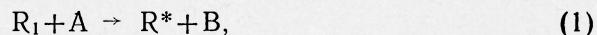


**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ  
АКТИВАЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ РАДИКАЛОВ  
В АЦЕТИЛЕНОВО-ВОЗДУШНОМ ПЛАМЕНИ  
НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ**

*Л. Н. Глушко, В. И. Твердохлебов*  
(Днепропетровск)

В спектре излучения углеводородных пламен обычно содержатся полосы, принадлежащие радикалам OH, C<sub>2</sub>, CN. Как известно, гидроксил играет очень важную роль в процессе горения, роль радикалов C<sub>2</sub> и CN еще достоверно не установлена. В. Н. Кондратьев [1] считает, что они, несомненно, имеют важное значение в процессе горения углеводородных топлив. Возможные механизмы образования возбужденных радикалов были предложены в работах [2—4] и др. Для установления истинных механизмов образования радикалов полезную услугу может оказать знание энергии активации образования возбужденных радикалов. Кроме того, знание энергии активации процессов хемилюминесценции и химионизации позволит установить действующие связи между этими процессами. Об энергии активации образования возбужденных радикалов в пламенах имеются весьма ограниченные сведения и представлены они только работами [5, 6]. Возбуждение радикалов происходит в реакциях типа:



где R<sub>1</sub> — радикал; R\* — возбужденный радикал; A и B — молекулы, атомы или радикалы.

Возбужденные радикалы могут дезактивироваться в столкновениях с молекулами, поэтому при составлении материального баланса возбужденных радикалов следует учитывать процесс тушения. На основе метода стационарных концентраций можно написать:

$$W = \frac{1}{\tau} [R^*] + \nu p [R^*], \quad (2)$$

где W — скорость образования возбужденного радикала R\*; [R\*] — концентрация; τ — радиационное время жизни; ν — частота соударений; p — множитель, величина которого зависит от сечения процесса дезактивации.

Хотя нам достоверно не известны механизмы образования возбужденных радикалов, можно формально воспользоваться законом Аррениуса, если рассматривать небольшие интервалы температур:

$$W = Ze^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3)$$

где  $Z$  — предэкспоненциальный множитель;  $E$  — эффективная энергия активации;  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Из уравнений (2) и (3) получается следующее выражение для концентрации возбужденных радикалов:

$$[R^*] = \frac{Z}{\frac{1}{\tau} + \nu p} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

Так как в наших опытах применялась горелка плоского пламени, то связь между измеряемой интенсивностью  $I$  и концентрацией возбужденных радикалов  $[R^*]$  можно представить в виде:

$$I = k[R^*]d\nu S, \quad (5)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности;  $d$  — глубина излучающей области;  $\nu$  — скорость пламени;  $S$  — площадь сечения пламени.

Если спектр регистрируется фотографическим методом, тогда в равенстве (5) лучше перейти от интенсивности к количеству освещения —  $H = It$ . Умножив обе части равенства (5) на  $t$  и приняв во внимание, что  $\nu St = V$ , получим:

$$H = k[R^*]dV, \quad (6)$$

где  $V$  — объем горючей смеси, прошедшей через фронт пламени за время экспозиции  $t$ . Подставив значение  $[R^*]$  из уравнения (4) в уравнение (6) и прологарифмировав последнее, окончательно получим:

$$\ln H = C - \frac{E}{RT}, \quad (7)$$

где  $C$  — постоянная, объединяющая постоянные уравнений (4) и (6) и те величины, которые в проведенных опытах остаются неизменными. Вариация температуры пламени осуществлялась за счет изменения скорости пламени. Но изменение скорости  $\nu$  сопровождалось изменением времени экспозиции  $t$ , причем  $\nu t$  сохранялось постоянным.

Горение ацетилено-воздушного пламени осуществлялось в барокамере (рис. 1), изготовленной в виде цилиндра с диаметром 30 см и высотой 45 см. В нижней части камеры располагалась горелка плоского пламени. Камера и горелка охлаждались проточной водой. Предварительно составленная горючая смесь подавалась в горелку через регулировочный вентиль  $B$ . Постоянство скорости подачи горючей смеси контролировалось реометром. Расход горючей смеси и скорость горения определялись по изменению объема газа в газгольдере. Горючая смесь поджигалась с помощью генератора постоянного тока типа «Орех».

Кварцевая линза, смонтированная в окно камеры, фокусировала излучение светящейся зоны пламени на щель спектрографа. Спектрограммы получали на фотопластинках «изоортохроматические», чувствительностью 90 ед. ГОСТа. Обработка спектрограмм производилась обычными методами спектрофотометрии с помощью микрофотометра МФ-2.

С изменением скорости подачи горючей смеси в горелку происходит также изменение температуры газов пламени. В наших условиях изменение скорости примерно в 2 раза приводило к изменению температуры пламени на  $200^{\circ}\text{K}$ . Температурные профили светящейся зоны пламени измерялись с помощью платина-платинородиевой (10% Rh) термопары (рис. 2), которая помещалась в центре пламени вертикаль-

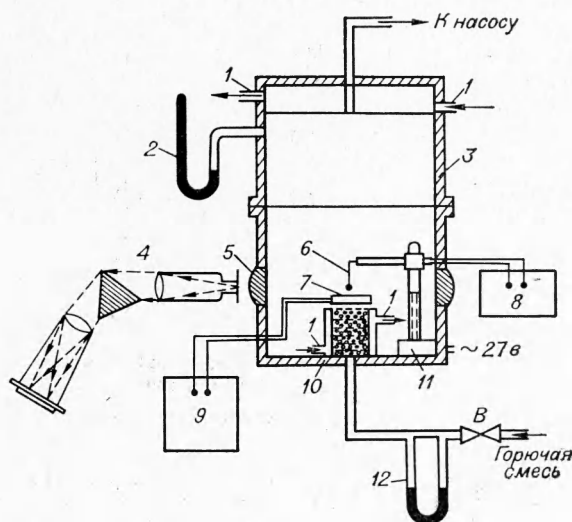


Рис. 1. Схема установки.

1 — система охлаждения; 2 — манометр; 3 — барокамера; 4 — спектродиафрагма; 5 — кварцевая линза; 6 — термопара; 7 — плоскопараллельные электроды; 8 — потенциометр постоянного тока; 9 — генератор постоянного тока; 10 — горелка диаметром 60 мм, высотой 100 мм; 11 — электромотор; 12 — реометр.

тельной трубе катетометра одновременно наблюдались эти реперные точки и королек термопары. На спектрограммах реперные точки давали две тонкие светлые линии. Такой несложный прием позволял довольно точно совмещать температурные профили и профили интенсивностей кантов полос. Для учета радиационных потерь термопары применялся «нуль-метод».

Изменения интенсивности и температуры по высоте светящейся зоны пламени показаны на рис. 3. Максимумы интенсивности полос радикалов OH, CN и  $\text{C}_2$  не совпадают. Наложение на реакционную зону пламени высокочастотного разряда и разряда постоянного тока не изменяет этой последовательности максимумов излучения. В пламени, усиленном разрядом, наблюдается изменение величины максимумов интенсивности излучения, но расстояния между максимумами остаются неизменными, это по-видимому, потому, что в реакционной зоне пламени существует строгая последовательность элементарных процессов.

На рис. 4 представлена типичная кривая зависимости  $\lg H$  от  $1/T$ . Следует отметить, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую. Но такая благополучная картина наблюдается только в

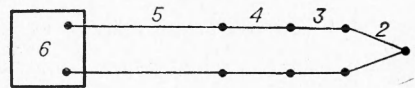


Рис. 2. Схема устройства термопары.

1 — спай диаметром 0,006 см; 2, 3, 4 — платиновая и платинородиевая проволоочки диаметром 0,0045, 0,01 и 0,02 см соответственно; 5 — медные соединительные проводники; 6 — потенциометр постоянного тока.

максимумах интенсивности. По мере удаления от максимума в ту или другую сторону отмечается значительный разброс точек.

В таблице собраны результаты измерения эффективной энергии активации образования возбужденных радикалов СН, С<sub>2</sub> и ОН. В таблицу внесены значения энергий активации, определенные в области максимальных значений интенсивности излучения соответствующих радикалов. Ошибка измерения составляет 10%.

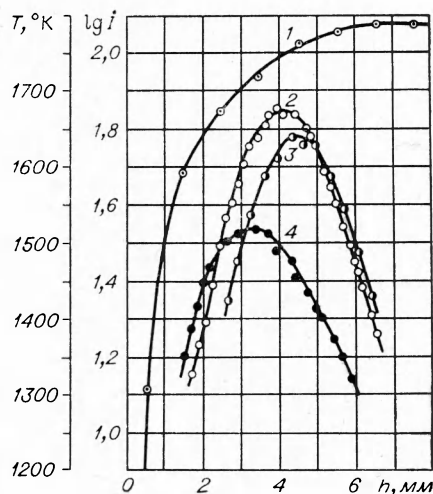


Рис. 3. Распределение температуры и интенсивности излучения радикалов по высоте пламени.

1 — температурный профиль; 2, 3, 4 — профили интенсивности кантов полос СН (4315 Å), ОН (3064 Å) и С<sub>2</sub> (5165 Å) соответственно.

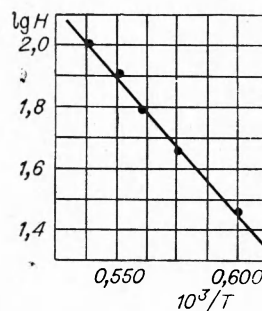


Рис. 4. График зависимости  $\lg H$  от  $1/T$  для канта полосы радикала СН при 4315 Å.

Интересно сравнить полученные результаты с результатами работы [5], где в ацетилено-кислородном пламени даны следующие значения энергии активации: СН 4315 Å—40 ккал/моль, С<sub>2</sub> 4737 Å—45 ккал/моль и ОН 3064 Å—22 ккал/моль. Эти значения энергии активации близки к нашим значениям. В работах [5—7] для изменения температуры пламени прибегали к разбавлению горючей смеси инертным разбавителем. Как отмечает в своей монографии А. С. Соколик [8], такой метод вызывает некоторое недоверие из-за того, что разбавление не только изменяет температуру пламени, но и приводит к изменению парциальных давлений реагирующих компонентов и, следовательно, частоты столкновений.

Эффективная энергия активации образования возбужденных радикалов  $E$ , ккал/моль

$\gamma$	СН 4315 Å	СН 3900 Å	С., 5165 Å	С <sub>2</sub> , 4737 Å	С <sub>2</sub> , 5635 Å	ОН 3064 Å
1	41,5	40,4	35,6	35,4	33	18,6
0,73	38,5	—	—	—	—	18,4

Ван Тиггелен и сотрудники при определении энергии активации пользовались некоторой условной средней температурой зоны реакции

$$T = T_0 + 0,74 (T_{\max} - T_0), \quad (8)$$

где  $T_0$  — начальная температура газовой смеси;  $T_{\max}$  — максимальная

температура пламени. Возможно, что в их опытах эта температура совпадала с действительной температурой газов пламени в тех точках, где расположены максимумы интенсивностей излучения СН и ОН. В пользу возможности такого предположения говорит удовлетворительное согласие результатов Ван Тиггелена и наших результатов для этих радикалов. Но для радикала  $C_2$  расхождение в энергии активации составляет около 10 ккал/моль. Как видно из рис. 3, максимум интенсивности излучения  $C_2$  находится в области пламени с более низкой температурой, чем максимум интенсивности излучения радикалов СН и ОН. Вполне понятно, что замена действительной температуры в уравнении (7) температурой более высокой приведет к завышенным значениям энергии активации.

Измерения энергии активации образования возбужденных радикалов Ван Тиггеленом и нами производились разными методами и при разных условиях горения пламен. Поэтому вряд ли можно ожидать в таком сопоставлении полного совпадения результатов.

Следует отметить, что полученные данные об энергии активации образования возбужденных радикалов могут принести весьма большую пользу для выяснения механизмов хемилюминесценции и хемиионизации в углеводородных пламенах.

Поступила в редакцию  
14/VI 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1944.
2. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. ИЛ, 1959.
3. C. W. Hand, G. B. Kistiakowsky. J. Chem. Phys., 1962, 37, 1239.
4. R. E. Ferguson. J. Chem. Phys., 1955, 23, 2085.
5. A. Van Tiggelen, A. Fugier. Rev. Institut franc., pétrole, 1965, 1135.
6. J. Vaerman, G. Nenquin, A. Van Tiggelen. Bull. Soc. Chim. Belg., 1956, 65, 435.
7. G. Nenquin, P. Thomas, A. Van Tiggelen. Bull. Soc. Chim. Belg., 1956, 65, 1072.
8. А. С. Соколик. Самовоспламенение пламен и детонация в газах, М., Изд-во АН СССР, 1960.