

теплоемкости конденсированной и газовой фазы; E — энергия активации газофазной реакции; T_r — температура пламени. Для конденсированных систем с фиксированной температурой продуктов величина $k = 1 - \beta$ характеризует зависимость скорости твердофазной реакции от глубины превращения. Глубокое различие в физическом содержании параметров не позволяет отождествлять условия устойчивости в обоих случаях.

Автор благодарит Я. Б. Зельдовича и А. Г. Мержанова за обсуждение работы.

Поступила в редакцию 5/V 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов. Comb. Flame, 1969, 13, 2, 143.
2. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11, 498.
3. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 129, 1, 153.
4. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1967, 173, 6, 1382.
5. А. Г. Мержанов. Усп. химии, 1976, 45, 5, 327.
6. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
7. А. П. Алдушин. ПМТФ, 1974, 3, 96.
8. Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович. ПММ, 1957, 21, 6, 42.
9. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1, 19.
10. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14, 6, 240.
11. Я. Б. Зельдович, О. И. Лейпунский, В. Б. Либрович. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975.

УДК 621.43.019.7 : 546.26

ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ ПРИ ГОРЕНИИ ГОМОГЕННЫХ ГЕКСАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 1,5 МПа

Ф. Г. Бакиров, Н. Х. Баширов, В. М. Захаров,
И. З. Полещук, В. Н. Кружков, Э. Г. Шайхутдинов
(Уфа)

Исследованию сажеобразования при горении различных углеводородных топлив посвящено значительное число работ, наиболее полный обзор которых выполнен в работе [1]. Тем не менее ряд аспектов рассматриваемой проблемы изучен недостаточно, в частности количественные характеристики сажеобразования при высоких давлениях.

Сильное влияние давления на интенсивность сажеобразования в пламенах углеводородных топлив отмечалось многими авторами [2, 3]. Однако эти результаты получены в основном на диффузионных горелках или в различного типа камерах сгорания с непосредственным впрыском жидкого топлива. В этих условиях давление проявляется через ряд взаимосвязанных факторов, таких как характеристики распыления жидкого топлива, интенсивность процессов смешения и диффузии компонентов, от которых в конечном итоге зависит образование дисперсного углерода в пламенах. В таких условиях трудно выделить в явной форме воздействие давления на кинетику и механизм сажеобразования.

Образование сажи в пламенах гомогенных, предварительно смешанных с воздухом восьми «чистых» углеводородных топлив исследовалось в [4]. Но использование малоразмерных горелок диаметром 5 и 7,5 мм ограничивает применимость полученных результатов, так как для подобных горелок характерны большие теплотери из реакционной зоны. В данной работе рассматриваются результаты изучения сажеобразования при горении гомогенных гексано-воздушных смесей в условиях, близких к адиабатным.

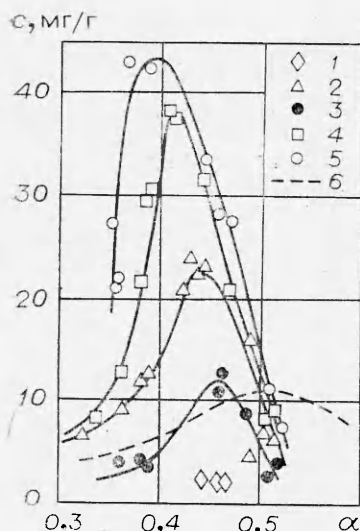


Рис. 1. Зависимость выхода сажи при горении гомогенной гексано-воздушной смеси от коэффициента избытка воздуха и давления в реакционной зоне.

p , МПа: 1 — 0,42, 2 — 10,6, 3 — 0,66, 4 — 12,5, 5 — 1,50; 6 — данные работы [4] высокоскоростной горелки при $p=1,5$ МПа.

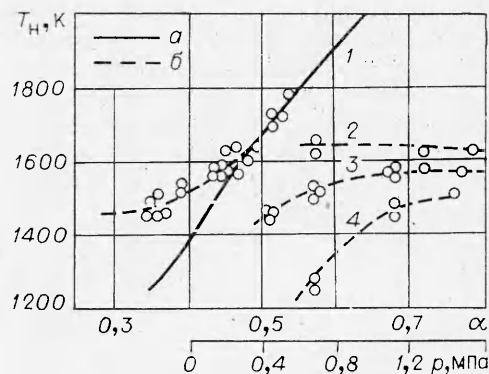


Рис. 2. Зависимость неравновесной температуры в реакционной трубе от коэффициента избытка воздуха при $p=1,5$ МПа (а) и от давления (б); $L=0,1$ м.

1 — равновесная температура [4]; 2 — $\alpha=0,52$; 3 — $\alpha=0,45$; 4 — $\alpha=0,39$.

духа $\alpha > 0,3$ и давлениях до 0,5 МПа. С ростом давления в реакционной камере границы устойчивого горения богатой гомогенной смеси расширялись и при $p > 1,0$ МПа достигали $\alpha = 0,28$. В более богатых смесях наблюдалось возникновение низкочастотных колебаний давления, а затем срыва пламени. Гомогенная топливно-воздушная смесь подавалась при начальной температуре 423 К в неохлаждаемые водой реакционные трубы с внутренним диаметром 0,038 и длиной 0,1 м. Газообразные продукты сгорания и сажа отбирались с помощью специальных пробоотборников на срезе реакционной трубы и подвергались количественному анализу. Температура продуктов сгорания измерялась платинородий-платиновой и вольфрам-ренийевой термopарами. Время пребывания смеси в реакционной трубе, рассчитанное по известным значениям скорости газа и расстояния от стабилизирующей решетки до контрольной точки, поддерживалось постоянным и составляло $\tau = (5 \div 6) \cdot 10^{-3}$ с.

Влияние состава смеси и давления в реакционной камере на выход сажи из гомогенных гексано-воздушных пламен показано на рис. 1. Тепловые потери через неохлаждаемую стенку реакционной трубы, как показали расчеты, не превышали 1,0—1,5%, и в дальнейшем она условно полагалась адиабатной. Концентрация сажи в продуктах сгорания выражена отношением количества углерода к количеству введенного топлива, что позволяет оценивать, какая часть топлива превращается в сажу.

Сажевые частицы в продуктах сгорания регистрировались при составах смеси, соответствующих $\alpha < 0,55$, для всего исследованного диапазона изменения давления. Между тем, по данным термодинамических расчетов, в продуктах равновесного состава дисперсный углерод должен образовываться только при $\alpha \leq 0,33$. Установленный «порог» сажеобразования ($\alpha = 0,55$) характерен для адиабатных условий горения. Как показано в [5], теплоотвод из зоны горения смещает «порог» сажеобразования в сторону более бедных смесей.

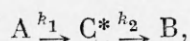
Рост давления ведет к весьма существенному повышению интенсивности сажеобразования при горении богатых гомогенных смесей, но ха-

рактер зависимости $c = f(\alpha)$ при этом остается неизменным. Следовательно, обнаруженное рядом исследователей влияние давления на выход сажи в диффузионных горелках и камерах сгорания связано в первую очередь с механизмом самого процесса сажеобразования при горении богатых смесей, а не обусловлено только соответствующими изменениями в условиях распыления и испарения капель топлива, смешения его с воздухом. Максимальному уровню сажеобразования соответствует $\alpha = 0,35 \div 0,45$. В камере сгорания локальные зоны с подобными составами смесей могут оказывать решающее влияние на выброс сажи в окружающую среду с выхлопными газами, а исключение возможности появления подобных зон позволит снизить как интенсивность сажеобразования, так и влияние на нее давления.

Результаты температурных измерений представлены на рис. 2. Сопоставление с равновесной температурой продуктов сгорания T_p свидетельствует о том, что при $\alpha < 0,5$ измеренная в экспериментах температура газа T_n заметно превышает равновесную. Именно в этой области по составу смеси и происходит интенсивное сажевыделение при горении гомогенной гексано-воздушной смеси. Другой характерный результат — зависимость температуры газа от давления при неизменном составе топливно-воздушной смеси, наиболее выраженная на режимах с максимальным сажеобразованием. Таким образом, обнаруживается сложное взаимовлияние температуры, давления и концентрации сажи в продуктах сгорания. Это в известной мере объясняет сложность исследования процесса сажеобразования в принципе и противоречивость ряда опубликованных в литературе результатов.

Отклонение действительной температуры продуктов сгорания от равновесной свидетельствовало и о различии в соответствующих составах газа. Для выявления этого проведен отбор и анализ газообразных продуктов сгорания при $\alpha = 0,41$ и $p = 1,5$ МПа (см. таблицу), а также рассчитан равновесный состав продуктов сгорания по методике работы [6]. Результаты газового анализа показали, что в реальных продуктах сгорания содержится больше CO_2 и H_2O и меньше CO и H_2 по сравнению с равновесным составом.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что механизм сажеобразования необходимо рассматривать с позиций химической кинетики неравновесных термодинамических процессов, а дисперсный углерод, образующийся при горении богатых углеводородно-воздушных смесей, представляет собой неравновесный промежуточный продукт реакций, которые схематически можно выразить в виде



где A — исходный углеводород; C^* — промежуточные продукты сгорания, содержащие сажу; B — равновесные продукты химических превращений; k_1 и k_2 — константы скоростей реакций.

Необходимо подчеркнуть, что в действительности протекает большое число цепных разветвленных реакций, определяющих в совокупности окисление и термическое разложение части топлива, однако скорости их протекания исследованы недостаточно полно и использование этой упрощенной схемы реакций вполне оправдано. Первая стадия процесса, по современным представлениям [7], включает в себя цепной разветвленный механизм образования радикалов-зародышей и рост частиц за счет химических реакций разложения углеводородов с низкой молекулярной массой на их поверхности. Эта модель сажеобразования подтверждена много-

Компоненты	Массовые доли компонентов смеси	
	неравновесный состав	равновесный состав
N	0,661	0,661
CO_2	0,049	0,030
CO	0,097	0,250
H_2O	0,124	0,041
H_2	0,002	0,018
C	0,004	—
C_nH_m	0,063	—

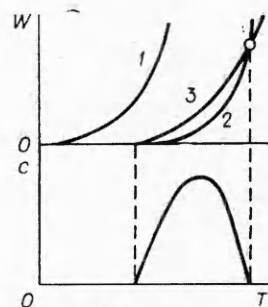


Рис. 3. Скорости протекания процессов в реакционной зоне.

1 — окисление топлива; 2 — газификация; 3 — сажеобразование.

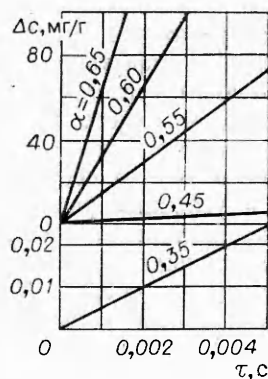


Рис. 4. Зависимость степени газификации сажи от времени пребывания и коэффициента избытка воздуха; $p = 1,0$ МПа.

численными экспериментами и находится в хорошем соответствии с результатами настоящих исследований.

Сажевые частицы, а также радикалы и зародыши, из которых они образуются, подвергаются окислению и взаимодействуют с двуокисью углерода и водяным паром согласно эндотермических реакций $C + CO_2 + 2CO$, $C + H_2O$, $CO + H_2$, что при адиабатических условиях и значительных временах пребывания приведет систему к термодинамическому равновесию. Эти реакции соответствуют второй стадии процесса.

Выделение углерода из пламени как промежуточного неравновесного продукта возможно в условиях, когда первая стадия развития процесса существенно опережает вторую (рис. 3). Незавершенность второй стадии помимо этого должна приводить к превышению действительной температуры газа над равновесной, избытку CO_2 , H_2O и «дефициту» CO , H_2 в продуктах сгорания, что теоретически предсказано в [8] и полностью подтверждается приведенными выше результатами экспериментов. В более широком понимании относительная устойчивость сажи может быть обусловлена тем, что из числа процессов — химические реакции $C + CO_2$ и $C + H_2O$, диффузионный перенос CO и H_2 к поверхности сажевой частицы, диффузионный перенос CO и H_2 от поверхности, теплоперенос к поверхности частицы — хотя бы один существенно тормозит газификацию углерода.

Таким образом, выход сажи при горении богатых гомогенных смесей определяется в основном конкурирующими реакциями — сажеобразованием и газификации. Под термином «газификация», применяемым обычно к реакциям взаимодействия дисперсного углерода с водяным паром и двуокисью углерода, в дальнейшем будет пониматься реакция $C + CO_2$ и $C + H_2O$ как с сажей, так и с углеродным паром и радикал-зародышами, не имеющими физической поверхности. Кратко поясним с этих позиций результаты экспериментов.

Для богатых топливно-воздушных смесей увеличение коэффициента избытка воздуха α эквивалентно увеличению температуры пламени. При $\alpha > 0,55$, что соответствовало «порогу» сажеобразования при адиабатических условиях, температура превышает 1800 K и скорость реакций газификации достаточно велика, чтобы исключить выход сажи из пламени (см. рис. 3). Для оценки скорости газификации дисперсного углерода в продуктах сгорания гексано-воздушных смесей различного состава использованы данные по кинетике реакций, заимствованные из работ [9, 10]: $W_{CO_2} = 1,15 \cdot 10^5 c_{CO_2} \cdot e^{-75000/RT}$, $W_{H_2O} = 1,6 \cdot 10^4 c_{H_2O} \cdot e^{-43000/RT}$.

На рис. 4 представлены результаты проведенных расчетов. Для указанных выше значений времени пребывания реакции газификации начинают играть существенную роль, начиная с $\alpha = 0,5$ и при $\alpha = 0,55$ величина $\Delta c = 73$ мг/г превышает максимальные значения интенсивности сажевыделения (см. рис. 1).

Обогащение смеси приводит к изменению следующих факторов: увеличивается доля топлива, подвергающегося термическому пиролизу; уменьшаются концентрации CO_2 и H_2O в продуктах сгорания; изменяется соотношение между скоростями реакций сажеобразования и газификации (см. рис. 3). Все эти факторы способствуют увеличению выхода дисперсного углерода, что и подтверждается экспериментами. Резкое снижение интенсивности сажеобразования при дальнейшем обогащении смеси и появление максимума кривой $c = f(\alpha)$ связано с уменьшением тепловыделения и недостатком тепла для термического пиролиза неокисленной части топлива. При проведении экспериментов в этой области составов смеси наблюдалось присутствие в продуктах сгорания несгоревших углеводородов и высокомолекулярных соединений.

При горении гомогенных гексано-воздушных смесей, как показали эксперименты (см. рис. 1), повышение давления от 0,4 до 1,5 МПа привело к резкому увеличению сажевыделения из пламени. Это можно объяснить следующими факторами:

а) с повышением давления равновесие реакций $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ и $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$, согласно принципу Ле Шателье, смещается в сторону исходных продуктов и, следовательно, замедляется скорость реакций газификации;

б) с ростом давления увеличивается объемная концентрация компонентов и скорость химических реакций;

в) влияние давления косвенно отражается через температуру в зоне горения, которая увеличивается с ростом давления (см. рис. 2).

Теплоотвод из зоны горения снижает температуру пламени при сохранении остальных параметров (α , p) неизменными. Эксперименты, проведенные с применением охлаждаемых водой реакционных труб, показали [5], что в этом случае интенсивность сажеобразования уменьшается, а «порог» сажеобразования смещается в сторону больших значений α . Аналогичный результат дает сопоставление с данными работы [4]: интенсивность сажевыделения из пламени на высокоскоростной горелке диаметром 5 мм с турбулентным режимом горения примерно в 4 раза ниже, чем в адиабатных условиях горения (см. рис. 1), в то же время «порог» сажеобразования существенно сдвинут в область более бедных по составу топливно-воздушных смесей. Таким образом, проведенные исследования, с одной стороны, показали, что «порог» сажеобразования не является какой-то стабильной характеристикой углеводородного топлива и зависит от температурных условий в зоне горения. С другой стороны, они позволяют сделать вывод о том, что теплоотвод из реакционной зоны снижает интенсивность образования дисперсного углерода, а полученные на малогабаритных горелках результаты [4] отвечают условиям сажеобразования с существенным теплоотводом из зоны горения, что ограничивает их область применения.

Проведенные эксперименты и их физическое объяснение позволяют, кроме того, предсказать следующую закономерность: дополнительная теплопередача в зону горения «богатых» гомогенных смесей с $\alpha \approx 0,35$ (левая ветвь кривых на рис. 1) должна увеличивать интенсивность сажеобразования, так как при этом возникают условия для более глубокого термического пиролиза неокисленной части топлива. Подобное явление может иметь место при горении неоднородных по составу смесей, когда возникает теплоперенос из одних зон пламени в другие.

Поступила в редакцию 7/IV 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Теснер. ФГВ, 1979, 15, 2.
2. R. Shalla, F. H. Clark, J. McDonald. Nasa Report, 1954, 1186.
3. К. Н. Ерастов, Ю. Н. Петрушов. Технический отчет ЦИАМ. № 118, М., 1960.
4. J. J. Macfarlan, F. H. Holderness, F. S. Witcher. Comb. Flame, 1964, 8, 3.
5. Ф. Г. Бакиров, И. З. Полещук и др. ФГВ, 1982, 18, 1.
6. В. Е. Алемасов и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1971.
7. П. А. Теснер. Добыча, транспорт и переработка природных газов. Тр. ВНИИГАЗ, вып. V, 1954.
8. П. А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972.
9. А. М. Цыбулевский, П. А. Теснер. ФГВ, 1966, 2, 2.
10. Т. В. Виленский, Д. М. Хзмалян. Динамика горения пылевидного топлива. М.: Энергия, 1977.

УДК 551.573

О ГОРЕНИИ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ПОЛЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В. И. Букатый, Е. П. Жданов, А. М. Шайдук

(Барнаул)

При распространении мощного электромагнитного излучения в аэрозольной среде наблюдается ряд эффектов, один из которых — горение аэрозольных частиц. Процесс существенно отличается от горения в топках наличием дополнительного источника тепла за счет радиационного нагрева и существованием больших градиентов температуры в области вблизи частицы. В работе [1] рассчитана скорость горения сферических угольных частиц в предположении, что коэффициенты теплопроводности λ и диффузии D зависят от температур

$$\lambda = \lambda_0(T/T_0)^{1/2}, D = D_0(T/T_0)^{3/2}, \quad (1)$$

где T_0 — температура среды на бесконечности. Однако при высоких температурах (порядка 3000 К), характерных для процессов горения частиц в мощных электромагнитных полях, указанная закономерность становится неверной. Например, по данным [2], коэффициент теплопроводности в 8 раз больше значения, вычисленного по формуле (1). Поэтому представляет интерес рассчитать скорость горения частицы с учетом реальной зависимости коэффициентов переноса от температуры и провести анализ процессов горения при достаточно высоких температурах.

Рассмотрим сферическую частицу радиуса a , взвешенную в воздухе в поле электромагнитного излучения. За счет радиационного нагрева частица воспламеняется. Характерная неоднородность температуры частицы $\Delta T \sim T(\lambda_v/\lambda_c) \lesssim 50$ К для широкого интервала температур, где λ_v и λ_c — коэффициенты теплопроводности воздуха и углерода соответственно. Кроме того, как показано в [1], скорость движения частицы радиуса $a \sim 10^{-5}$ м за счет сил светового давления невелика вплоть до интенсивностей электромагнитного излучения $I = 2 \cdot 10^8$ Вт/м². Эти два обстоятельства позволяют считать процесс горения сферически симметричным, несмотря на асимметрию задачи, связанную с радиационным нагревом. Характерное время установления температурных полей $\tau \approx \rho c a^2/\lambda$, где ρ — плотность воздуха, c — теплоемкость. При $a \sim 10^{-5}$ м $\tau \sim 10^{-5}$ с. Время установления полей концентраций $\sim a^2/D$ также оказывается малым. Поскольку характерное время изменения радиуса горящей частицы суще-