

13. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии/Под ред. О. Д. Курпленко.— Киев: наук. думка, 1974.
14. Мержанов А. Г., Китаин М. М., Гольдшлегер У. И. Термодинамический анализ взаимодействия окислов железа с метакислородной смесью // Докл. АН СССР.— 1977.— 237, № 2.— С. 391—394.

п. Черноголовка

*Поступила в редакцию 16/II 1990,
после доработки — 3/VII 1990*

УДК 541.124 + 542.943 : 547.214

*З. А. Мансуров, Д. У. Бодыков, В. Н. Ташуга,
С. С. Абиьгазинова*

ОБ ОКИСЛЕНИИ ГЕКСАНА В РЕЖИМЕ ОСЦИЛЛЯЦИЙ

Исследован осцилляционный режим холоднотемпературного окисления гексановоздушной смеси при атмосферном давлении. Обнаружены и изучены различные типы осцилляций. Определены взаимозависимости характеристик осцилляций: амплитуды, периода и пороговой максимальной температуры и экспериментальных условий (температуры второй секции, времени контакта и состава смеси).

Несмотря на многочисленные исследования осцилляционных процессов при окислении углеводородов [1—7], изучению колебательных явлений высших углеводородов посвящено незначительное число работ [5—7], хотя гексан, гептан входят в состав бензиновых фракций, используемых в ДВС. Согласно [1], «природу детонации в двигателе можно представить как многостадийное воспламенение с достаточно высокой интенсивностью холодных пламен».

В связи с этим представляет интерес изучить окисление гексана в режиме осцилляций, определить область существования и основные характеристики осцилляционных процессов. Проведение таких экспериментов удобно в двухсекционном отдельно обогреваемом реакторе, разработанном в [3]. Использовался двухсекционный цилиндрический пирексовый отдельно обогреваемый реактор ($l_1 = 36$ см, $l_2 = 13$ см, $d_1 = 5$ см, $d_2 = 5$ см) [8] при температуре в первой секции $T_1 = 450$ К, второй $T_2 = 470 \div 600$ К, времени контакта во второй секции $\tau_k = 5 \div 30$ с при атмосферном давлении.

Изучено окисление гексановоздушной смеси с соотношениями гексана и кислорода от 3:1 до 1:3. Реактор находился в вертикальном положении, смесь поступала снизу в первую секцию. Температуру измеряли тонкими хромель-алюмелевыми термопарами ($d = 50$ мкм), предварительно обработанными диэтиловым эфиром ортокремниевой кислоты с целью пассивации поверхности [9]. Колебания температуры записывали самописцем КСП-4 на многоканальном шлейфовом осциллографе Н-117.

Обнаружены и изучены различные типы осцилляций температуры. Визуальные наблюдения в темноте показывают, что воспламенение с образованием фронта пламени происходит в верхней части второй секции реактора. Фронт пламени характеризуется бледно-голубым свечением и скоростью, превышающей струевую скорость горючей смеси, в связи с чем пламя распространяется в сторону свежей смеси. По высоте реактора в силу конвективных течений имеется градиент температуры 15 К с максимумом вверху секции. Распространение пламени вниз по среде с более низкой температурой сопровождается рассеянием, в результате чего оно гаснет. Таким образом, осцилляции температуры есть следствие периодического распространения фронта пламени по горючей смеси [5].

Установлено существование режима затухающих и стабильных осцилляций температуры. В случае затухающих осцилляций описанный выше процесс распространения пламени повторяется несколько раз, по

Рис. 1. Области режимов низкотемпературного окисления при $T_1 = 450$ К.

1 — медленное окисление; 2 — стабильные осцилляции; 3 — затухающие осцилляции; 4 — стабилизированное холодное пламя.

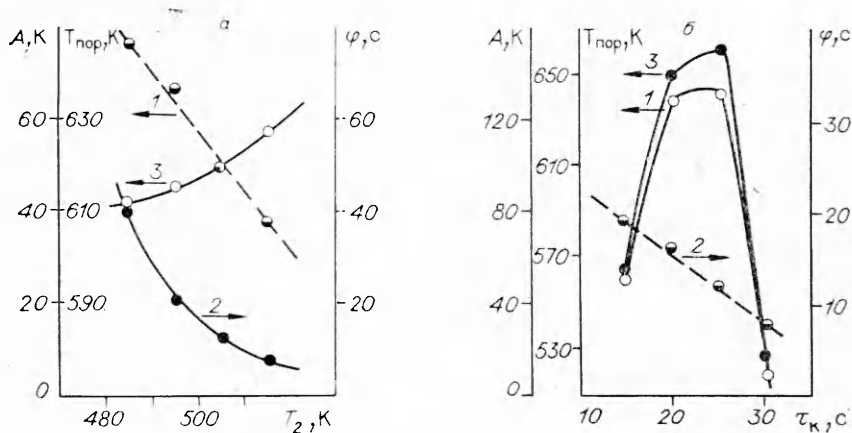
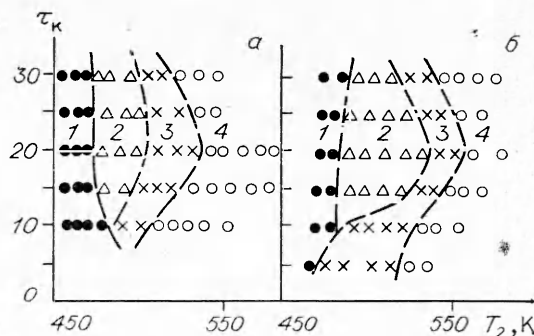


Рис. 2. Зависимость амплитуды A (1), периода φ (2) и пороговой температуры $T_{\text{пор}}$ (3) стабильных осцилляций от T_2 (а) и τ_k (б).

а — $\tau_k = 20$ с, $C_6H_{14} : O_2 = 1 : 1$, $T_1 = 450$ К; б — $\tau_k = 450$ К, $T_2 = 518$ К, $C_6H_{14} : O_2 = 1 : 3$.

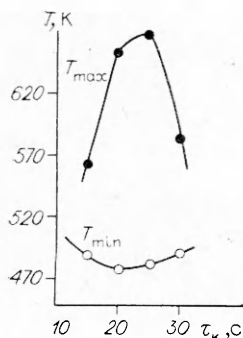


Рис. 3. Зависимость экстремальных температур осцилляций от τ_k при $T_1 = 450$ К, $T_2 = 518$ К, $C_6H_{14} : O_2 = 1 : 3$.

каждый раз с меньшей величиной температуры пламени, и в конечном итоге система переходит в устойчивое состояние — стабилизированное холодное пламя. Установлен также режим с неизменной амплитудой колебаний температуры.

Исследования окисления гаксана позволили установить, что с повышением температуры во всех случаях система от медленного окисления через осцилляции переходит к стабилизированному холодному пламени. Области существования различных режимов в координатах время контакта τ_k — температура второй секции реактора T_2 при $C_6H_{14} : O_2 = 1 : 1$ (а) и $1 : 3$ (б) приведены на рис. 1, из которого видно, что с уменьшением содержания гексана в исходной смеси расширяется диапазон температур, при котором наблюдаются стабильные осцилляции. Повышение T_2 приводит к уменьшению величины амплитуды и периода колебаний (рис. 2, а). Дальнейший рост T_2 приводит к затухающим осцилляциям. Изменение состава смеси существенно влияет на величину амплитуды колебаний: повышение концентрации кислорода в горючей

смеси приводит к росту величины амплитуды колебаний более чем в 2 раза. Если при $C_6H_{14}:O_2 = 1:1$ с повышением T_2 несколько растет пороговая температура, то при соотношении 1:3 (с обогащением кислородом) наблюдается значительное ее падение. Последнее, по-видимому, свидетельствует о переходе системы в область отрицательного коэффициента скорости реакции. Более детальный анализ возможен при наличии состава продуктов окисления.

На рис. 2, б приведены зависимости A , $T_{пор}$ и φ от времени контакта во второй секции реактора. Видно, что период осцилляции линейно уменьшается с увеличением τ_k и дальнейший рост τ_k приведет к исчезновению осцилляций. Но A и $T_{пор}$ проходят через максимум, и дальнейшее увеличение τ_k приведет к исчезновению амплитуды осцилляции, и пороговая температура будет равна температуре стабилизированного холодного пламени. При $C_6H_{14}:O_2 = 1:1$ амплитуда и пороговая температура осцилляции проходят через максимум также при $\tau_k = 25$ с.

На рис. 3 приведены максимальные и минимальные значения амплитуд колебаний температуры в зависимости от времени контакта. Видно, что изменения амплитуды происходят за счет уменьшения максимума колебаний по температуре, а нижняя температура меняется незначительно (в пределах 10 К).

При исследовании смесей пропана с кислородом в [3] установлено, что стабильные осцилляции появляются при соотношении $C_3H_8:O_2 = 1:1$ ($\tau_k = 7$ с) и $T = 565 \div 585$ К. По сравнению с окислением пропана при окислении гексановоздушных смесей стабильные осцилляции появляются при $\tau_k = 10$ с, $T = 500 \div 520$ К. Ход кривых зависимостей A , φ и $T_{пор}$ от T_2 при окислении пропанокислородных и гексановоздушных смесей в 2 раза больше.

Таким образом, при изучении холодного пламенного окисления гексана определены области различных типов осцилляций и взаимозависимости характеристик осцилляций и экспериментальных условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— 88 с.
2. Гриффите Дж. Термокинетические колебания при гомогенном газофазном окислении // Колебания и бегущие волны в химических системах/Под ред. Р. Филда, М. Бургера.— М.: Мир, 1988.— 569—607 с.
3. Бернатосян С. Г., Мантян А. А. Закономерности возникновения осцилляции при газофазном окислении углеводородов // ФГВ.— 1987.— 23, № 2.— С. 80.
4. Carpio V., Insola A., Lignola P. G. Isobutane cool flames in a CSTR: the behaviour dependence on temperature and residence time // Combust. Flame.— 1981.— 43, № 1.— Р. 23.
5. Мансуров З. А., Матафонов А. А., Пестерев В. П. Осцилляции в холодных пламенах бутана // Хим. физика.— 1988.— 7, № 8.— С. 1152.
6. Степанский Я. Ю., Евмененко Н. П., Яблонский Г. С. и др. Исследование процесса холодного пламенного горения модельной смеси *n*-гептан — изооктан // ЖФХ.— 1981.— 55, № 12.— С. 3011.
7. Lignola P. G., Reverchon E., Riro R. Dynamics of combustion processes of *n*-heptane *i*-octane and their mixtures and knocking // 20th Symp. (Int.) on Combustion, 1984.— Р. 123.
8. Бодыков Д. У., Матафонов А. А., Мансуров З. А. Тепловые характеристики холодных пламен гексана.— Деп. в ВИНТИ, № 7,7В5—В, 1985.
9. Азатян В. В., Шавард А. А., Гуссак Б. Л. и др. Изменение эффективности гетерогенной рекомбинации в результате реакций рекомбинирующих частиц // Докл. АН СССР.— 1975.— 224, № 4.— С. 841.

г. Алма-Ата

Поступила в редакцию 18/XII 1989,
после доработки — II/IX 1990