

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах. М., ИЛ, 1962.
2. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., ГЭИ, 1957.
3. Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. В сб. «Теория взрывчатых веществ». М., «Высшая школа», 1967.
4. А. Ф. Беляев, А. Е. Беляева. Докл. АН СССР, 1946, **52**, 507.
5. Гартнер. Химия твердого состояния. М., ИЛ, 1961.
6. А. С. Розенберг, Ю. Н. Арсеньев, В. Г. Воронков. ФГВ, 1970, **6**, 3.
7. R. Audubert. Trans. Faraday Soc., 1939, **35**, 197.
8. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
9. M. O. Forster, I. C. Withers. Chem. Soc., 1912, **101**, 493.
10. К. К. Андреев, Г. Н. Беспалов. В сб. «Теория взрывчатых веществ». М., Оборонгиз, 1963, с. 430.
11. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, **14**, 6.
12. К. К. Андреев. Докл. АН СССР, 1946, **54**, 39.
13. В. Г. Левич. Докл. АН СССР, 1956, **109**, 975.
14. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. В сб. «Теория взрывчатых веществ». М., Высшая школа, 1967.
15. А. Д. Марголин, О. И. Нефедова, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1964, 3.
16. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, **12**, 498.
17. П. Ф. Похил, О. И. Нефедова, А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1962, **145**, 4, 860.
18. А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1961, **141**, 5, 1131.

УДК 541.128+662.612

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗОНА ФРОНТА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН

IV. ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В БЛИЗИ ФРОНТА ПЛАМЕНИ

*Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог,
В. В. Дубинин*

(Алма-Ата)

В работах [1—3] были описаны результаты измерений профилей составов и температуры в пропан-воздушном (4,5 об.% пропана) пламени с предварительным смешением газов при атмосферном давлении. Изучалось как неингибированное пламя (I), так и пламена с добавками ингибиторов — $C_2F_4Br_2$ (пламя II) и $(C_2H_5)_2NH$ (пламя III). Основным вывод из этих исследований заключается в том, что пропан вступает в реакцию практически еще при комнатной температуре. Значительные количества CO_2 и CO образуются на самых ранних стадиях горения при сравнительно малом повышении температуры газовой смеси. В непосредственной же близости к зоне свечения пропан почти полностью израсходован.

В данной работе исследуется энергетика процессов в низкотемпературной зоне фронта пропан-воздушных пламен I, II и III. Профиль объемной скорости тепловыделения Φ для пламени I приводился ранее [1]. Условия получения исследуемых пламен, методы отбора и анализа проб, измерения температуры, расчеты скоростей диффузии и суммарных скоростей реакций также описаны ранее [1—3].

Сохранение энергии в зоне горения можно проверить по уравнению [4]

$$\rho_0 v_0 \bar{H} + A \sum_i N_i H_i V_i - \dot{A} \lambda \frac{dt}{dz} = \text{const}, \quad (1)$$

где ρ_0 — плотность холодной горючей смеси; v_0 — нормальная скорость горения; A — отношение поперечных сечений трубки тока; N_i — мольная плотность i -го вещества (число молей в единице объема); V_i — линейная скорость диффузии; H_i — мольная энтальпия; λ — коэффициент теплопроводности газовой смеси. Удельная энтальпия смеси $\bar{H}$ (на единицу массы) рассчитывалась по формуле

$$\bar{H} = \frac{\sum_i X_i H_i}{\sum_i X_i M_i}, \quad (2)$$

где X_i — мольная доля i -го компонента, M_i — его молекулярная масса. Скорость термодиффузии рассчитывалась по формуле

$$V_{iT} = \frac{k_{iT} D_i}{X_i T} \cdot \frac{dT}{dz}, \quad (3)$$

где D_i — коэффициент бинарной диффузии, а термодиффузное отношение k_{iT} определялось по уравнению [5]

$$k_{iT} = 0,25 X_i (1 - X_i) \frac{M_i - \bar{M}}{\bar{M}}. \quad (4)$$

Градиенты $\frac{dT}{dz}$ получены численным дифференцированием. Значения A в первом приближении были взяты из работы [6].

Профили потоков G_i веществ, не анализировавшихся в пробах (H_2 , H_2O), были получены по экспериментальным профилям составов с использованием закона сохранения элементов

$$\sum_i \frac{v_i G_i}{M_i} = \sum_i \frac{v_i (G_i)_0}{M_i}, \quad (5)$$

где v_i — число атомов данного элемента в молекуле i -го соединения; G_i — обусловленная процессами диффузии и конвекции доля i -го вещества в общем потоке массы через единицу площади; индексом 0 обозначены первоначальные параметры исходной горючей смеси.

Коэффициент теплопроводности газовой смеси рассчитывался по уравнению [7]:

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i X_i}{\sum_{j=1}^n A_{ij} X_j}, \quad (6)$$

где λ_i — коэффициенты теплопроводности чистых газов, входящих в состав смеси; A_{ij} — коэффициенты, зависящие от природы газов. Значения коэффициентов A_{ij} вычислялись, согласно [8], по зависимости

$$A_{ij} = 0,25 \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_i}{\mu_j} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{0,75} \cdot \frac{1 + \frac{S_i}{T}}{1 + \frac{S_j}{T}} \right]^{0,5} \right\}^2 \cdot \frac{1 + \frac{S_{ij}}{T}}{1 + \frac{S_i}{T}}. \quad (7)$$

Здесь μ_i — коэффициенты вязкости чистых компонентов, S_i — постоянные Сесерленда, $S_{ij} = f \sqrt{S_i \cdot S_j}$ ($f=1$, если оба газа i - и j -полярные или неполярные; $f=0,733$, если один из газов полярный).

Отношения μ_i/μ_j в соответствии с рекомендациями [9] вычислялись по уравнению Эйкена

$$\frac{\mu_i}{\mu_j} = \frac{\lambda_i \left(c_{pi} + 1,25 \frac{R}{M_j} \right)}{\lambda_j \left(c_{pj} + 1,25 \frac{R}{M_i} \right)}, \quad (8)$$

где R — газовая постоянная. Средняя погрешность расчета λ смеси по уравнениям (6) — (8), согласно [8], составляет $\pm 1,9\%$.

Необходимые для расчетов величины λ_i , c_{pi} , S_i были взяты в работах [9—11]. Отсутствующие в них λ_i определялись с использованием модели (6—12) Леннарда-Джонса

$$\lambda_i = \frac{1989,1 \cdot 10^7}{\sigma_i^2 \cdot \Omega(2,2)^*} \sqrt{\frac{T}{M_i}}. \quad (9)$$

Часть величин S_i рассчитывалась по формуле

$$S_i = 1,5 \cdot T_{\text{кип}}. \quad (10)$$

Хотя уравнение (10) неточно, но для наших расчетов оно пригодно, поскольку ошибка в S_i на 20% влечет ошибку в λ только на 1% [8]. Профили скорости тепловыделения Φ [кал/(см³ · с)] определялись по экспериментальным профилям температуры T в низкотемпературной зоне фронта пламени (до внутренней границы зоны свечения) по уравнению [4]:

$$\Phi = -\frac{1}{A} \left[\rho_0 v_0 \bar{c}_p \frac{dT}{dz} - \frac{d}{dz} \left(A \lambda \frac{dT}{dz} \right) \right]. \quad (11)$$

Величину $\bar{c}_p$ находили в каждой точке для соответствующей температуры [4]

$$\bar{c}_p = \sum_i \frac{G_i c_i}{M_i}, \quad (12)$$

где c_i — мольная теплоемкость при постоянном давлении i -го вещества.

Баланс энергии во фронте пламени

Активные частицы, обладающие большим запасом энергии, присутствуют в пламени в относительно малых концентрациях, чем мало меняют средние теплоемкость и теплопроводность смеси, но оказывают заметное влияние на поток энтальпии через единицу площади фронта пламени. Следовательно, кажущееся отклонение от закона сохранения энергии, выраженного для пламени в форме уравнения (1), должно быть чувствительным индикатором на радикалы.

Появление такого отклонения в присутствии радикалов следует из постановки эксперимента. Действительно, при расчете потоков энтальпии величины температур, измеренные термпарой, соответствуют реальным. Однако свободные радикалы после отбора пробы рекомбинируют в микрозонде и на стенках пробоотборной системы. Большие количества энергии, рассеивающейся при этом, учесть не представляется возможным. Тогда учет свободных радикалов в виде вкладов в измеренные концентрации стабильных веществ (что мы вынуждены делать из-за

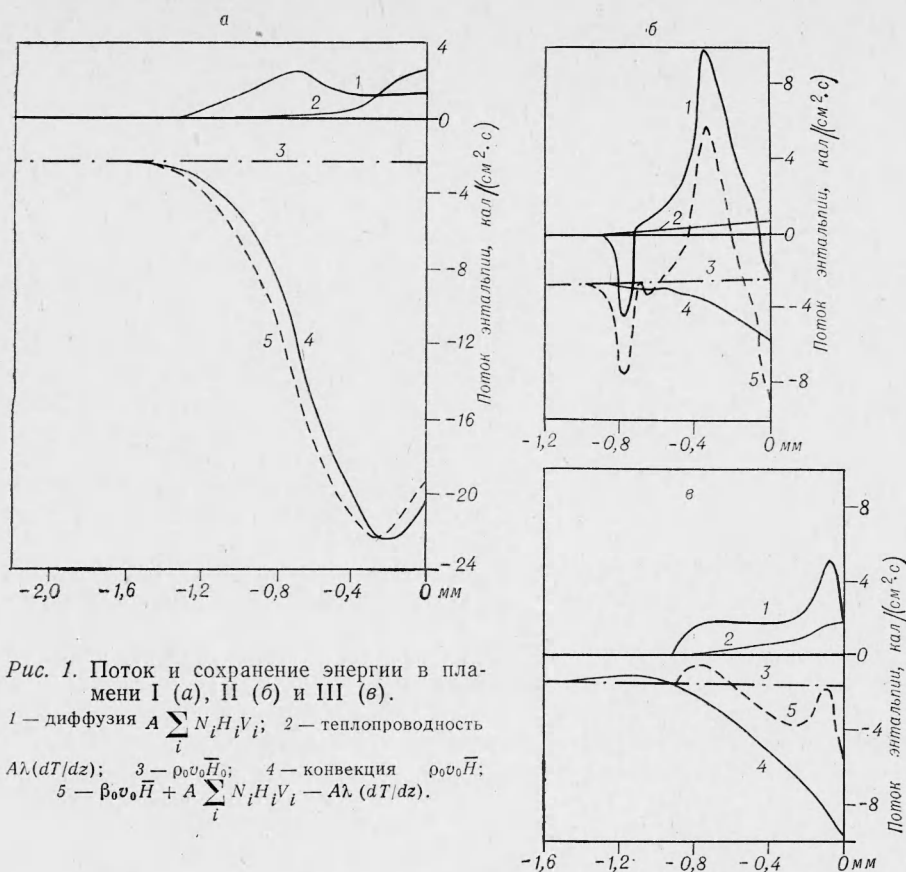


Рис. 1. Поток и сохранение энергии в пламени I (а), II (б) и III (в).

1 — диффузия $A \sum_i N_i H_i V_i$; 2 — теплопроводность $A \lambda (dT/dz)$; 3 — $\rho_0 v_0 \bar{H}_0$; 4 — конвекция $\rho_0 v_0 \bar{H}$; 5 — $\rho_0 v_0 \bar{H} + A \sum_i N_i H_i V_i - A \lambda (dT/dz)$.

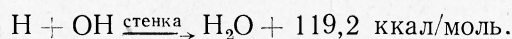
отсутствия данных по концентрациям радикалов) приводит к уменьшению расчетного теплосодержания реагирующей смеси по сравнению с истинной его величиной в пламени.

Результаты расчетов каждого из трех членов уравнения (1), их сумма и теоретическое значение суммы ($\rho_0 v_0 \bar{H}_0$ — т.е. конвективный член для исходной смеси) для трех пламен представлены на рис. 1. Подобные расчеты для разреженного метан-кислородного пламени ранее были выполнены в [12]. Для низкотемпературной зоны результаты качественно сходны с полученными в настоящей работе. Однако разбаланс потока энтальпии в нашем случае (атмосферные пламена) значительно больше, что можно объяснить более высокими концентрациями радикалов.

Во всех исследованных пламенах (см. рис. 1) члены, характеризующие перенос тепла диффузией и теплопроводностью, примерно равны по величине и компенсируют друг друга в общем потоке энтальпии. Это означает, что в данных пламенах коэффициент температуропроводности смеси примерно равен среднему коэффициенту диффузии, как и предполагается обычно для углеводородных пламен [4, 13]. Следовательно, с некоторым допущением можно принять, что число Льюиса равно единице, и основной вклад в разбаланс потока энтальпии вносит конвективный член.

Рассмотрим результаты для пламени I (см. рис. 1, а). Наибольший вклад в величину конвективного члена вносит учет концентрации паров воды в пламени. Присутствие в углеводородных пламенах сверхравновесных концентраций Н и ОН известно [15]. Естественно поэтому предположить, что часть молекул воды образуется уже в микрораз-

де после отбора пробы по реакции с большим экзотермическим эффектом [14]



Можно оценить величины концентраций H и OH в пламени I по условию устранения разбаланса потока энтальпии. Максимальное отклонение от баланса в конвективном члене в точке $-0,25$ мм составляет $19,8 \text{ ккал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. Предположим, что весь этот разбаланс обусловлен только рекомбинацией H и OH в микрозоне. Тогда легко найти, что в данной точке $1,82 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$ воды должно образовываться в микрозоне в процессе рекомбинации.

Концентрация паров воды в точке $-0,25$ мм составляет $2,28 \times 10^{-6} \text{ моль/см}^3$, или 12% объемных. Следовательно, если при отборе пробы в этой точке $1,82 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$ воды, т. е. 80% от всего количества воды в данном месте, образуется в микрозоне из H и OH , то концентрации последних в пламени I могут достигать 10% объемных. Оценка концентраций H и OH дает верхний предел, поскольку не учитывается возможность образования воды из других радикалов. Не учитывается также возможность образования некоторых промежуточных продуктов (в частности, термодинамически малоустойчивого в данных условиях ацетилена) в микрозоне при рекомбинации соответствующих радикалов. Кроме того, приведенная выше оценка не принимает во внимание потери энергии на излучение, энергию возбужденных частиц, атомарного кислорода и некоторых других радикалов, присутствующих в пламенах.

Оценка максимальной концентрации атомов водорода в пламени I не является неожиданно большой. Например, в работах [16—19] показано, что максимальная концентрация атомов H в водородном и бедных углеводородных пламенах может достигать 5—10%. Оценки максимальных концентраций атомов H в пламенах I—III, полученные в работах [2, 3], также дают величину 2—5% объемных. Таким образом, значительный разбаланс энергии в настоящих экспериментах удовлетворительно может быть объяснен присутствием радикалов в предпламенной зоне.

Балансы энергии в пламенах II и III (см. рис. 1, б, в) показывают заметно меньшую величину «отклонения» от закона сохранения энергии. Очевидно, концентрации радикалов в низкотемпературной зоне этих пламен значительно ниже, чем в неингибированном пламени. Этот вывод согласуется не только с результатами работ [2, 3], но и с общеизвестными представлениями об уменьшении концентрации радикалов в процессе ингибирования горения.

Объемные скорости тепловыделения

На рис. 2 представлены профили объемных скоростей тепловыделения в низкотемпературной части фронта для пламен I—III, а также суммарные скорости убыли пропана $K_{\text{C}_3\text{H}_8}$ [1—3] для соответствующих пламен. В неингибированном пламени (пламя I) заметная скорость тепловыделения обнаруживается уже в точке $-2,4$ мм, т. е. намного раньше, чем газовая смесь достигает зоны свечения. Заметное изменение профилей концентраций, однако, наблюдается лишь с точки $-1,4$ мм [1]. Это расхождение обусловлено, очевидно, большей чувствительностью и точностью определения профиля температуры по сравнению с профилями концентраций.

Ранее [1] отмечалось, что подобная форма профиля объемной скорости тепловыделения была получена в [20, 21]. Скорость тепловыделения достигала максимума в области светящейся зоны, а в низкотем-

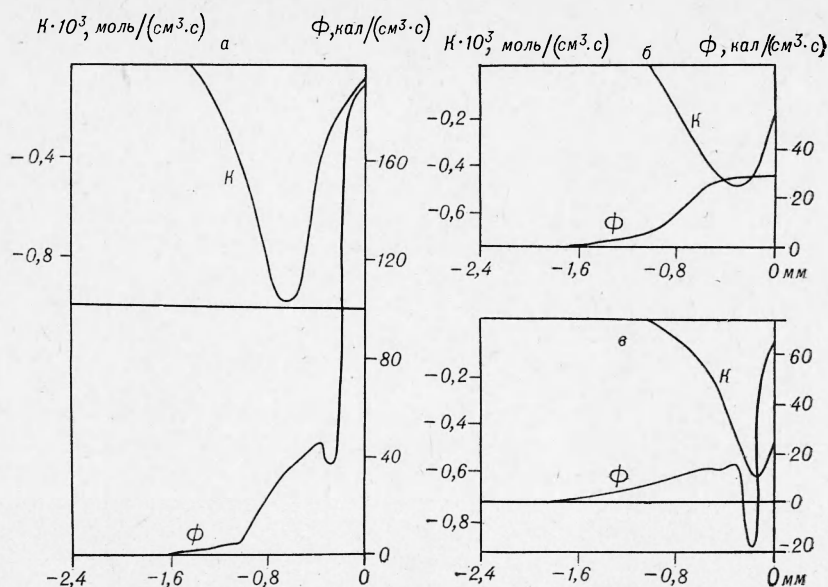


Рис. 2. Объемная скорость тепловыделения во фронте пламени I (а), II (б), III (в).

пературной части на полученной кривой были обнаружены минимум и точка перегиба. Однако авторы этих работ сочли особенности на кривой объемной скорости тепловыделения лежащими в пределах погрешности расчета и оставили их без внимания.

В настоящей работе величины $\bar{c}_p$ вычислялись с учетом изменения состава и температуры смеси. По сравнению с [1] более точно определен коэффициент теплопроводности смеси с учетом изменения состава и температуры смеси. По-видимому, нестабильные образования, концентрации которых не могли быть учтены, вносят сравнительно малые изменения в расчет $\bar{c}_p$ и λ смеси по формулам (6) и (12). Действительно, учет оценок [2, 3] концентрации атомарного водорода на внутренней границе зоны свечения изменяет $\bar{c}_p$ и λ смеси на $\sim 2\%$, причем величины изменений $\bar{c}_p$ и λ смеси уменьшаются по мере снижения температуры. Поэтому будем считать, что особенности на кривой объемной скорости тепловыделения в пламени I, выраженные отчетливее, чем в [20, 21] (вместо точки перегиба появляется еще один минимум), отвечают реальности.

Третье экстремальное значение Φ (максимум в области зоны свечения) можно связать с быстрыми реакциями рекомбинации. При этом скорость тепловыделения (см. рис. 2, а) в первом минимуме ($-1,0$ мм) составляет $1,6\%$, а во втором ($-0,3$ мм) 4% от величины Φ на внутренней границе зоны свечения. Сравнение с профилями суммарных скоростей реакции K_i стабильных веществ в пламени I показывает, что в настоящее время невозможно с достаточной определенностью связать оба минимума с особенностями на профилях K_i . Возможно, эти особенности на кривых Φ отражают суммарные эффекты взаимодействия процессов продолжения и разветвления цепей.

Профиль объемной скорости тепловыделения Φ в пламени II (см. рис. 2, б) практически никаких особенностей не имеет. Начало процесса тепловыделения наблюдается почти в той же точке, что и в пламени I. В области от $-0,5$ мм и до зоны свечения скорости тепловыделения возрастают очень мало. На внутренней границе зоны свечения величина Φ в пламени II достигается всего 18% по сравнению с пламенем I. Профиль скорости тепловыделения в пламени III (см. рис. 2, в) прояв-

ляет те же особенности, что и в пламени I, хотя процесс тепловыделения сильно заторможен. На внутренней границе зоны свечения скорость тепловыделения составляет лишь 40% от соответствующей величины в пламени I. По-видимому, замедление скорости тепловыделения в ингибированных пламенах по сравнению с неингибированным можно отнести к характерным чертам процесса ингибирования горения.

Таким образом, в предпламенной области (до зоны свечения) протекают реакции с выделением тепла, причем эти реакции начинаются в горючей смеси при комнатной температуре на значительном удалении от зоны свечения (~ 2 мм). Сопоставление профилей Φ и $K_{C_3H_8}$ в соответствующих пламенах (см. рис. 2) показывает, что максимумы скоростей убыли пропана и максимумы скоростей тепловыделения разделены пространственно. Поскольку максимальные скорости тепловыделения в зоне свечения, скорее всего, обусловлены рекомбинацией радикалов [14, 15], а убыль пропана с образованием CO_2 не сопровождается таким сильным тепловыделением, то можно предположить, что пропан расходуется в реакциях с образованием больших количеств радикалов. В этом, вероятно, заключается главная особенность предпламенной зоны — трансформация большей части энтальпии топлива в энтальпию радикалов. В промежутке между местом максимальной скорости тепловыделения и местом максимальной скорости превращения пропана, в таком случае, процессы продолжения и разветвления цепи, т. е. процессы воспроизводства и накопления радикалов, должны преобладать над процессами их рекомбинации.

Поступила в редакцию
9/VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. ФГВ, 1974, 10, 6.
2. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. ФГВ, 1975, 11, 1.
3. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. ФГВ, 1975, 11, 1.
4. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М., «Металлургия», 1969.
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
6. R. M. Fristrom, A. A. Westenberg. Combust. Flame, 1957, 1, 217.
7. A. Wassiliewa. Physik. Z., 1904, 5, 737.
8. A. L. Lindsay, L. A. Bromley. Ind. Eng. Chem., 1950, 42, 1508.
9. Бретшнайдер. Свойства газов и жидкостей. М.—Л., 1966.
10. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1963.
11. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко. Л., «Химия», 1967.
12. A. A. Westenberg, R. M. Fristrom. J. Phys. Chem., 1960, 64, 1393.
13. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.
14. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.
15. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
16. Ю. М. Гершензон, В. В. Дубинин и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 464.
17. R. Reid, R. Wheeler. J. Phys. Chem., 1961, 65, 527.
18. E. Bulewicz, C. G. James, T. M. Sugden. Proc. Roy. Soc., 1956, A235, 8.
19. C. P. Fenimore, G. W. Jones. J. Phys. Chem., 1958, 62, 693.
20. R. Friedman. 4-th Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wilkins Co, 1953, p. 259.
21. R. Friedman, E. Burke. J. Chem., Phys., 1954, 22, 824.