

МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ МЕЛКОДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

*Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников,
В. А. Завадский, Д. С. Однорог, Т. П. Еловская
(Алма-Ата)*

1. Профили составов стабильных частиц в зоне горения пропано-воздушной смеси, ингибированной частицами йода калия

Исследование микроструктуры пламен, особенно определение профилей составов веществ, позволяет получить сведения относительно протекания процессов превращения топлива во фронте пламени. Хотя известен ряд подобных исследований применительно к углеводородным пламенам, до сих пор не определялись профили составов в ингибированных атмосферных пламенах. Кроме того, наличие экспериментальных сведений о таких профилях важно не только для выяснения механизма ингибирования, но и позволяет судить о механизме процессов в зоне горения.

Аппаратура и методика эксперимента. Для анализа малых количеств газовых смесей сложного состава наиболее удобно применение масс-спектрометра. В данной работе применялся метод отбора проб из пламени кварцевым микропробником, подробно описанным в работе [1]. Зонд представляет собой кварцевую трубку с оттянутым капилляром в форме усеченного конуса с малым углом раствора. Общая длина капилляра до 8 мм, а наружный диаметр не больше 0,35 мм. Такая конструкция позволяет вводить зонд в пламя без какого-либо видимого влияния на фронт пламени и дает возможность отбора проб из пламени с температурой до 2000°К. Перед отбором проб микропробник промывался горячей концентрированной азотной кислотой, дистиллированной водой и высушивался на воздухе.

Практическое прекращение реакций в отбираемой пробе осуществлялось за счет адиабатического расширения струи отбираемых газов [1]. Время прекращения реакций в пробе составляет менее 50 мксек. Нестабильные образования при этом гибнут на стенках зонда.

Размер отверстия в зонде выбран с учетом требования минимальной скорости отбора пробы и требования достаточно малого времени отбора для исключения влияния дрейфа пламени. Отбор пробы в виде вязкостного потока до давления 15—20 мм в объеме 180 мм производился за 1 мин. Координата точки отбора определялась длиннофокусным микроскопом как расстояние по нормали от фронта пламени до отверстия микропробника. За начало отсчета принималась внутренняя граница светящейся зоны конуса. Анализ отобранной пробы производился на масс-спектрометре МИ-1305 с цельностеклянной системой молекулярного напуска.

Предварительно смешанное пропано-воздушное пламя создавалось на стеклянной горелке диаметром 8,5 мм (рис. 1). Ингибитором служил йодид калия в виде порошкообразных частиц размером 0,006—0,008 мм. Водный раствор йодида калия (50 мг/мл) подавался в капилляр углового распылителя с коэффициентом распыления 1,4%. Полученный аэрозоль поступал в печь с температурой 500—600°С и в ловушку с жидким азотом для освобождения частиц аэрозоля от воды. Смесь воздуха с частицами соли подогревалась в печке до комнатной температуры и

попадала в смеситель обычной конструкции, где смешивалась с горючим газом.

В опытах использовался технический пропан. Масс-спектрометрический анализ показал наличие в пропане больших количеств бутана — до 30%, а также примеси этана, метана и ацетилена. В горелку подава-

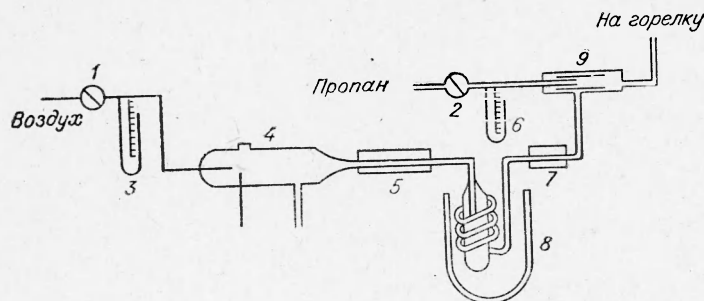


Рис. 1. Система для получения ингибированного пламени.

1, 2 — запорные краны; 3 — манометр; 4 — распылитель; 5 — кварцевая печь; 6 — реометры; 7 — обогреваемая трубка; 8 — ловушка для вымораживания жидким азотом; 9 — смеситель.

лась богатая горючая смесь состава 95,5% воздуха и 4,5% технического пропана. Количество вводимого ингибитора составляло 0,5 мг/л горючей смеси.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Результаты анализа представлены в виде зависимости концентрации тех или иных компонентов пламенных газов от единственной координаты — расстояние по нормали к фронту пламени. Учет наложения пиков осуществляется только

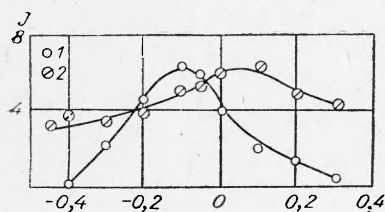
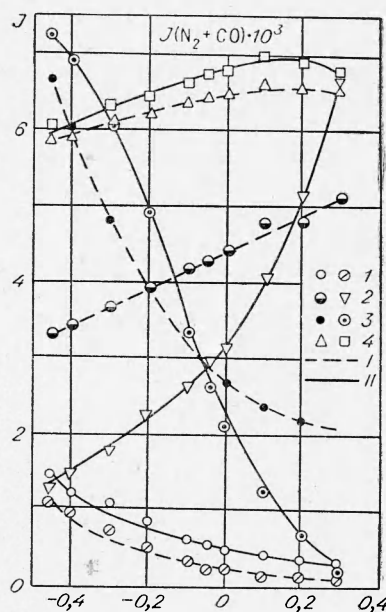


Рис. 2. Профили составов для формальдегида.

1 — неингибированное пламя; 2 — ингибированное пламя

Рис. 3. Профили составов стабильных частиц в зоне горения ингибированного (I) и неингибированного (II) пропан-воздушного пламени.

1 — C_3H_8 ; 2 — CO_2 ; 3 — O_2 ; 4 — (N_2+CO) .



по масс-спектрам, приведенным в различных литературных источниках. На рис. 2—5 по осям абсцисс нанесены расстояния от места отбора пробы до внутренней границы светящейся зоны конуса с положительным направлением в сторону больших температур. По осям ординат отложены

величины, пропорциональные концентрациям веществ и представляющие собой отношения интенсивностей анализируемых пиков к интенсивностям пика аргона в соответствующих пробах. Точка на графиках — результат усреднения 5—10 измерений с отклонением от средней величины $\pm 10\%$.

Образование концентрационных профилей веществ в зоне горения свидетельствует о наличии в ней областей протекания реакций в соответ-

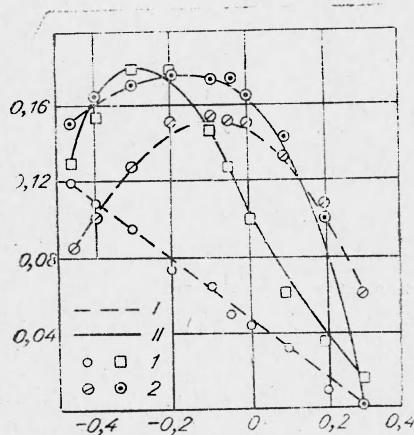


Рис. 4. Профили составов стабильных частиц в зоне горения ингибированного (I) и неингибированного (II) пропан-воздушного пламени.
I — C_3H_6 ; 2 — CH_4 .

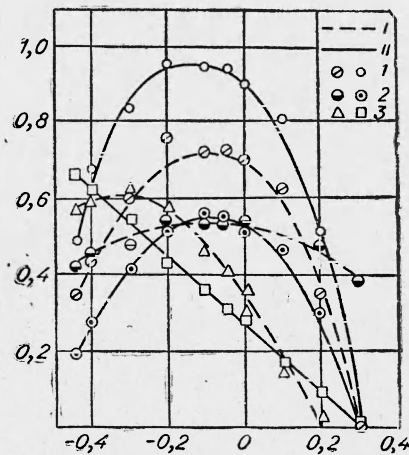
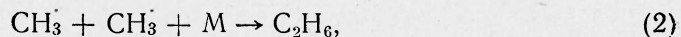
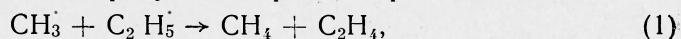


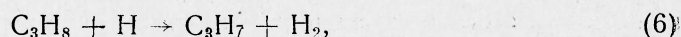
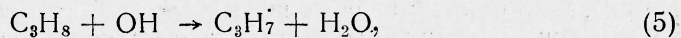
Рис. 5. Профили составов стабильных частиц в зоне горения ингибированного (I) и неингибированного (II) пропан-воздушного пламени.
1 — C_2H_2 ; 2 — C_2H_6 ; 3 — C_2H_4 .

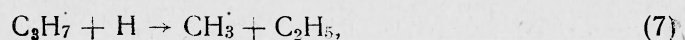
ствии с градиентами температуры и скорости газового потока. Например, из сравнения рис. 2 и 3 легко видеть, что процессы образования формальдегида, CO и CO_2 разделены пространственно. Кроме того, форма, протяженность и расположение концентрационных профилей таких продуктов, как CH_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 (см. рис. 4, 5), являются свидетельством того, что накопление и расход этих веществ происходит в различных областях реакционной зоны. Протяженность этих областей определяется соотношением скоростей соответствующих элементарных процессов образования и расхода указанных веществ и скорости потока реакционной смеси по нормали к фронту пламени. Концентрационные профили O_2 , CO_2 , C_3H_8 , CO (см. рис. 3) по своей форме отличаются от предыдущих, так как они выражают накопление или только расход этих веществ.

Существование CH_3 -радикала в зоне горения подтверждается наличием профилей CH_4 и C_2H_6 . Накопление их может протекать, например из радикалов при «закалке» продуктов в пробоотборнике:



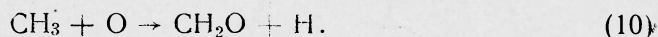
которые образуются в ходе термического крекинга пропана:



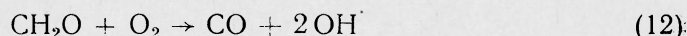
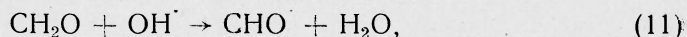


Из общего рассмотрения картины образующихся концентрационных профилей в реакционной зоне пламени следует, что первым суммарным процессом является процесс дробления исходных молекул топлива. Действительно, из сравнения рис. 3 с рис. 4, 5 видно, что вместе с уменьшением концентрации пропана протекает нарастание концентрации его осколков. Тот факт, что в точке $(-0,4)$ для неингибированного пламени концентрация формальдегида как единственного кислородсодержащего промежуточного и стабильного продукта незначительна, а концентрация метана, этана, ацетилена, этилена и пропилена уже весьма заметна, указывает на преимущественное протекание процессов (5) — (9).

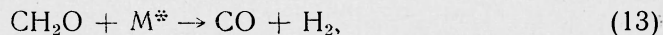
Совпадение положения максимума формальдегидного профиля концентраций в неингибированном пламени с максимумом профиля концентраций радикала CH_3 позволяет уточнить схему Фенимора и Джонса образования CO из CH_2 [2] как наиболее вероятную реакцию:



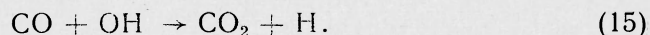
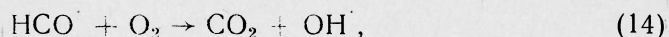
Расход формальдегида может протекать следующим образом:



или



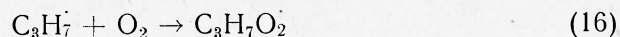
где M^* — инертная частица с избытком энергии. Образование CO_2 далее идет двумя путями:



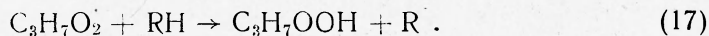
Пространственное положение процессов (14) и (15) должно быть смещено относительно положения максимума формальдегидного профиля концентраций в область большого тепловыделения, что подтверждается резким возрастанием наклона кривой CO_2 за точкой $0 \div (+0,1)$ и образованием максимума CO в точке $(+0,15)$.

Элементарный процесс расхода формальдегида (11) является наиболее быстрым по сравнению с (12) и (13), поскольку он протекает с положительным тепловым эффектом. Процесс (12) затруднен в отрицательной части реакционной зоны, так как он протекает с поглощением тепла. Образование CO по этой реакции, а также (13) может происходить вслед за возникновением формальдегида. Накопление CO_2 в реакционной зоне возможно по (14) и (15), т. е. также после образования формальдегида. В точке $(-0,4)$ (см. рис. 3) имеется заметное количество CO_2 . Количество CO в этой точке трудно оценить из-за маскировки его азотом, однако из сравнения хода кривой пламени можно ожидать заметное количество этих молекул. Таким образом, тот факт, что в точке $(-0,4)$ не обнаружен формальдегид, является свидетельством того, что скорость реакции (11) в начале реакционной зоны опережает процесс образования формальдегида (10). Профили концентрации как формальдегида, так и любого промежуточного продукта являются областью, где преобладает процесс накопления над процессом расхода вещества

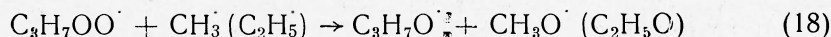
в потоке. Расход кислорода, судя по количеству CO_2 и ориентировочно CO в точке ($-0,4$), еще незначителен (см. рис. 3). Возможной альтернативой предложенных схем реакций является процесс



и далее



Если вместо RH ($\text{RH} - \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$ и т. д.) с перекисью соударяется радикал R , то процесс квадратичного обрыва



так же, как и разложение гидроперекиси, должен зафиксироваться образованием стабильных продуктов $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или CH_3OH , которые в действительности не наблюдаются. Это, однако, не является достаточным основанием для исключения этих процессов из общей схемы окисления пропана в горячих пламенах, так как при таком способе отбора проб имеется возможность дальнейшего превращения спиртов или их адсорбции на стенках системы отбора. Тем не менее вклад этих реакций в суммарный механизм окисления пропана, как видно из хода рассмотренных кривых профилей концентраций, пренебрежимо мал.

При введении ингибитора в пламя значительно изменяется форма всех рассматриваемых профилей концентраций. Это заметно в отчетливом смещении максимума профиля концентраций формальдегида по потоку в область с большими температурами и в значительно большей растянутости, плавности, в уширении максимумов всех рассматриваемых профилей концентраций, что может быть объяснено значительным уширением зоны горения. Смещение максимума профиля концентраций формальдегида является единственным среди всех полученных профилей концентраций при зондировании фронта ингибированного пламени. Наряду с этим следует отметить резкое изменение формы концентрационного профиля пропилена, кислорода, CO , CO_2 и ацетилена в ингибированном пламени. Например, ход кривых C_3H_6 и CO_2 принял линейный вид, расход кислорода заторможен в положительной части реакционной зоны, накопление CO практически приостановлено при значительно меньших концентрациях по сравнению с неингибированным пламенем. Обращает на себя внимание и то, что, несмотря на торможение процесса убыли кислорода, расход пропана в ингибированном пламени протекает энергичнее. Этому соответствует уширение профиля концентрации этана и, как отмечено выше, уширение и смещение профиля концентрации формальдегида.

Что касается остальных продуктов, то, наоборот, в ингибированном пламени наблюдается уменьшение их соответствующих концентраций. В целом это является свидетельством того, что в присутствии мелкодисперсного порошка йодида калия меняется соотношение скоростей соответствующих процессов в реакционной зоне пламени. Например, из сопоставления хода кривых концентрации CO и CO_2 в ингибированном пламени следует, что после введения в пламя мелкодисперсного йодида калия накопление CO_2 протекает преимущественно по элементарному процессу (14). Действительно, если представить, что в этом участвует и процесс (15), то ход кривой накопления CO_2 остался бы симбатным кривой ($\text{N}_2 + \text{CO}$). Однако, как следует из формы этой кривой, скорость убыли формальдегида в присутствии ингибитора по уравнению (12) и (13) уступает скорости процесса (11). Так как весь CO_2 образуется теперь из CHO и, следовательно, подавляющая часть топлива претерпевает

превращение по процессу (11), то этот процесс становится, таким образом, определяющей или лимитирующей стадией всего процесса горения. Действительно, вследствие уменьшения суммарной скорости расхода из-за уменьшения вклада в нее и без того медленных реакций (12) и (13) произошло смещение и уширение формальдегидного профиля по потоку. Если частицы водного аэрозоля йодида калия не нагревать, а затем не вымораживать воду, то смещение формальдегидного профиля, а также уменьшение скорости горения не наблюдается. Это позволяет предположить, что ингибирующее действие вызвано введением в пламя активной поверхности, на которой происходит гибель таких радикалов, как OH.

Таблица 1

Суммарные поверхности ингибирующих добавок и скорости горения горючих смесей пропана с воздухом различного состава

Ингибирующая добавка	Количество ингибирующей добавки, мг/сек	Размер частиц ингибирующей добавки (м) в смесях			Суммарная поверхность ингибирующей добавки (см ²) в смесях			Скорость горения (см/сек) смесей		
		96,2% воздуха + 3,8% пропана	95,47% воздуха + 4,53% пропана	96,51% воздуха + 3,49% пропана	96,2% воздуха + 3,8% пропана	95,47% воздуха + 4,53% пропана	96,51% воздуха + 3,49% пропана	96,2% воздуха + 3,8% пропана	95,47% воздуха + 4,53% пропана	96,51% воздуха + 3,49% пропана
—	—	—	—	—	—	—	—	38,4	27,6	48,6
KJ	0,002	1,7	1,0	1,5	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-3}$	36,9	27,3	45,6
	0,010	3,0	2,0	5,4	$7,15 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	35,9	26,9	45,0
	0,019	3,5	2,0	6,2	$6,02 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$	35,4	26,3	44,2
	0,038	2,5	6,5	4,0	$3,24 \cdot 10^{-2}$	$4,04 \cdot 10^{-2}$	$9,10 \cdot 10^{-3}$	34,8	25,1	41,2
KCl	0,098	6,5	5,0	5,0	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$3,58 \cdot 10^{-2}$	$4,80 \cdot 10^{-2}$	34,8	25,1	41,2
K ₂ SO ₄	0,098	6,2	5,0	6,5	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	30,6	22,2	37,4
KBr	0,098	—	7,2	4,0	—	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$2,43 \cdot 10^{-2}$	34,4	24,7	40,5

Действительно, из табл. 1, в которой представлено влияние суммарной поверхности различных частиц на скорость горения газовой смеси, следует, что с ростом величины общей поверхности частиц уменьшаются скорости горения. Частицы KCl, KBr, KJ и K₂SO₄ оказывают различную степень воздействия на процесс горения. Это является подтверждением того, что вводимая в пламя поверхность является химически активной, так как размеры частиц этих солей и их суммарная поверхность отличались между собой незначительно.

Смещение области концентрации формальдегида в горячую часть пламени приводит к торможению процесса (15) окисления CO и CO₂. Торможением процессов (12) и (13), однако, не ограничивается действие йодида калия. В ходе проведенных нами спектроскопических наблюдений за зоной горения было обнаружено уменьшение яркости полосы гидроксила $\lambda_{\max} = 3063 \text{ \AA}$ при введении в пламя аэрозоля йодида калия, свидетельствующее о том, что процесс (11) также подвержен влиянию поверхности за счет гибели OH-радикалов на йодиде калия.

Для сопоставления степени воздействия ингибитора на различные процессы в пламени избрана эффективная энергия активации образования и расхода соответствующих веществ, найденная из эксперименталь-

ных профилей концентрации. Для этого измерены нормальные скорости горения u_0 и температуры ингибированного и неингибированного пламени по обращению D-линии натрия [3] в непосредственной близости к светящейся части зоны горения ($\sim 1-2$ мм). Для ингибированного пламени конечная температура составляет 2070°K , для неингибированного 2100°K температура свежей смеси 293°K . Для определения промежуточных температур сделано допущение о линейном изменении температуры от начальной до конечной на протяжении зоны горения. Сравнение с [4] показывает, что это допущение наряду с экспериментальными ошибками ограничивает точность определения $E_{\text{эфф}}$ на 10—15%. Скорость процессов образования и расхода dc/dt (где dc — изменение концентрации, а dt — время, в течение которого происходит это изменение) определялось из соответствующих профилей составов методом графического дифференцирования. Значения dt для соответствующей координаты x -расстояния по нормали к фронту пламени определялось:

$$dt = \frac{dl}{u_0} \cdot \frac{T_i}{T_i + dl},$$

где T_i — температура в точке с координатой i ; $T_i + dl$ — температура в точке с координатой $i + dl$; dl — шаг дифференцирования, равный 0,05 мм. Вычисленные из температурных зависимостей образования и расхода значения $E_{\text{эфф}}$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эффективные энергии активации образования и расхода стабильных веществ во фронте пламени (ккал/моль)

Вещество	Ингибированное пламя		Неингибированное пламя		Вещество	Ингибированное пламя		Неингибированное пламя	
	рост	убыль	рост	убыль		рост	убыль	рост	убыль
C_3H_8	—	30,2	—	24,5	C_2H_6	5	6,4	6,4	3,7
O_2	—	2,3	—	5,9	C_2H_2	0,3	2,3	2,7	11,9
C_2H_4	0,5	—	2,3	5	C_3H_6	—	1,4	6,4	30,2
CO_2	3,4	—	5,5	—	CH_4	5,9	0,5	6,4	10,5
HCNO	1,6	24,7	4,6	13,3	$\text{N}_2 + \text{CO}$	6,4	—	5,9	11,4

Введение ингибитора, как следует из табл. 2, существенно изменяет значение $E_{\text{эфф}}$. Для пропана в неингибированном пламени отмечается хорошее согласие $E_{\text{эфф}} = 24,5$ ккал/моль со значением 26 ккал/моль в работе [5], а также с 24,1 ккал/моль, измеренным нами по интенсивности полосы гидроксила. Для ингибированного пламени $E_{\text{эфф}}$ спада пропана, равная 30,2 ккал/моль, также хорошо согласуется с 29,8 ккал/моль, измеренной нами спектроскопически.

Из приведенной таблицы видно, что предположение о лимитирующей роли процесса (11) вследствие гибели ОН-радикалов на поверхности йодида калия подтверждается возрастанием эффективной энергии активации формальдегида почти вдвое (с 13,3 до 24,7 ккал/моль). С другой стороны, температурная зависимость скорости образования формальдегида в ингибированном пламени уменьшается более чем в два раза, чему соответствует резкое уменьшение этой же зависимости для процесса убыли радикала (с 10,5 до 0,5 ккал/моль) и особенно для пропилена (с 30,2 до 1,4 ккал/моль), а также в большей мере для ацетилена (с 11,9 до 2,3 ккал/моль). Причина подобного уменьшения или увеличения, по нашему мнению, может заключаться в переходе гомогенных процессов в гетерогенную область. Например, ускоренное окисление метана, про-

пиленя явилось причиной резкого возрастания скорости образования формальдегида, что отразилось на величине эффективной энергии активации процессов его накопления. С другой стороны, гибель на поверхности йодида калия ОН-радикалов обеспечила торможение процесса (11). На основании имеющихся данных можно представить схему превращения пропана в реакционной зоне (рис. 6).

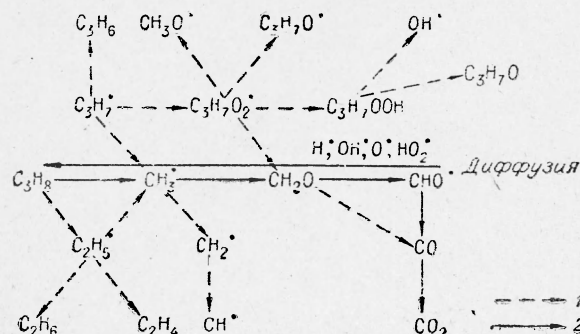


Рис. 6. Превращение пропана в реакционной зоне.
1 — второстепенные процессы; 2 — подавляющие процессы.

Таким образом, процесс ингибирования твердыми частицами сводится, с одной стороны, к ускоренному образованию формальдегида, а с другой — к торможению его убыли за счет рекомбинации радикала ОН на поверхности твердых частиц. Изменение эффективности ингибирования протекает пропорционально суммарной поверхности частиц и в зависимости от их природы. Это является доказательством гетерогенного механизма торможения горения.

Поступила в редакцию
10/VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Fristrom. Experimental methods in combustion reseach. Paris, Pergamon Press, 1961, p. 6.
2. С. Р. Fenimore, G. W. Johnes, J. Phys. Chem., 1961, 65, 993.
3. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламен. М., 1969, стр. 136.
4. Вопросы горения и детонационных волн. М., 1958, стр. 162.
5. W. A. Rosser, H. Wise, J. Miller. 7-th Symposium on Combustion. London, 1959, p. 175.

УДК 533.9+536.46

О СКОРОСТИ ИОНИЗАЦИИ, РЕКОМБИНАЦИИ И СРЕДНЕЙ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЖИЗНИ ИОНОВ В РАЗРЕЖЕННЫХ ПЛАМЕНАХ

Э. Н. Таран
(Днепропетровск)

В работе приведены результаты измерений скорости ионизации, коэффициента рекомбинации и средней продолжительности жизни ионов в разреженных углеводородо-воздушных пламенах без присадок и с при-