

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗОНА ФРОНТА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН.

IX. ПРОФИЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВО ФРОНТЕ ПЛАМЕНИ ГЕКСАНА

Г. И. Ксандопуло, Р. А. Зубцова

(Алма-Ата)

В работах [1, 2] по зондированию пламени гексан-кислородно-аргопых смесей показано, что область реакций характеризуется хорошей сходимостью баланса по углероду, однако баланс по кислороду остается неполным, так как методом масс-спектрометрии не удалось обнаружить кислородсодержащие молекулы типа пероксида водорода и органических пероксидов. В связи с этим представляло интерес рассмотреть профиль концентрации этих веществ во фронте пламени гексана.

Исследовалось пламя гексана (2,47%) с воздухом при атмосферном давлении. Очищенный гексан распылялся в распылителе 11 (рис. 1), далее аэрозоль следовал через сепаратор для отделения крупных капель гексана, и затем поток подавался в коническую горелку диаметром 8 мм. Работа выполнена методом зондирования с применением кварцевых пробоотборников различного диаметра (60, 70, 100 мкм), углом раствора 15° и длиной 30 см [3].

Отобранная проба вымораживалась в проточном сосуде Дьюара. Точность установки зонда по отсчетной трубе ОГ-1 определялась колебанием светящейся зоны фронта $\pm 0,05$ мм, внутренняя граница которой принята за начало отсчета ($z = 0$). Зонд 4 вводился в пламя по нормали к конусу. Проба отбиралась следующим образом. Ловушку 5, расположенную за зондом, погружали в сосуд с жидким азотом 7 на определенное время, по истечении которого прекращался отбор. Далее, в ловушку через шлиф 3 заливали определенный объем гексана для иодометрического определения [4] или раствора фона 0,01 н. HCl для полярографии [5]. Измерения выполнялись по достижении комнатной температуры в ловушке. Время отбора каждой пробы было одинаково и равнялось полному часу. Скорость натекания через пробоотборник определялась экспериментально. Концентрация активного кислорода рассчитывалась из общего объема натекания газа и общего количества кислорода, измеренного иодометрически. Точность измерений лимитируется точностью иодометрического титрования и составляет $\pm 0,001\%$.

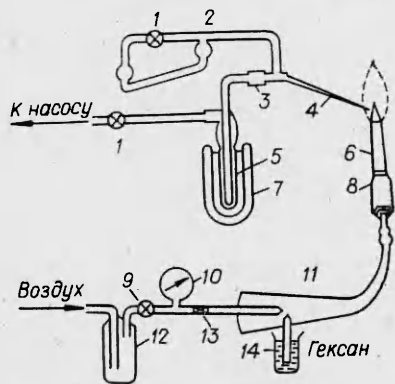


Рис. 1. Схема установки для зондирования пламени гексана.

1 — кран вакуумный; 2 — манометр; 3 — шлиф; 4 — зонд; 5 — ловушка; 6 — горелка; 7 — сосуд Дьюара; 8 — сепаратор; 9 — кран игольчатый; 10 — манометр образцовый; 11 — распылитель; 12 — ресивер; 13 — капилляр; 14 — сосуд с гексаном.

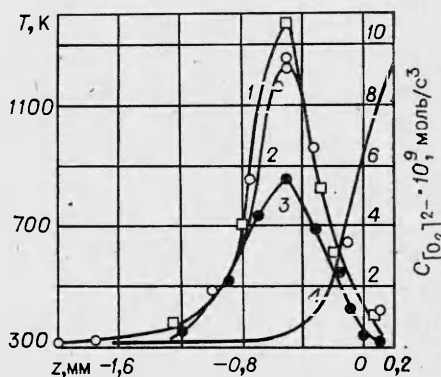


Рис. 2. Профили распределения пероксидов для пробоотборников различного диаметра (1—3) и температуры (4) во фронте пламени гексана.

Диаметр пробоотборников, мкм: 1 — 60, 2 — 70, 3 — 100.

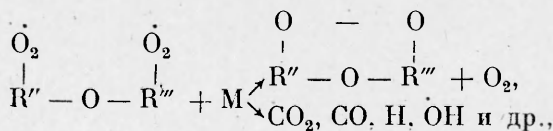
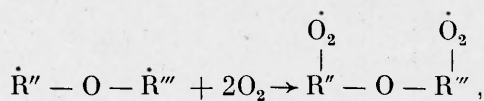
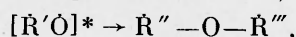
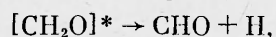
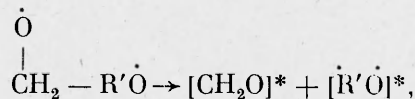
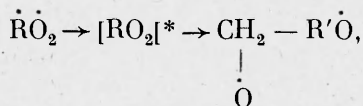
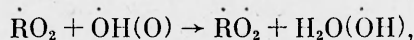
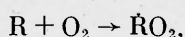
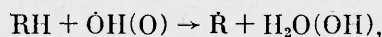
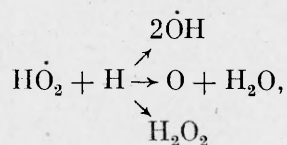
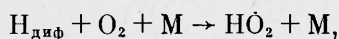
На рис. 2 представлены профили распределения пероксидов для пробоотборников различного диаметра и температуры во фронте пламени гексана. Видно, что с точки $z = 1,4$ мм, где температура остается еще без заметного изменения, наблюдается увеличение концентрации активного кислорода до максимальной в точке $z = -0,5$ мм ($T = 380$ К, независимо от диаметра пробоотборника) и затем по мере приближения к горячей зоне происходит довольно быстрое ее уменьшение.

С увеличением диаметра зонда условия натекания ухудшаются. С одной стороны, возрастает доля объема газа, поступающего в пробоотборник из отдаленных холодных слоев фронта [6] (эффект «разбавления»), с другой — при увеличении диаметра напускного отверстия возрастает также и давление в канале зонда. Вследствие этого возрастает убыль пероксидов в ходе объемных реакций в канале, соединяющем пробоотборник с ловушкой. Устранение этой причины повышением скорости отбора привело бы к неопределенности состава пробы в точке отбора.

В целом уменьшение концентрации пероксидов в пробах, отобранных зондами с большими напускными отверстиями, можно рассматривать как свидетельство того, что образование пероксидов большей частью протекает в ходе окисления топлива, а не только в результате гетерогенных процессов в канале пробоотборника, так как положение максимума на рис. 2 не зависит от величины напускного отверстия, как отмечено выше.

Профиль температуры определяли при помощи Pt—Pt (10% Rh) термопары, покрытой слоем диоксида кремния, с диаметром спая 30 мкм.

Природа процессов в низкотемпературной зоне углеводородного пламени рассмотрена в [6]. Ниже представлена сумма реакций, по которым возможно образование в реакционной смеси пероксидов:



Стационарные концентрации пероксидов ($6 \cdot 10^{15}$ см⁻³ при $z = 0,5$ мм и $T = 380$ К) соответствуют найденным в предпламенной зоне довольно значительным концентрациям алкильных и пероксидных радикалов [7]. Полярнографический анализ проводили на полярографе ППТ-1. В качестве фона использовали 0,01 п. HCl. Рабочим электродом служил ртутный каплюющий электрод, электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод. На рис. 3 изображены полярограммы проб, отобранных из разных точек фронта пламени. На них можно различить волны, принадлежащие трем типам пероксидов: алкилгидропероксидам ($E_{1/2} = -0,32$ В), диалкилпероксидам ($E_{1/2} = 0,87$ В) и пероксиду водорода ($E_{1/2} = -1,05$ В) [4]. Состав пероксидов в зависимости от z изменяется. Так, для точки $z = -2,10$ мм на полярограмме видна только волна гидропероксида алкила.

При перемещении зонда в сторону светящейся зоны ($z = -1,0$ мм) появляется сначала волна пероксида водорода, а затем и волна пероксида алкила ($z = -0,5$ мм). Вблизи зоны свечения ($z = -0,1$ мм) различают только волну пероксида водорода.

Ранее методом ЭПР [7] на основе анализа формы сигнала показано, что в предпламенной области возможно образование ряда пероксидных радикалов. Наличие в пробах гидропероксидных соединений, а также диалкилпероксидов согласуется с данными [7]. Следует, однако, отметить, что применение зондовой техники для исследования распределения пероксидов в пламенах не обеспечивает надежной точности измерений из-за трудности учета реакций рекомбинации радикалов в канале пробоотборника.

Полученные данные распределения пероксидов следует рассматривать как следствие распределения концентрации радикалов в предпламенной области. Видно, что вклад пероксидов в баланс по кислороду незначителен.

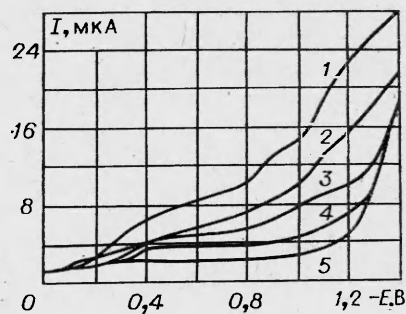


Рис. 3. Полярограммы проб из разных точек фронта пламени гексана на фоне 0,01 п. HCl.
 z , мм: $-0,51$ (1), $-0,10$ (2), $-1,00$ (3), $-2,10$ (4); 5 — фон.

Поступила в редакцию 6/X 1981,
после доработки — 10/V 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников и др. ФГВ, 1977, 13, 4, 641.
2. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников и др. — В сб. работ по химии. Вып. 3. Алмата: Изд-во КазГУ, 1973.
3. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М.: Металлургия, 1969.
4. В. Л. Антоновский, М. М. Бузланова. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978.
5. В. Я. Штерн, С. С. Поляк. ЖОХ, 1940, 10, 1, 21.
6. Г. И. Ксандопуло. Химия пламени. М.: Химия, 1980.
7. Г. И. Ксандопуло, А. А. Сагиндыков и др. ФГВ, 1975, 11, 6, 838.

ЛИНЕЙНАЯ ДЛИННОВОЛНОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КРИВОЛИНЕЙНЫХ СТАЦИОНАРНЫХ ЛАМИНАРНЫХ ПЛАМЕН

П. И. Лазарев, А. С. Плешанов
(Москва)

При распространении ламинарных пламен в трубах и при сжигании горючих газов в горелках форма пламен, как правило, криволинейная. Кривизна фронта пламени должна влиять на его устойчивость не только