

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ РЕАКЦИИ В ЗОНЕ ГОРЕНИЯ

В. Н. Кондратьев

Протекание химических реакций в пламёнах определяется различными физико-химическими и аэродинамическими факторами, характеризующими условия пламенного горения. Одним из важнейших химических факторов является концентрация различных веществ в тех или иных частях пламени. С точки зрения кинетики и механизма реакций горения особенный интерес представляет концентрация активных веществ — свободных атомов и радикалов, обуславливающих цепное развитие реакции. Поэтому изучение распределения активных веществ в зоне пламени должно явиться одним из мощнейших методов исследования процессов горения.

Концентрация того или иного активного вещества в данном элементарном объёме зоны горения является непосредственным индикатором тех химических процессов, которые протекают в этом объёме или в непосредственной близости от него. Это в особенности относится к обычным пламёнам, т. е. к пламёнам, горящим при атмосферном давлении и температуре порядка 2000°. Действительно, вычисляя длину диффузионного перемещения x молекулы активного вещества за время τ , равное её средней продолжительности жизни в условиях пламени, нетрудно показать, что эта длина, в случае обычных пламён, по порядку величины не превышает десятой доли миллиметра.

А именно, подставляя в известную формулу

$$x^2 = \frac{4}{3\pi} \frac{v^2}{z} \tau \quad (1)$$

(v — скорость молекулы, z — число испытываемых ею газокинетических столкновений за 1 сек.) время τ , вычисленное в том предположении, что гибель активного вещества связана с бимолекулярной реакцией его с одним из исходных веществ, и равно

$$\tau = \frac{1}{\alpha \varepsilon z} e^{\frac{A}{RT}} \quad (2)$$

(α — отношение парциального давления исходного вещества в данном элементе объема пламени к общему давлению, ε — стерический множитель и A — энергия активации), мы получаем

$$x \approx \frac{T}{1000} \frac{e^{\frac{A}{2RT}}}{\sqrt{\alpha \varepsilon p_A}} 10^{-3} \text{ мм} \quad (3)$$

(p_A — общее давление в атмосферах). Из последней формулы при $T = 2000^\circ$ абс., $A = 5000 - 10000$ кал на моль, $\alpha = \frac{1}{2}$, $\varepsilon = 0,1$ и $p_A = 1$ ат, мы находим $x \approx 0,02 - 0,1$ мм. При тех же значениях величин α , ε и A , но при $T = 1000^\circ$ абс. и $p_A = 0,01$ ат, отвечающих условиям разреженного пламени, мы найдём $x \approx 1 - 5$ мм — в соответствии с диффузным характером этих пламён.

Сложность задачи измерения распределения активных веществ в пламени, обусловленная их крайней лабильностью, требует применения для её решения тонких методов исследования. Этому условию удовлетворяют современные физические методы и прежде всего спектроскопический метод. Как известно, последний применяется в двух видах: в виде эмиссионного метода, основанного на изучении спектров испускания, и в виде абсорбционного метода, заключающегося в изучении спектров поглощения.

Первый из этих методов, имеющий более чем полувековую давность, будучи применённым к различным пламёнам, позволил установить наличие в этих пламёнах свободных радикалов типа OH, CN, CS, SO, PO, C₂, HCO и т. д. На основании данных, полученных с помощью этого метода, различными авторами был сделан ряд заключений, касающихся характера химических реакций, протекающих в пламёнах при тех или иных условиях горения. Так, например, было установлено, что во внешнем конусе бунзеновского пламени особенно интенсивны полосы гидроксила; присутствие последнего, таким образом, нужно связать с окислительными свойствами пламени. Наоборот, большая интенсивность полос C₂ во внутреннем конусе, наряду с полосами HCO, наблюдающимися в спектрах ряда пламён, является характерным признаком избытка горючего. В ряде случаев удаётся проследить, как с обогащением горючей смеси нарастание интенсивности полос C₂ идёт параллельно ослаблению полос гидроксила.

Эмиссионный метод, однако, даёт лишь частичное и не всегда однозначное решение задачи о распределении активных центров в пламёнах, так как интенсивность излучения (I) далеко не всегда пропорциональна концентрации излучающего вещества (c). Эта пропорциональность имеет место лишь в случае чисто термического происхождения излучения (температурное свечение), когда интенсивность излучения определяется бальцманновским множителем

$$I = A e^{-\frac{E}{RT}} \cdot c \quad (4)$$

(A — вероятность излучения, E — энергия возбуждения). Однако и в этом случае можно получить распределение концентраций из измерений распределения интенсивности излучения, только если известно распределение температуры в пламени. Правда, спектроскопический метод даёт принципиальную возможность измерения температуры отдельных участков пламени, однако в методическом отношении это представляет собою далеко не лёгкую задачу.

В тех же случаях, когда излучение пламени является хемилуминесценцией, т. е. неравновесным излучением, соотношение между интенсивностью и концентрацией является сложной функцией физических и кинетических факторов, в силу которых даже приближённая пропорциональность между интенсивностью излучения и концентрацией излучающего вещества может не иметь места. Поэтому заключения о распределении активного вещества в пламени, сделанные на основании изучения распределения интенсивности его излучения, могут оказаться ошибочными.

От ряда упомянутых недостатков свободен второй спектроскопический метод — абсорбционный. Однако малая чувствительность этого метода, в его обычном виде значительно уступающая чувствительности эмиссионного метода, делает его практически применимым лишь в очень редких случаях. Существуют две возможности повышения чувствительности этого метода, значительно расширяющие рамки его применимости. Первая из них заключается в применении приборов высокой разрешающей силы, например, дифракционной решётки, чувствительность которой на 1—2 порядка превышает чувствительность обычных спектрографов. Малая чувствительность последних обусловлена тем обстоятельством, что ширина разрешённого ими спектрального интервала $\Delta\lambda$, как правило, во много раз превышает ширину линий поглощения ν' , вследствие чего среднее ослабление интенсивности (в интервале $\Delta\lambda$), являющееся мерой интенсивности поглощения, оказывается ничтожно малым. В случае же приборов высокой разрешающей силы величина $\Delta\lambda$ сравнима с ν' , что и является причиной их сравнительно большой чувствительности. Однако эти приборы обладают весьма малой светосилой, что делает их применение для решения интересующей нас задачи почти невозможным.

Другая возможность повышения чувствительности абсорбционного метода заключается в применении линейчатого поглощения, идея которого состоит в том, что вместо источника света с непрерывным спектром применяется источник линейчатого излучения с линиями, совпадающими с линиями поглощения. В качестве такого источника естественно использовать электрический разряд в газе, дающем спектр, совпадающий с изучаемым спектром поглощения; в некоторых случаях возможно также применение многолинейчатого дугового спектра металлов — при условии наличия совпадающих линий. При этом условии благодаря отсутствию непоглощаемого фона вблизи линий поглощения измеряется уже не среднее, а истинное ослабление интен-

сивности, чем достигается практически та же чувствительность, что и с помощью приборов высокой разрешающей силы. Вместе с тем достаточно большая светосила спектрографов средней дисперсии обеспечивает практическую возможность применения линейчатого метода¹ поглощения.

Именно с помощью этого метода в Институте химической физики АН СССР удалось не только обнаружить некоторые радикалы в различных пламенах, но и измерить их распределение в пламени. Для иллюстрации возможностей спектроскопического метода поглощения укажем некоторые результаты, полученные с помощью этого метода и касающиеся вопроса о распределении активных веществ в самом пламени или в окружающем его пространстве. На рис. 1 приведены кривые распределения радикала CS вдоль зоны пламени сероуглерода, полученные при различном содержании кислорода в горючей смеси (порядок кривых *I*, *II*, *III* и *IV*

соответствует увеличению содержания кислорода)². Из этих кривых явствует падение концентрации CS к концу зоны (справа), тем более резкое, чем беднее смесь, что естественно связать с реакцией CS с кислородом. Из наличия параллелизма между концентрацией COS в продуктах реакции и концентрацией CS в пламени можно предполагать, что исчезновение CS связано с превращением его в COS . Как видно из этого примера, изучение распределения активного вещества в зоне горения приводит к определённым заключениям относительно химического механизма реакции. На рис. 1 обращает на себя также внимание значительная концентрация радикала CS в самом конце зоны горения (равной ~ 10 см), наблюдающаяся в случае более богатых смесей. Результатом этого является вынос CS из зоны пламени, что также было установлено экспериментально³.

Наряду с изучением распределения активных веществ вдоль зоны пламени большой интерес представляет также изучение их радиального распределения (от оси пламени).

Попытка такого исследования была сделана Авраменко, изучавшим радиальное распределение гидроксила вблизи водородного пламени.

При этом узкий луч света от линейчатого источника проходил на различных расстояниях x от оси пламени (см. рис. 2), горящего в кварцевом сосуде с плоскими параллельными окошками. Обозначив

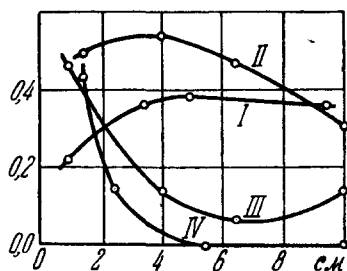


Рис. 1.

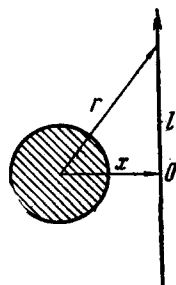


Рис. 2.

концентрацию гидроксила на расстоянии r от оси пламени через $n(r)$ и элемент длины вдоль луча — через dl , для измерявшейся в опытах Авраменко величины $\lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_x$ (I_0 и I — соответственно интенсивность падающего и проходящего лучей) мы будем иметь

$$N(x) = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_x = 2B \int_0^\infty \varphi(T) n(r) dl \quad (5)$$

или ввиду $dl = \frac{rdr}{\sqrt{r^2 - x^2}}$

$$N(x) = 2B \int_x^\infty \frac{\varphi nrdr}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \quad (6)$$

Здесь B — константа, пропорциональная вероятности поглощения, и

$$\varphi(T) = \frac{e^{-\frac{hF(J'')}{kT}}}{1 + e^{-\frac{h\omega}{kT}}} \frac{1}{\nu'Z}, \quad (7)$$

где $F(J'')$ — вращательный терм и $h\omega$ — колебательный квант гидроксила, ν' — ширина линии поглощения и Z — вращательная сумма состояний. Задача состоит в том, чтобы на основании измеренных значений величины $N(x)$ найти радиальное распределение гидроксила, т. е. функцию $n(r)$. Эта задача может быть решена следующим путём.

Взяв интеграл

$$\frac{1}{B} \int_z^\infty \frac{N(x) x dx}{\sqrt{x^2 - z^2}}$$

и подставив в него $N(x)$, получим

$$2 \int_z^\infty \frac{x dx}{\sqrt{x^2 - z^2}} \int_x^\infty \frac{\varphi nrdr}{\sqrt{r^2 - x^2}}.$$

Преобразование на основании формулы Дирихле далее даёт:

$$\begin{aligned} \frac{1}{B} \int_z^\infty \frac{N(x) x dx}{\sqrt{x^2 - z^2}} &= 2 \int_z^\infty \varphi nrdr \int_z^r \frac{x dx}{\sqrt{(r^2 - x^2)(x^2 - z^2)}} = \\ &= \pi \int_z^\infty \varphi nrdr, \end{aligned}$$

откуда следует:

$$\begin{aligned} \varphi n &= -\frac{1}{\pi r B} \frac{d}{dz} \int_z^{\infty} \frac{N(x) x dx}{\sqrt{x^2 - z^2}} = -\frac{1}{\pi r B} \frac{d}{dr} \int_r^{\infty} \frac{N(x) x dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} = \\ &= -\frac{1}{\pi B} \int_r^{\infty} \frac{N'(x) dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $N'(x) = \frac{dN(x)}{dx}$.

Измеренные Авраменко значения величины $N(x)$ для двух давлений гремучей смеси приведены на рис. 3. (заштрихованная часть рисунка обозначает видимую зону пламени). Сплошная кривая для давления 50 мм Hg построена по формуле $N(x) = 0,71(1 - 0,0075x^2)$, прямая для давления 40 мм Hg* — по формуле $N(x) = 0,7(1 - \frac{x}{9})$.

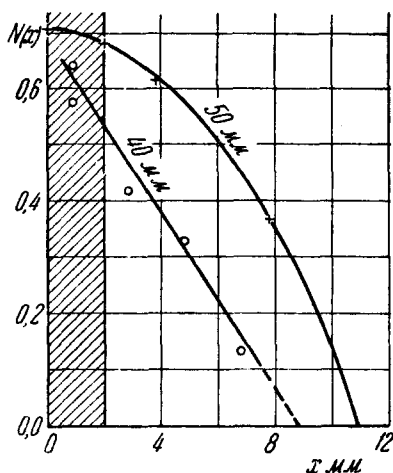


Рис. 3.

Из этих формул следует:

для давления 50 мм Hg

$$N'(x) \sim -x,$$

для давления 40 мм Hg

$$N'(x) = \text{пост.} < 0.$$

Подставив эти значения $N'(x)$ в формулу для φn , в результате интегрирования [заменяв верхний предел интегрирования конечной величиной x_0 , отвечающей условию $N(x_0) = 0$] найдём:

$$\left. \begin{aligned} (\varphi n)_{50 \text{ мм}} &\sim \sqrt{x_0^2 - r^2} \\ \text{и} \\ (\varphi n)_{40 \text{ мм}} &\sim \ln \frac{x_0 + \sqrt{x_0^2 - r^2}}{x_0 - \sqrt{x_0^2 - r^2}} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Для нахождения функций $n(r)$ необходимо знать $\varphi(r)$, т. е. радиальное распределение температуры $T(r)$, которое может быть получено из уравнения

$$\frac{d}{dr} \left(x r \frac{dT}{dr} \right) = 0, \quad (10)$$

где x — коэффициент температуропроводности. Полагая последний пропорциональным T^2 , найдём

$$T^3 = T_0^3 - (T_0^3 - T_R^3) \frac{\ln r/r_0}{\ln R/r_0} \quad (11)$$

*) Давление в зоне разреженного пламени.

(T_0 — температура пламени и T_R — температура стенок) или, ввиду $T_0^3 \gg T_R^3$:

$$T = T_0 \sqrt[3]{\frac{\lg \frac{R}{r}}{\lg \frac{R}{r_0}}}, \quad (12)$$

где r_0 — радиус видимой зоны ($r_0 = 2$ мм) и R — радиус реакционного сосуда ($R = 13$ мм). Полученное из последнего выражения распределение температуры приведено на рис. 4 (верхняя кривая, $T_0 = 2000^\circ$ абс., $T_R = 400^\circ$ абс.).

Зная $T(r)$, на основании формулы (7) мы находим $\varphi(r)$. Вычисленные таким путём значения величины $\frac{1}{\varphi(r)}$ (в произвольных единицах) также приведены на рис. 4 (нижняя кривая).

Вычисленные из $\varphi(r)$, по формулам (9) функции $n(r)$ для давлений в 40 и 50 мм Hg графиче-

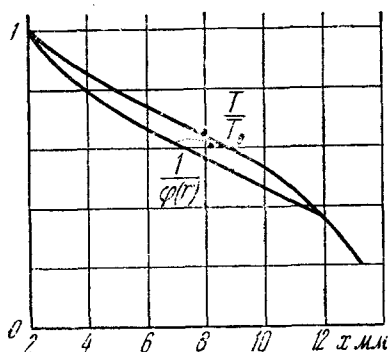


Рис. 4.

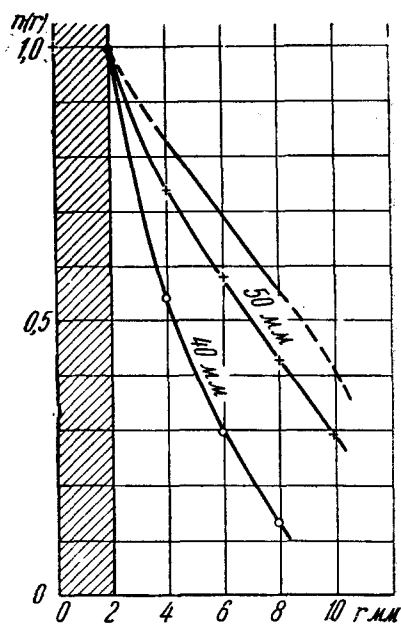


Рис. 5

чески представлены на рис. 5 (в произвольных единицах). На том же рисунке приведена кривая $n(r)$, вычисленная из уравнения диффузии

$$\frac{d}{dr} \left(D r \frac{dn}{dr} \right) = 0 \quad (13)$$

(D — коэффициент диффузии), которое совместно с уравнением теплопроводности даёт

$$n(r) \sim T(r) - T_R. \quad (14)$$

Как видно из рис. 5, концентрация гидроксила вблизи видимой зоны пламени падает быстрее, чем это следует из уравнения диффузии.

Причиной этого, повидимому, является химическая реакция, не полностью прекращающаяся за пределами видимой зоны. Правильность этого заключения явствует из того факта, что фотографирование пламени с помощью кварцевой оптики даёт размеры пламени, превосходящие размеры видимой зоны (Авраменко). Это свидетельствует о наличии возбуждённого гидроксила за пределами последней и, следовательно, об идущей реакции вне видимой зоны пламени.

Приведённые примеры указывают на новые экспериментальные возможности исследования химических процессов в пламенах на основе применения абсорбционного спектроскопического метода.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Кондратьев, Свободный гидроксил, ГОНТИ, Москва, 1939 г.
 2. В. Кондратьев, Журнал физической химии **14**, 287 (1940).
 3. В. Кондратьев, Журнал физической химии **13**, 1260 (1939).
-