁾. В качестве линейчатого источника света использовался разряд в.ч. в парах воды, пропускаемых через кварцевую охлаждаемую трубку при давлении ~1 тор. Свет от источника собирался коллиматором на щель, модулировался обтюратором и с помощью системы длиннофокусных линз, проходя через горелку плоского пламени, фокусировался на входной щели спектрографа ДСФ-8 (решетка 600 штр/мм), переделанного в монохроматор. Для измерения поглощения применялась фотоэлектрическая система регистрации с выходом на самописец. Поглощение регистрировалось в одиночных вращательных линиях ветви Q_1 ($j=9/2$ и $13/2$) полосы (0, 0), для которых в аналогичных условиях (источник света — охлаждаемый электрический заряд в парах воды низкого давления, поглощение OH при атмосферном давлении) были измерены коэффициенты поглощения⁽⁷⁾. При вычислении концентрации учитывалась поправка, связанная с уточнением константы равновесия реакции $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$ ⁽⁸⁾. Применение линейчатого источника света, монохроматора с разрешающей силой, достаточной для разрешения отдельных вращательных линий, а также системы синхронного детектирования позволяло надежно измерять поглощение гидроксила на длине поглощающего слоя, равного 50 мм (диаметр горелки), в достаточно широком интервале коэффициента избытка воздуха α и по высоте над пламенем в продуктах сгорания. Коэффициент избытка воздуха определяется как отношение подаваемого количества воздуха к требуемому по стехиометрическому соотношению.

Матрица горелки была изготовлена спеканием в обойме бронзовых луженных шариков диаметром 0,2—0,3 мм, что позволяло получать достаточно ровный, плоский фронт пламени. Горелка была снабжена кварцевыми окнами для предотвращения подсоса воздуха и крепилась на вертикальном

рельсе с микрометрическим винтом для перемещения ее по высоте. Это позволяло регистрировать поглощение OH в продуктах сгорания на различном расстоянии от фронта пламени. Температура продуктов сгорания измерялась платино-платинородиевой термопарой диаметром 0,1 мм, защищенной тонким слоем кварца. Радиационная поправка учитывалась согласно данным Кассана ⁽⁹⁾. Вследствие теплоотвода в охлаждаемую матрицу горелки измеряемые за фронтом пламени температуры были примерно на 300° ниже соответствующих адиабатических и оставались неизменными (для данного состава смеси) в течение 20 мсек., что характерно для методики плоской горелки. Расход воздуха измерялся ротаметром РС-3, расход метана — мерным цилиндром. Суммарный расход газов поддерживался постоянным и составлял 1200 л/час. Разрешение по высоте пламени составляло 1 мм, что определялось апертурой монохроматора. Такая точность (пространственная) измерения абсолютных концентраций OH достигалась также в работах ^{(1), (10)}.

Ниже представлены измеренные значения OH на расстоянии 1 мм от фронта пламени для различных начальных составов метано-воздушной смеси α . По времени это соответствует $\tau=0,7-0,9$ мсек. от фронта пламени. Время определялось из суммарного расхода метано-воздушной смеси, температуры продуктов сгорания и сечения горелки. Здесь же приведены соответствующие значения измеренных температур. Видно, что максимальный выход OH приходится на область стехиометрического и бедных составов смесей:

α	0,75	0,81	0,98	1,12	1,14	1,23	1,33
$T, ^\circ\text{K}$	1640	1700	1800	1690	1680	1610	1550
[OH] · 10 ⁻¹⁴ , см ⁻³	1,46	2,07	3,50	3,62	3,76	3,69	3,71

При обогащении смеси [OH] довольно быстро подают. Сравнение измеренных и рассчитанных равновесных значений [OH] ⁽¹¹⁾ с учетом их экстраполяции к измеренным температурам показывает, что в области богатых смесей наблюдается значительное (примерно на порядок) сверхравновесие [OH]. В области стехиометрического и бедного составов смесей измеренные концентрации гидроксила ближе к равновесным. Сравнение ранее измеренных концентраций атомов H ⁽⁴⁾ на расстоянии 0,5—1 мсек. от фронта пламени с измеренными концентрациями гидроксила показывает, что в области смесей богатого начального состава концентрации H на 2 порядка превышают соответствующие концентрации гидроксила. С обеднением смеси концентрации H и OH становятся сравнимыми (в области стехиометрического состава), а в бедных смесях концентрации OH, по-видимому, превосходят концентрации атомов H.

Помимо измерения концентраций гидроксила непосредственно над фронтом пламени, была исследована гибель OH в продуктах сгорания смесей различного начального состава. На рис. 1 представлено изменение OH в продуктах сгорания смесей богатого ($\alpha=0,81$), бедного ($\alpha=1,33$) и близкого к стехиометрическому начальных составов. Полученная нами линейная зависимость в координатах 1/OH — τ указывает на 2-й порядок гибели гидроксила за зоной горения, причем в продуктах сгорания богатой смеси гибель OH происходит быстрее. Следует отметить, что аналогичный характер гибели OH за зоной горения наблюдал Кассан ⁽¹⁾ при изучении горения водорода. В работе ⁽¹²⁾, где изучалась химическая релаксация в продуктах сгорания богатой метано-воздушной смеси с $\alpha=0,73$, также наблюдалась очень быстрая гибель гидроксила (по сравнению с H и CH₃). Ввиду того, что механизм горения метано-воздушных смесей при атмосферном давлении недостаточно хорошо изучен, измеренные в работе константы скорости убыли гидроксила за фронтом пламени относятся не к отдельным элементарным актам с участием гидроксила, а являются эффективными константами гибели гидроксила. В предположении, что эффективная гибель OH является тримолекулярным процессом, на основании приведен-

ных на рис. 1 данных были получены следующие эффективные константы гибели гидроксила: $K_1 = 1,2 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}$ ($\alpha_1 = 0,81$), $K_2 = 2,7 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}$ ($\alpha_2 = 0,98$), $K_3 = 2,0 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}$ ($\alpha_3 = 1,33$).

Полученные эффективные константы гибели OH указывают на то, что в продуктах сгорания богатых смесей, по-видимому, меняется механизм гибели гидроксила в связи с появлением в продуктах сгорания CO и H₂, что приводит к более быстрой гибели OH.

С точки зрения полученных результатов, интересно взглянуть на роль гидроксила при форкамерно-факельном инициировании горения. Как из-

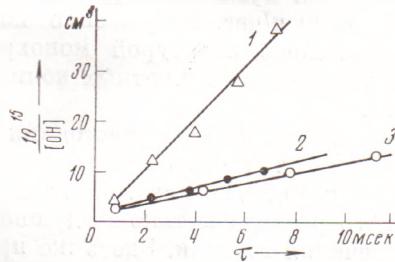


Рис. 1. Изменение концентрации радикалов OH над фронтом пламени для метано-воздушных смесей различного начального состава: 1 — $a = 0,81$; 2 — $a = 0,98$; 3 — $a = 1,33$

вестно (4, 5, 13), эффект форкамерно-факельного инициирования состоит в том, что с обогащением форкамерной смеси уменьшается период задержки воспламенения рабочей смеси, расширяются ее концентрационные пределы воспламенения, увеличивается полнота ее выгорания. С другой стороны, полученные результаты свидетельствуют о том, что с обогащением форкамерной смеси концентрации радикалов OH, подаваемых в рабочую смесь, резко уменьшаются (см. рис. 1). Итак, несмотря на то, что концентрация радикалов OH в продуктах сгорания богатых смесей заметно меньше, чем в бедных смесях, эффективность форкамерно-факельного инициирования продуктами сгорания богатой смеси заметно выше. Это позволяет утверждать, что отнюдь не гидроксил является ответственным за эффект форкамерно-факельного инициирования горения.

Авторы выражают благодарность акад. В. Н. Кондратьеву за внимание к работе и обсуждение результатов, а также Ю. М. Гершензону за ценные замечания.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. E. Kaskan, Comb. and Flame, v. 2, 229, 286 (1958). ² С. М. Когарко, М. И. Девищев, В. Я. Барсевич, ЖФХ, т. 30, 2345 (1958). ³ Bibliography of Flame Spectroscopy (1800–1966), Nat. Bur. Stand., Publ. № 281, 1967. ⁴ Л. А. Гуссак, О. Б. Рябиков и др., ДАН, т. 208, 1126 (1973). ⁵ Л. А. Гуссак, III Всесоюзн. симпозиум по горению и взрыву, Л., 1972, стр. 401. ⁶ В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, М., 1939. ⁷ Л. А. Авраменко, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Л., 1940. ⁸ С. Пеннер, Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов, ИЛ, 1963, стр. 107. ⁹ Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг, Структура пламени, М., 1969, стр. 137. ¹⁰ U. Bonne, T. Grewer, H. Gg. Wagner, Zs. Phys. Chem., Frankfurt, B, 26, 93 (1960). ¹¹ Продукты сгорания природного газа с воздухом, спр., Киев, 1969. ¹² Е. И. Интезарова, В. Н. Кондратьев, М. З. Мухоян, Кинетика и катализ, т. 5, в. 4, 585 (1964). ¹³ Л. А. Гуссак, Изв. АН СССР, ОТН, трансп., № 4, 98 (1965).