

Это приведет к разрушению остатков первого топлива и их уносу с поверхности горения. В обоих случаях процесс горения топлива будет существенно нестационарен, и оценить его без численного счета совместно с процессами в газовой фазе невозможно.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что горение двухслойных топлив при приближении границы раздела к поверхности горения существенно нестационарно и зависит от соотношения физико-химических свойств топливной пары. Оценить количественно нестационарные эффекты без проведения численного анализа не представляется возможным, а в ряде случаев, когда происходит временное погасание топлива (например, при $\lambda^* > 1$), необходимо проведение тепловых расчетов одновременно и в газовой фазе.

Для целей практики может представить интерес определение такой совокупности параметров ρ^* , c^* , λ^* , Q^* , K^* , E^* , которая обеспечивала бы горение топливной пары с наименее выраженными нестационарными эффектами, не допускающими погасания топлива. Эта совокупность параметров может быть установлена на основе развитого в данной работе подхода.

*Поступила в редакцию
17/1 1980*

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Е. Соркин. Газотермодинамика ракетных двигателей на твердом топливе. М., Наука, 1967.
2. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых топлив. М., Наука, 1973.

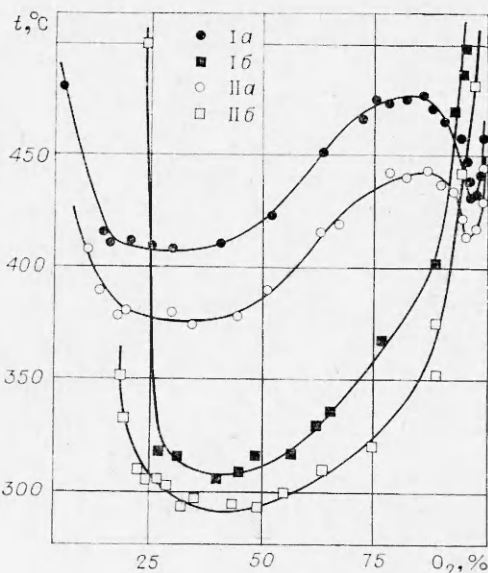
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЭТИЛЕН- И ПРОПИЛЕНКИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

*Т. И. Цюлковский, М. П. Мулява, Г. В. Щемелев,
В. У. Шевчук
(Борислав)*

Большой интерес вызывает получение окисей олефинов прямым окислением ненасыщенных углеводородов. В литературе описан ряд методов получения окисей при взаимодействии этилена и пропилена с кислородом при температурах 350—600°C и временах контакта 2—15 с [1, 2]. В этих условиях не исключена возможность самовоспламенения смеси. Температура самовоспламенения представляет собой один из технических параметров, определяющих ряд требований к технологическому оформлению процесса. Представляет интерес изучение самовоспламенения смесей углеводородов с кислородом и с точки зрения установления механизмов их окисления, знание которых позволяет подобрать оптимальный режим ведения технологических процессов. В литературе имеются данные по воспламенению этилена и пропилена с кислородом и воздухом [3—7]. Однако в большинстве случаев изучались пределы самовоспламенения смесей этилена и пропилена с воздухом и концентрационные пределы их зажигания с кислородом и воздухом от искры.

Ниже приводятся результаты исследования зависимости температуры самовоспламенения от состава этилен- и пропиленкислородных смесей

Рис. 1. Зависимость температуры самовоспламенения от состава этилен-(а) и пропиленкислородных (б) смесей и покрытия стенки; сталь X18H10T, $d=50$ мм.



при атмосферном давлении и периоды индукции самовоспламенения этих смесей при различных температурах.

Методика экспериментов. Температура самовоспламенения предварительно перемешанных этилен- и пропиленкислородных смесей определялась методом впуска в нагретый вакуумированный сосуд по методике, описанной в работе [8]. Применялись реакционные сосуды диаметром 50 и длиной 330 мм, изготовленные из стали марки X18H10T.

В ряде экспериментов стенки реактора покрывались V₂O₅.

Наличие самовоспламенения фиксировалось по резкому расширению (разрыву) резинового баллончика или визуально через смотровое окошко из толстостенного органического стекла. Температура замерялась хромель-копелевой термопарой в центре печки. Точность определения граничной (нижней) температуры составляет $\pm 3-5^\circ$. Для приготовления смесей использовались газы следующей чистоты: этилен с примесью этана (массовое содержание) 0,05%, азота — 0,07, кислорода — 0,05%, пропилен с примесью этилена 0,1%, пропана — 0,05%, азота — 0,07%, кислорода — 0,05%, кислород с содержанием азота до 0,7%.

Результаты экспериментов. Кривые зависимости предельной температуры самовоспламенения от состава этилен- и пропиленкислородных смесей в стальном реакторе (реактор I) и в реакторе, стенки которого покрыты V₂O₅ (реактор II), приведены на рис. 1. Кривые зависимости предельной температуры самовоспламенения пропилена в обоих реакторах имеют обычный U-образный вид с минимумом в области содержания кислорода 30—50%.

Кривые зависимости предельной температуры самовоспламенения от состава этиленкислородных смесей имеют совсем необычную форму. Концентрационные кривые самовоспламенения для обоих реакторов W-образные, т. е. имеют два минимума температур самовоспламенения: в области богатых и бедных смесей. Покрытие стенок реактора влияет на температуру самовоспламенения — предельная температура самовоспламенения этиленкислородных смесей в реакторе I на 30—40° выше, чем в реакторе II. Для пропиленкислородных смесей эта разница температур меньше и составляет 15—20°.

Впервые самовоспламенение этиленкислородной смеси зафиксировано при содержании кислорода 5,7%. Минимальные температуры самовоспламенения в области богатых смесей в обоих реакторах имеют место при концентрации кислорода 18—40%. По мере дальнейшего увеличения содержания кислорода в смеси температура самовоспламенения (при подходе к стехиометрии) резко возрастает. Максимальные температуры самовоспламенения этилена лежат в области 70—85% кислорода (около 475°C в реакторе I, около 445°C в реакторе II) и на 60° выше, чем минимальные температуры в богатых смесях. По сравнению с пропиленом в аналогичных условиях минимальная температура самовоспламе-

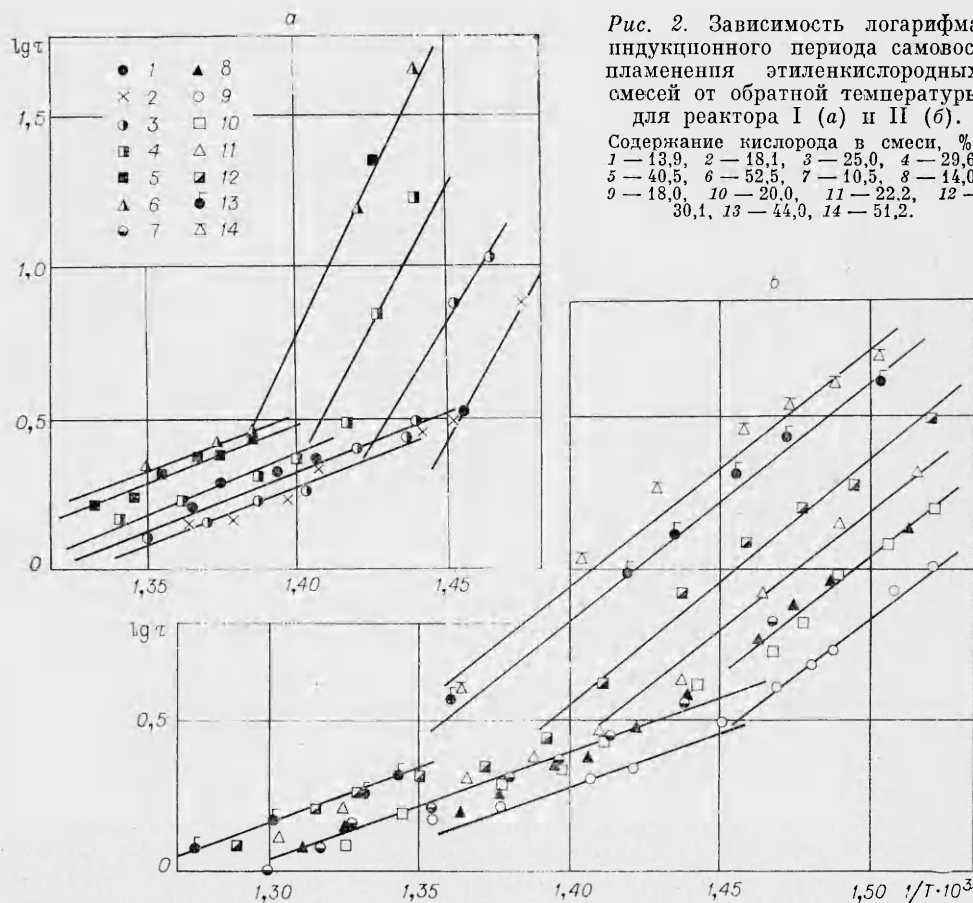


Рис. 2. Зависимость логарифма индукционного периода самовоспламенения этиленкислородных смесей от обратной температуры для реактора I (а) и II (б).
Содержание кислорода в смеси, %:
1—13,9, 2—18,1, 3—25,0, 4—29,6,
5—40,5, 6—52,5, 7—10,5, 8—14,0,
9—18,0, 10—20,0, 11—22,2, 12—
30,1, 13—44,0, 14—51,2.

нения богатых смесей этилена с кислородом примерно на 100° выше (первый минимум).

При дальнейшем увеличении содержания кислорода температура самовоспламенения этиленкислородных смесей вновь снижается. Второй минимум находится в области 95—98% кислорода для обоих реакторов, однако по абсолютному значению температуры он выше, чем минимум в области богатых смесей. Впервые самовоспламенение пропиленкислородных смесей отмечено при содержании кислорода около 20%. Минимум в области богатых пропиленкислородных смесей лежит при температуре $290\text{--}310^\circ\text{C}$. При дальнейшем увеличении содержания кислорода в смесях температура самовоспламенения возрастает.

Можно думать, что необычный ход кривой зависимости предельной температуры самовоспламенения этиленкислородных смесей от состава, связан с различными механизмами самовоспламенения богатых и бедных смесей. Значительные периоды индукции самовоспламенения пропиленкислородных и богатых этиленкислородных смесей, которые доходят до десятков секунд для предельной температуры, указывают на наличие в начальный период цепной реакции с вырожденными разветвлениями. Самовоспламенение бедных этиленкислородных смесей (80% кислорода) происходит за время, меньшее 0,1 с даже для предельной температуры. Поэтому вполне вероятным является предположение, что в данном случае имеют место сплошь разветвленные цепи. В смесях этилена с содержанием кислорода от 45 до 95% самовоспламенение сопровождается сильным звуком, характерным для детонации. Для пропиленкислородных смесей эта граница несколько уже.

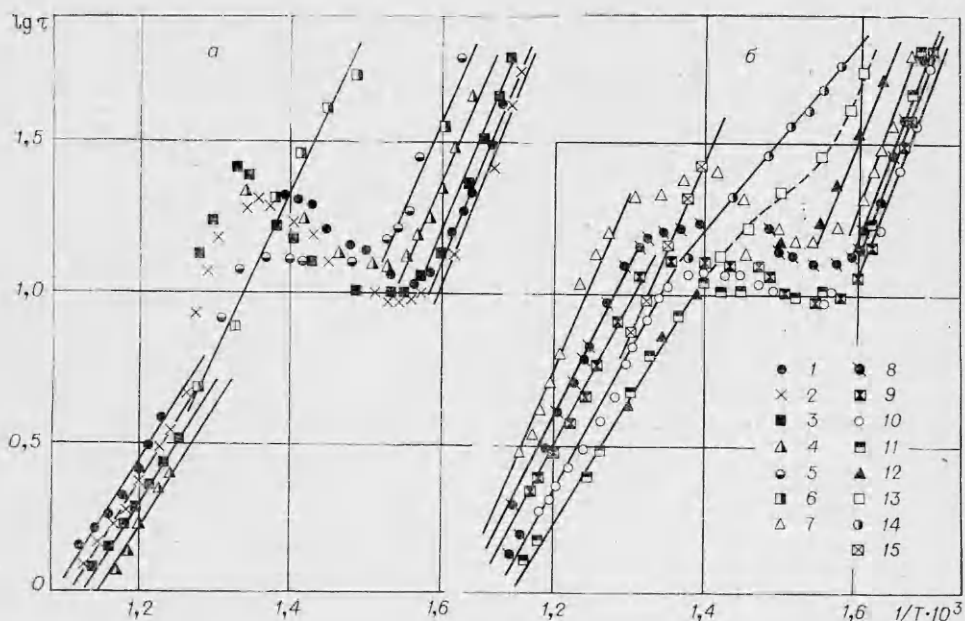


Рис. 3. Зависимость логарифма индукционного периода самовоспламенения пропиленкислородных смесей от обратной температуры для реактора I (а) и II (б). Содержание кислорода в смеси, %: 1—31,7, 2—39,0, 3—44,7, 4—56,3, 5—61,7, 6—88,4, 7—19,6, 8—23,9, 9—35,2, 10—43,7, 11—54,5, 12—74,3, 13—84,6, 14—89,9, 15—94,0.

Наличие значительных периодов индукции самовоспламенения пропиленкислородных и богатых этиленкислородных смесей позволяет определить эффективную энергию активации самовоспламенения. На рис. 2 приводятся логарифмы индукционных периодов в зависимости от обратной температуры самовоспламенения для смесей этилена с различным содержанием кислорода. В реакторе I (рис. 2, а) для всех смесей можно провести две прямые, которые пересекаются при различных температурах. По мере увеличения содержания кислорода в смеси точка пересечения смещается в сторону высших температур. Эффективные энергии активации, определенные из угла наклона этих прямых, составляют $16,5 \pm 1,5$ и 90 ± 10 ккал/моль для высоких и низких температур соответственно.

Зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ для смесей, самовоспламенение которых изучалось в реакторе II, имеет аналогичный характер (рис. 2, б). Эффективная энергия активации самовоспламенения при высоких температурах практически та же, что и для реактора I ($17,0 \pm 1,5$ ккал/моль). Однако при низких температурах она составляет $36,5 \pm 1,5$ ккал/моль, что существенно отличается от значения, полученного в реакторе I.

Сопоставляя полученные энергии активации самовоспламенения этиленкислородных смесей при атмосферном давлении в обоих реакторах при различных значениях температур, можно сделать вывод, что при понижении температуры в процессе самовоспламенения богатых смесей все большую роль начинают играть реакции гибели активных центров на поверхности реакционной стенки, причем в случае стального реактора эта роль становится доминирующей.

На рис. 3 показана зависимость логарифмов индукционных периодов от обратной температуры самовоспламенения для пропиленкислородных смесей. Как и в случае этилена, эффективные энергии активации различны при высоких и низких температурах, хотя это различие не так значительно. Однако в случае пропилена низко- и высокотемпературная области разделены промежуточной зоной, так называемой об-

ластью отрицательного температурного коэффициента скорости. В этой зоне индукционный период самовоспламенения или не зависит от температуры, или увеличивается с ее ростом. Для реактора I эта зона наблюдается в интервале температур $370 \div 510^\circ\text{C}$, для реактора II — $350 \div 480^\circ\text{C}$. Эффективные энергии активации, определенные в реакторах I и II, близки между собой как при низких, так и при высоких температурах. При высоких температурах эффективная энергия активации процесса самовоспламенения пропилена составляет $18,8 \pm 1,5$ и $22,4 \pm 5$ ккал/моль, при низких температурах — $27,6 \pm 1,5$ и $30,2 \pm 2,5$ ккал/моль для реакторов I и II соответственно.

Следует заметить, что при значительном обеднении смеси в обоих реакторах область отрицательного температурного коэффициента исчезает. Так, в смеси с содержанием кислорода 88,4% в реакторе I зависимость логарифма индукционного периода от обратной температуры представляет собой прямую линию во всем интервале температур. В реакторе II хорошо можно проследить сужение области отрицательного коэффициента (смеси с 84,6 и 89,9% O_2) и ее исчезновение в смеси с 94% O_2 .

Известно [4], что окисление этилена при температуре выше 420°C сопровождается люминесценцией. Такое же явление имеет место и при самовоспламенении этиленкислородных смесей. В богатых смесях (6—12% O_2) при $400\text{—}420^\circ\text{C}$ появляется голубое свечение, которое при высоких температурах может перейти в желтое пламя. В смесях с содержанием этилена 2,5—4,0% при самовоспламенении появляется желтое пламя, которое в дальнейшем переходит в голубое. При самовоспламенении богатых и бедных пропиленкислородных смесей появляется голубое свечение, которое при повышении температуры переходит в желтое пламя.

Таким образом, впервые определены концентрационные пределы самовоспламенения этилен- и пропиленкислородных смесей при атмосферном давлении и температуры самовоспламенения во всем диапазоне концентраций. Определено влияние покрытия стенки реактора на предельную температуру самовоспламенения. Получена необычная W-образная форма кривой зависимости температуры самовоспламенения этиленкислородных смесей от их состава. Определена область действия отрицательного температурного коэффициента при самовоспламенении пропиленкислородных смесей.

*Поступила в редакцию
6/XII 1979*

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Зимаков, О. Н. Дымент. Окись этилена. М., Химия, 1967.
2. Н. М. Эмануэль, О. Н. Дымент, Э. А. Блюмберг. Ж. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1969, 14, 3, 248.
3. G. P. Kane, D. T. A. Townsend. Proc. Roy. Soc., 1937, A160, 174.
4. В. Йост. Взрывы и горение в газах. М., ИЛ, 1952.
5. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., Мир, 1968.
6. А. И. Розловский. Научные основы техники безопасности при работе с горючими газами и парами. М., Химия, 1972.
7. С. А. Янковский. — В сб.: Самовоспламенение газов и паров. Тр. ГИАП. М., 1966.
8. Г. П. Чурик, В. У. Шевчук и др. Газовая промышленность, 1973, 1, 42.