

Подводя итог настоящих и проведенных ранее экспериментов, можно прийти к заключению, что по мере увеличения интенсивности турбулентности концентрация активных центров в турбулентном углеводородно-воздушном пламени падает, что выражается в уменьшении выхода окиси азота и росте концентрации CO , C_2H_4 , C_2H_2 и H_2 . Отметим, что C_2H_4 и особенно C_2H_2 являются весьма вероятными промежуточными продуктами в процессе выделения сажи и образования таких вредных продуктов, как полициклические ароматические углеводороды. По-видимому, поэтому добавки водорода находят применение для их снижения.

В заключение можно сделать следующее практическое замечание. Известно, что рост интенсивности турбулентности бывает полезен для увеличения скорости пламени. Целесообразно, однако, повышать турбулентность только до такого предела, чтобы она обеспечивала необходимое увеличение скорости распространения пламени, но не повышала бы заметным образом образование непредельных углеводородов.

Поступила в редакцию 6/VII 1984,
после доработки — 17/X 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. Lorusso, E. W. Kaiser, G. A. Lavoie. Comb. Sci. Techn., 1983, 33, 75.
2. В. Я. Басевич, В. П. Володин, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1980, 16, 4, 7.
3. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, А. Шахбазян. Хим. физ., 1985, 4, 1.
4. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. Ю. Пашков. Хим. физ., 1982, 1, 11, 15.
5. П. М. Канило. Токсичность ГТД и перспективы применения водорода. Киев: Наукова думка, 1982.
6. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, 8, 1728.

ГОРЕНИЕ ГАЗА В СОСУДЕ С ВЫСОКОПОРИСТОЙ ИНЕРТНОЙ СРЕДОЙ

В. С. Бабкин, В. А. Бунев, А. А. Коржавин, А. С. Клименко,
В. И. Зубков, В. М. Григорьев
(Новосибирск, Москва)

В работах [1, 2] показано, что горение газовой смеси, заполняющей пористую среду, обладает специфическими особенностями. Одна из них — квазистационарность распространения волны горения: фронт не ускоряется и не замедляется как при постоянном давлении и отсутствии движения газа перед фронтом пламени, так и в закрытом сосуде, при движении свежей смеси. Скорость пламени может в 40—50 раз превышать нормальную скорость при тех же условиях. Несмотря на это, процесс, имеющий турбулентный характер, протекает в режиме, когда выполняется условие $t_r \gg t_{\text{охл}}$, где t_r , $t_{\text{охл}}$ — времена процесса и охлаждения продуктов горения. Вследствие интенсивного межфазного теплообмена и конденсации паров воды в замкнутой системе понижается давление, что вызывает встречный фильтрационный поток свежего газа, который, в свою очередь, оказывает влияние на горение во фронте пламени.

Во взаимодействии тепловых, кинетических и газодинамических факторов важное значение должны иметь структура пористой среды и ее теплофизические свойства. Этот вопрос пока не освещен в литературе, и не ясно, в какой степени закономерности распространения пламени, полученные в [1, 2], являются общими для различных пористых сред. В связи с этим в данной работе исследовались основные свойства процесса горения газа в пористой среде, существенно отличающейся по своим характеристикам (пористость и теплоемкость) от среды, образованной засыпками шариками диаметром 3,2 и 6 мм [1, 2].

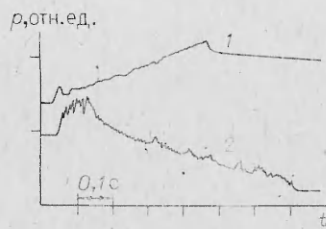


Рис. 1. Осциллограмма процесса распространения пламени в трубе.

1 — стехиометрическая смесь пропан — воздух, $p_0 = 0,132$ МПа, ППУ; 2 — стехиометрическая смесь метан — воздух, $p_0 = 0,5$ МПа, металлические шары диаметром 6 мм.

Исследование процесса распространения пламени проводили на установке, основным элементом которой является труба с внутренним сечением 48×48 мм и длиной 2 м. В качестве пористой среды использовали терморетикулированный пенополиуретан (ППУ) с основными характеристиками: диаметр ячейки 3,8—4,0 мм, входной диаметр ячейки 2,02—2,20 мм, диаметр тяжа 0,2—0,21 мм, пористость $\varepsilon = 0,97 \div 0,98$. Опыты проводили с предварительно приготовленными стехиометрическими смесями метан — воздух, пропан — кислород — азот. Точность приготовления смеси составляла $\pm 0,1\%$, диапазон начальных давлений — 0,07—0,4 МПа. Смесь поджигали единичной искрой в свободной от ППУ верхней части трубы длиной 1—3 см. Труба располагалась вертикально. В некоторых экспериментах к верхней части трубы присоединяли ресивер емкостью 800 л. В этом случае процесс горения проходил при постоянном давлении, причем перед фронтом пламени отсутствовало движение газа, поскольку ресивер присоединяли со стороны продуктов горения.

На рис. 1, 1 приведена типичная осциллограмма процесса распространения пламени в трубе, заполненной ППУ. Резкое увеличение давления p на начальном участке записи обусловлено быстрым формированием зоны горения, которая занимает некоторый объем со средней температурой газа, превышающей температуру свежей смеси. Эффект характерен и для горения смеси в шариковых засынках [1, 2] (см. рис. 1, 2). После формирования волны горения и начального прироста на величину Δp давление в закрытой трубе растет практически линейно. Это повышение всегда сопровождается горением газовой смеси в ППУ. Ступенька в конце записи есть результат исчезновения зоны горения после подхода ее передней границы к торцу трубы. На фоне общего повышения p наблюдаются колебания с частотами порядка 20—300 Гц и амплитудой до 0,01 МПа, свойственные процессу горения газа в условиях пористой среды в широком диапазоне начальных условий. Колебания, записанные датчиками, расположенными на некотором расстоянии друг от друга, сдвинуты по времени. Скорость распространения пульсаций, определенная по этому сдвигу, оказалась равной 200 м/с, что хорошо согласуется с данными работы [3]. Поскольку сам процесс горения идет с существенно меньшими скоростями, то давление по всему сосуду успевает выравниваться.

Для ППУ сохраняется особенность горения газа, описанная в [1, 2], — квазистационарность распространения пламени, т. е. постоянство скорости движения волны горения относительно пористой среды. Квазистационарность наблюдается как в закрытых трубах, где имеется движение газа перед фронтом, так и в трубах с ресивером, подсоединенным со стороны продуктов горения, где движение свежего газа перед фронтом отсутствует (рис. 2). Во всех проведенных опытах не было случая, чтобы пламя заметно ускорилось или замедлилось на базе 2 м.

Данные о влиянии начального давления на скорость квазистационарного распространения пламени в ППУ приведены на рис. 3. В закрытой трубе скорость выше как за счет переноса пламени спутным потоком газа, вызванным повышением давления в системе, так и за счет роста скорости горения при увеличении p . Из рис. 3, б видно, что, несмотря на близость нормальных скоростей горения рассматриваемых смесей [4, 5], скорости в условиях пористой среды S существенно отличаются. Во всех случаях с ростом p увеличивается и S .

Рис. 2. Зависимость координаты фронта пламени r от времени. Стехиометрическая смесь пропан — воздух, $p_0 = 0,12$ МПа.

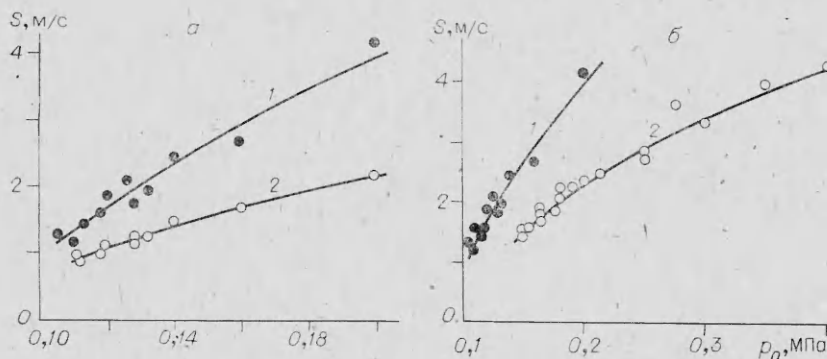
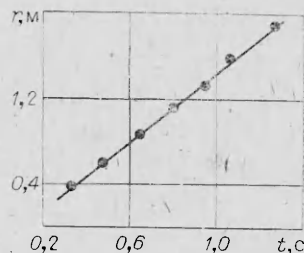


Рис. 3. Зависимость видимой скорости распространения пламени S от p_0 . а) стехиометрическая смесь пропан — воздух: 1 — закрытая труба, 2 — труба с ресивером; б) стехиометрические смеси пропан — воздух (1) и метан — воздух (2).

В [2] показано, что протяженность зоны горения можно оценить по S и времени характерного спада давления на заключительной стадии процесса (см. рис. 1). Оценки, выполненные таким образом, показали, что зона горения в ППУ при $p_0 = 0,1 \div 0,4$ МПа для стехиометрических смесей метан — воздух, пропан — воздух имеет размер 3—5 см, т. е. такого же порядка, как и в шариковых засыпках. Таким образом, в области исследованных параметров горение протекает в режиме $t_r \gg t_{охл}$.

Рост давления в замкнутом сосуде создает принципиально иную картину движения газа в ППУ. В шариковых засыпках свежий газ фильтруется навстречу волне горения, продукты сгорания — вслед за волной. В ППУ волна и свежий газ перемещаются в одном направлении, а продукты горения — в противоположном. Это различие обусловлено межфазным тепловым взаимодействием и различной величиной объемной теплоемкости систем.

Интенсивный теплообмен между газом и пористой средой позволяет предположить, что сжатие свежего газа и продуктов горения имеет изотермический характер за счет относительно большой теплоемкости ППУ. В рамках этого предположения можно показать, что скорость движения свежей смеси в произвольном сечении в области перед зоной горения

$$w = \frac{a - r}{p} \cdot \frac{dp}{dt}, \quad (1)$$

где a — длина трубы; r — расстояние от точки зажигания до этого сечения. Из опытов видно, что скорость нарастания давления по мере сгорания смеси постоянна, поэтому равенство (1) можно переписать в виде

$$w = \frac{a - r}{p} \cdot \frac{p_e - p_0}{t_r}, \quad (2)$$

где $p_e - p_0$ — прирост давления.

Из (2) следует, что скорость движения свежего газа имеет пространственно-временное распределение. При фиксированном времени (и соответственно давлении) w увеличивается от торца трубы к фронту пламени, w_{\max} соответствует $r = 0$. Из (2) следует $w_{\max} = a(p_e - p_0) / p_0 t_r$. Для

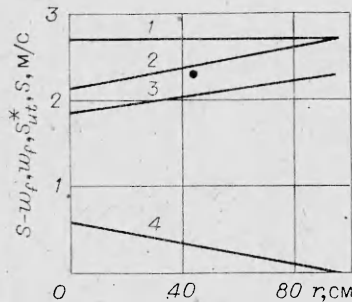


Рис. 4. Зависимость S (1), $S-w_f$ (2), $S_{u,t}^*$ (3), w_f (4) от r . Стехиометрическая смесь пропан — воздух, $p_0 = 0,16$ МПа.

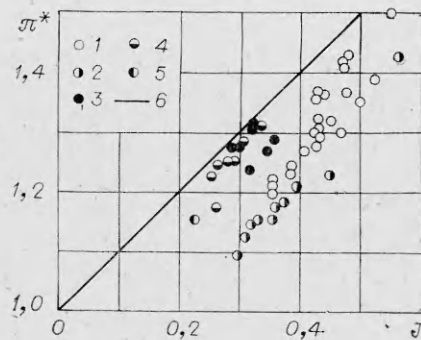


Рис. 5. Зависимость π_e^* от параметра J . Стехиометрические смеси метан — воздух (1), пропан — воздух (2) — пропан — $(0,22 \text{ O}_2 + 0,78 \text{ N}_2)$ (3), пропан — $(0,23 \text{ O}_2 + \text{N}_2)$ (4), пропан — $(0,24 \text{ O}_2 + \text{N}_2)$ (5); 6 — при $\eta = 1$, c_s по [6].

стехиометрических смесей метан — воздух величина $(p_e/p_0) - 1$ и, следовательно, скорость переноса фронта потоком газа в начальной стадии растут от 0,2 вблизи предела распространения пламени по давлению до 0,8 при $p_0 = 0,4$ МПа. По мере сгорания смеси скорость движения газа перед фронтом падает и становится равной нулю в конце процесса. Несмотря на это, S в ППУ в замкнутом сосуде практически постоянна. Это, возможно, связано с тем, что понижение w на фронте пламени w_f компенсируется ростом скорости $S_{u,t}$ с увеличением p . Здесь под $S_{u,t}$ понимается «нормальная скорость» распространения пламени в условиях пористой среды, т. е. скорость движения волны горения относительно свежего газа.

Необходимо отметить, что вопрос о влиянии скорости движения свежего газа на $S_{u,t}$ в условиях пористой среды имеет принципиальное значение. Через движение свежего газа реализуется существенное газодинамическое влияние среды на горение. Чем больше w_f , тем больше степень турбулизации свежей смеси и соответственно $S_{u,t}$. Влияние потока свежей смеси на $S_{u,t}$ оценивалось из сравнения величины нормальной скорости $S_{u,t}^*$ в отсутствие потока с $S_{u,t}$ при наличии потока. Значение $S_{u,t}^*$ определялось в опытах с ресивером, присоединенным со стороны продуктов горения, когда $p = p_0$, $w_f = 0$, $S_{u,t}^* = S$ (см. рис. 3, а). $S_{u,t}$ определялось из условия на фронте пламени $S_{u,t} = S - w_f$, где S известна из опыта (см. рис. 3, 1), а w_f рассчитывалось по формуле (2).

На рис. 4 приведены зависимости $w_f(r)$, $S(r)$, $S_{u,t}^*(r)$ и $S - w_f$. Видно, что $S_{u,t}$ больше $S_{u,t}^*$ на 10—15%. Следовательно, роль потока газа не сводится только к переносу зоны горения в пористой среде. Среда турбулизует поток, и благодаря этому скорость горения увеличивается. Таким образом, скорость горения в пористой среде является функцией не только текущих значений давления и температуры, но и газодинамического состояния свежего газа перед фронтом, зависящего от свойств пористой среды и кинетических свойств горючего газа.

Существенно новый элемент динамики горения газа в ППУ — рост давления в процессе горения. Этот эффект объясняется следующим образом. Поскольку поверхность пористой среды значительно больше поверхности сосуда, пренебрежем теплообменом между системой газ — пористая среда и стенкой сосуда. Считаем, что температуры продуктов горения и среды равны в каждом элементарном объеме и одинаковы по всему сосуду. Теплоемкости газа и среды постоянны. Известно, что в пористой среде смесь может реагировать частично [1, 2]. Из условия сохранения энергии в сосуде следует

$$Q\rho_g\varepsilon V\eta = c_s\rho_s(1-\varepsilon)V(T_e - T_0) + c_g\rho_g\varepsilon V(T_e - T_0). \quad (3)$$

Здесь η — степень выгорания; Q — удельный изохорный тепловой эффект; $\rho_g\varepsilon V$ — масса газа в сосуде; V — объем сосуда; T_0, T_e — начальная и конечная температуры системы; c_s, c_g — удельные теплоемкости пористой среды и газа; $\rho_s(1-\varepsilon)$ — объемная плотность ППУ; ε — пористость. Поскольку $p_e/p_0 = v_e T_e / v_0 T_0 = \pi_e$, из (3) следует, что

$$\pi_e = v(1 + J\eta), \quad (4)$$

где $v = v_e/v_0$ — изменение числа молей после сгорания;

$$J = \frac{Q\rho_g\varepsilon}{c_s\rho_s(1-\varepsilon)T_0 + c_g\rho_g\varepsilon T_0}. \quad (5)$$

Параметр J имеет ясный физический смысл — это отношение количества энергии, выделившейся при полном сгорании смеси в сосуде, к начальной внутренней энергии системы, включающей газ и пористую среду в объеме сосуда. В средах с $\varepsilon < 0,99$ и при $p = 0,1$ МПа и ниже $J = Q\rho_g\varepsilon / c_s\rho_s(1-\varepsilon)T_0$. Из (4) и (5) видно, что для конкретной смеси конечное давление должно увеличиваться с ростом p_0 .

На рис. 5 приведены зависимость величины $\pi_e^* = \pi_e/v$ от параметра J при $\eta = 1$ и результаты опытов с метановыми и пропановыми смесями, полученные при вариациях p_0 . Видно, что для каждой смеси наблюдается тенденция роста π_e^* с ростом p_0 (т. е. J). Но все экспериментальные точки легли ниже теоретической зависимости (4). Это объясняется наличием существенного (до 30—80%) недогорания свежей смеси. Естественно ожидать, что полнота выгорания (и степень соответствия эксперимента теоретическим результатам) должна расти по мере удаления от предела (по мере повышения давления) и увеличения скорости горения, достигаемого в опытах повышением содержания кислорода в смесях. Из рис. 5 видно, что эти тенденции действительно имеют место.

Из выражения для J следует, что повышение давления сильно зависит от ε и c_s, c_g . Для ППУ в условиях настоящих опытов $J = 0,2 \div 0,6$ и $\pi_e^* = 1,1 \div 1,5$. При таких приростах давления вблизи предела распространения пламени ППУ разогревается на 60 К (при $\eta \approx 0,5$) при сгорании метано-воздушных и на 30 К (при $\eta \approx 0,3$) — пропано-воздушных смесей. Абсолютные значения температур ППУ при этом равны соответственно 355 и 325 К, т. е. достаточно велики, чтобы не конденсировались пары воды из продуктов горения. В шариковых засыпках [1, 2] J мало (10^{-3}), и из (4) видно, что π_e^* близко к единице. Соответственно конечная температура газа незначительно отличается от начальной, давление образовавшихся паров воды существенно больше давления насыщенных паров, и происходит конденсация, т. е. $\pi_e < 1$, что и наблюдается в эксперименте [1, 2].

Полученные в данной работе и в [2] результаты позволяют сформулировать необходимые и достаточные условия, при которых отсутствует повышение давления при сгорании газа в замкнутом сосуде, заполненном пористой средой. Первое условие требует, чтобы время охлаждения продуктов горения было намного меньше времени процесса горения. Второе связано со степенью прогрева пористой среды и требует, чтобы выполнялось неравенство $J \ll 1$. Каждое из этих условий в отдельности является необходимым, но не достаточным. Так, если $t_{охл} \ll t_r$, но J велико, то в замкнутом объеме будет наблюдаться повышение давления, определяемое величиной J . С другой стороны, если $J < 1$, а продукты горения не успевают охладиться, то давление будет близко к адиабатическому, развиваемому в сосудах без пористой среды.

Таким образом, основные закономерности процесса горения газа в высокопористых средах остаются теми же, что и в низкопористых. Особенность проявляется в возможности существенного прогрева среды из-за

относительно малой ее теплоемкости. Вследствие этого повышается давление в системе и изменяется направление движения газовых потоков относительно волны горения.

Поступила в редакцию 12/VII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Бабкин, В. А. Бунев, А. А. Коржавин.— В кн.: Горение газов и натуральных топлив.— Черноголовка: ОИХФ, 1980.
2. А. А. Коржавин, В. А. Бунев, Р. Х. Абдуллин и др. ФГВ, 1982, 18, 6, 20.
3. Б. Е. Гельфанд, С. А. Губин, С. М. Когарко и др. ПМТФ, 1975, 6.
4. G. E. Andrews, D. Bradley. Comb. Flame, 1972, 19, 275.
5. M. Metghalchi, J. C. Keek. Comb. Flame, 1980, 38, 143.
6. Ю. С. Липатов и др. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.

К ОБОСНОВАНИЮ ЗОНДОВОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН С УЗКИМИ ЗОНАМИ ГОРЕНИЯ

*О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко,
И. Д. Емельянов, А. Л. Рудницкий, С. Ю. Федоров,
Л. В. Куйбида, В. В. Лотов
(Новосибирск)*

Метод масс-спектрометрического зондирования пламен позволяет получить важную информацию о кинетике и механизме химических реакций в пламенах [1, 2]. В качестве пробоотборника обычно используют зонд — усеченный конус с отверстием, через которое засасывается проба. Указанный метод нашел большое применение для исследования широких пламен (главным образом разреженных), когда ширина зоны химических реакций равна нескольким миллиметрам и много больше размеров внешнего диаметра кончика пробоотборника, составляющего доли миллиметра [1—3]. Проведены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования по обоснованию этого метода применительно к широким пламенам [3—5].

Однако во многих случаях (пламена конденсированных систем [6], газовые пламена при атмосферном давлении и выше) ширина зоны горения становится соизмеримой с минимальными размерами такого пробоотборника, который удается изготовить с помощью обычно используемых в лаборатории приемов (с диаметром кончика $\sim 0,05-0,1$ мм).

Настоящая работа посвящена обоснованию зондового метода для случая, когда отношение ширины зоны горения в пламени к внешнему диаметру кончика пробоотборника близко к единице. Именно такая величина соотношения имела место при зондовом масс-спектрометрическом исследовании структуры пламени перхлората аммония (ПХА) в работе [6]. Однако в связи с тем, что при исследовании пламени ПХА с шириной зоны горения $\sim 0,1$ мм возникают большие экспериментальные трудности, опыты по обоснованию применимости зондового метода для количественного исследования химической структуры пламени ПХА выполнены на модельном пламени метано-воздушной смеси, имеющем более широкую зону горения.

Методика эксперимента

Плоское пламя смеси (8% метана + 80% воздуха + 12% аргона) было стабилизировано при атмосферном давлении на плоской горелке диаметром 15 мм. В качестве матрицы использовалась пористая таблетка, спрессованная из порошка алюминия с размером частиц $\leq 0,1$ мм (размер