

6. А. Г. Мержанов, А. П. Посецельский и др. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1.
7. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1968, 178, 1.
8. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967.
9. А. Эрдейи. Асимптотические разложения. М., Физматгиз, 1962.
10. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 1963, 148, 2.
11. A. G. Mezhanov. Comb. and Flame, 1966, 10, 4.
12. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1958, 120, 6.
13. С. М. Тарг. Основные задачи теории ламинарных течений. М.—Л., ГИТТЛ, 1951.

УДК 536.463

ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЗАВИСИМОСТЬ ВЕРХНЕГО ПРЕДЕЛА РАСПРОСТРАНЕНИЯ СВЕТЯЩЕГОСЯ ПЛАМЕНИ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Э. А. Грановский, В. Н. Гудкович, Б. Г. Пискунов

(Северодонецк)

Тепловая теория объясняет существование предела распространения пламени теплотерями из зоны реакции [1, 2]. В бедных углеводородных пламенах при отсутствии теплоотвода в стенку потери обусловлены излучением молекул H_2O и CO_2 . Теоретическое рассмотрение таких пламен проведено в работах [3, 4].

В богатых углеводородных пламенах присутствует большое количество сажи, излучение которой также влияет на пределы распространения пламени. Однако вопрос об излучении сажистых пламен вблизи пределов распространения пламени мало изучен. Недостаточно сведений и о влиянии давления на верхний концентрационный предел распространения пламени в смесях углеводородов с воздухом и кислородом. Как правило, концентрационные пределы при повышенных давлениях определялись в закрытых сосудах при меняющемся в течение опыта давлении. Сложность явлений, происходящих при распространении пламени в закрытых сосудах, не позволяет использовать данные таких экспериментов для определения факторов, оказывающих доминирующее влияние на величину предела.

Вопрос о влиянии давления на теплотери излучением довольно подробно исследован в работах [5—7] для пламени распада ацетилена, где показано, что доля теплотерей уменьшается с ростом давления. Поскольку у богатых пламен углеводородов и пламени распада ацетилена общим является возникновение в продуктах горения конденсированной фазы (сажи), можно ожидать, что и в богатых сажистых пламенах наблюдается подобная зависимость теплотерей излучением от давления.

Ниже приведены результаты исследования влияния давления на верхний предел распространения светящегося пламени в смеси пропилен-кислород.

Экспериментальная установка схематически показана на рис. 1. Опыты проводились в вертикальной трубе диаметром 85 и длиной 750 мм объемом 4,2 л, присоединенной верхним концом к ресиверу объемом 500 л, заполненному азотом. Во всех опытах повышение давления в ресивере во время распространения пламени не превышало 0,05 атм.

Исследуемые смеси приготавливались по парциальным давлениям в смесителе высокого давления и перемешивались электромагнитной мешалкой в течение 15—20 мин. Полученный состав контролировался отбором проб из смесителя и трубы с последующим анализом на ВТИ-2 с точностью $\pm 0,1$ об. %. Смесь поджигалась нагретой провололочкой у верхнего конца трубы, открытого во время распространения пламени.

Процесс распространения пламени наблюдался визуально через стекло на нижнем торце трубы. Предельным считался тот состав, при котором пламя еще распространялось по всей длине трубы. Скорость пламени определялась по времени прохождения им базовых промежутков между тремя фотодиодами, установленными через 10 см по образующей трубы. Сигналы от фотодиодов поступали на частотомеры, работающие в режиме измерения интервалов времени. Пламя распространялось стационарно, что подтверждалось постоянством скорости, измеряемой на двух участках.

Для оценки влияния кривизны фронта пламени проводились отдельные опыты: в центре трубы перпендикулярно образующей была натянута проволочка диаметром 0,5 мм и через нижний торец трубы, заглушенный стеклом, производилась фоторегистрация пламени при помощи модифицированной фотокамеры РФК-5 со скоростью 15 кадров/с. Эксперименты показали, что проволочка равномерно поглощается пламенем за 1/15 с. В этом случае при видимой скорости пламени 5 см/с ее отличие от нормальной за счет искривления поверхности не превышает 1%.

Температура пламени измерялась термопарой ВР 5/20, изготовленной из проволоки диаметром 25 мкм. Диаметр королька был не более 50 мкм. Термопара натягивалась параллельно фронту пламени на расстоянии 20 см от нижнего конца трубы. Сигнал от термопары подавался на вход осциллографа С1-17. Температура определялась по стандартной калибровке. В опытах использовались газы с чистотой более 99%.

На рис. 2 приведены результаты определения пределов распространения пламени и нормальной скорости горения на пределе в диапазоне давлений 1—9 атм. Видно, что с ростом давления происходит смещение верхнего предела в сторону более богатых смесей. Нормальная скорость распространения пламени на пределе уменьшается с ростом

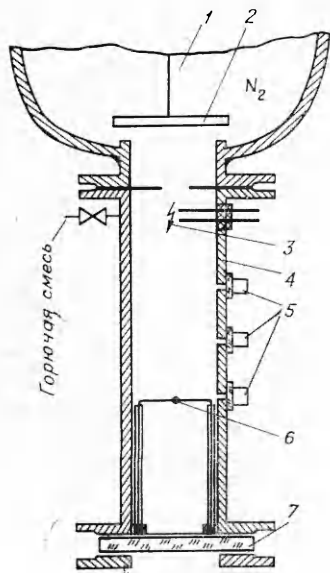


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — ресивер; 2 — клапан; 3 — зажигание; 4 — реакционный сосуд; 5 — фотодиоды; 6 — термопара; 7 — оптическое стекло.

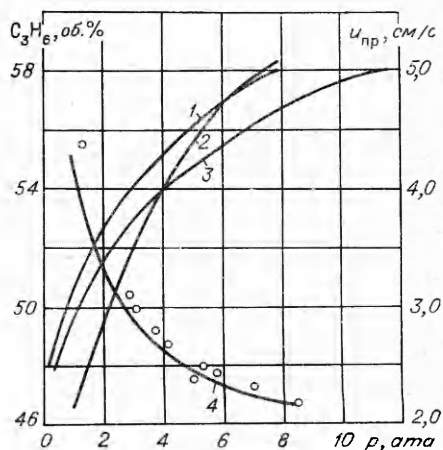


Рис. 2. Зависимость верхнего предела распространения и скорости пламени на пределе от давления.

1 — расчет, $k=1$; 2 — эксперимент; 3 — расчет, $k=2$; 4 — $u_{пр}$ эксперимент.

давления. Экспериментальные данные хорошо описываются уравнением

$$u_{\text{пр}} = u'_{\text{пр}} p_{\text{пр}}^{-1/3}, \quad (1)$$

где $u_{\text{пр}}$ — скорость пламени на пределе, см/с; $p_{\text{пр}}$ — предельное давление, атм; $u'_{\text{пр}}$ — скорость пламени на пределе при давлении 1 атм.

Движение пламени вблизи пределов было достаточно равномерным. Разность скоростей, замеряемых на двух участках, не превышала 10% средней скорости распространения пламени. Температура пламени на пределе оставалась приблизительно постоянной и равной 1400 ± 25 К во всем исследованном диапазоне давлений. На рис. 3 приведены типичные осциллограммы измерения температуры при двух различных давлениях. Характерно отсутствие резкого спада температуры за фронтом пламени при высоком давлении. В опытах были также определены зависимости температуры и скорости пламени от начального давления для смесей нескольких составов. Эти данные приведены на рис. 4. Как и ожидалось, скорость и температура растут по мере увеличения давления, как и у ацетиле-

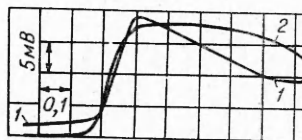


Рис. 3. Осциллограммы температуры пламени на пределе.

1 — $p=1,5$, C_3H_6 — 48 об.%; 2 — $p=7$ атм, C_3H_6 — 56 об. %.

Используя факт постоянства температуры на пределе распространения пламени и пренебрегая всеми видами тепловых потерь, кроме излучения, получим аналитическое выражение для предельного давления распространения пламени по смеси определенного состава. В общем случае величина теплотеря излучением будет равна разности внутренних энергий исходных и конечных продуктов. Рассматривая фронт пламени как серый излучатель, можно записать:

$$\frac{k\varepsilon\sigma T_{\text{д}}^4}{\rho u_{\text{н}}} = \sum (I_i + Q_i) - \sum (I_j + Q_j), \quad (2)$$

где k — коэффициент, учитывающий излучение в сторону продуктов сгорания; ε — излучательная способность пламени; σ — константа Стефана — Больцмана; $T_{\text{д}}$ — действительная температура пламени; $u_{\text{н}}$ — нор-

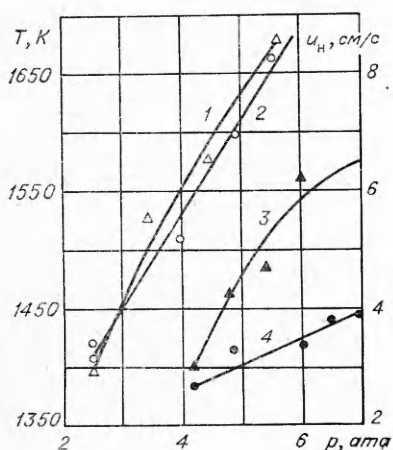


Рис. 4. Зависимость температуры и скорости пламени от давления: C_3H_6 — 50,5 об.%; 1 — температура, 2 — скорость; C_3H_6 — 54 об.%; 3 — температура, 4 — скорость.

мальная скорость пламени; ρ — плотность исходной смеси; I_i, I_j — энтальпии исходных и конечных продуктов соответственно; Q_i, Q_j — теплоты образования исходных и конечных продуктов соответственно.

Из уравнения (2), подставляя в него выражение для нормальной скорости (1), получим выражение для предельного давления распространения пламени в смеси данного состава

$$p_{\text{пр}} = \left\{ \frac{k\varepsilon\sigma T_{\text{пр}}^4}{\rho' u_{\text{пр}} [\sum (I_i + Q_i) - \sum (I_j + Q_j)]} \right\}^{3/2} \quad (3)$$

Здесь $T_{\text{пр}}$ — температура пламени на пределе, ρ' — плотность смеси при атмосферном давлении, г/см³.

Поскольку температура пламени на пределе остается постоянной, при увели-

чении концентрации горючего величина тепловых потерь в выражении (3), определяемая как разность энтальпии исходной и конечной смеси, будет уменьшаться, концентрация сажи во фронте пламени (а соответственно и ϵ) расти, и это приведет в конечном счете к росту $p_{пр}$. Аналогичным образом можно показать: при увеличении начального давления исходной смеси будет происходить увеличение предельной концентрации горючего, т. е. расширение предела распространения пламени.

Используя полученные в эксперименте данные о поведении температуры и скорости на пределе, были рассчитаны предельные давления для исследуемой смеси. Поскольку температура пламени на пределе при $p_{пр} = 1$ атм, рассчитанная по равновесному составу ($T_p = 1800$ К), значительно выше измеренной, предполагалось в данном случае небольшое влияние неравномерности.

Расчет производился следующим образом. Определялся равновесный состав продуктов горения для смеси определенного состава при нескольких давлениях. Температура продуктов горения составляла 1400 К, в состав продуктов входили шесть компонентов: H_2 , H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , C . Константы равновесия, энтальпии и теплоты образования брались из [9]. Расчет производился методом последовательных приближений. Таким образом, для каждого из давлений были получены величины теплотерь (правая часть уравнения (2)). Для предельной смеси при $p_{пр} = 1$ атм суммарная величина потерь, отнесенная к единице объема, составила $\sim 0,4$ кал/см³, а потери тепла в стенку $\sim 0,02$ кал/см³.

Величина ϵ определялась по формуле [10]

$$\epsilon = 1 - e^{-0,25\mu l}, \quad (4)$$

где μ — концентрация сажи во фронте пламени, г/м³; l — толщина излучающего слоя, м.

В расчете использовалась концентрация сажи, полученная при определении равновесных составов. Величина l бралась равной ширине зоны химической реакции δ , которая по [11]

$$\delta \approx 10 \frac{\lambda}{c_p \rho u_{пр}}. \quad (5)$$

Здесь λ , c_p — теплопроводность и теплоемкость смеси при температуре пламени. Теплопроводность, теплоемкость и плотность смеси определялись по правилу аддитивности с использованием данных [12] для смеси пропилена и кислорода. Величина $u_{пр}$ для каждого давления определялась по уравнению (1).

При сравнении полученных описанным способом левых и правых частей уравнения (2) для различных давлений, находилось предельное давление распространения пламени в смеси данного состава. Расчет проводился для двух фиксированных значений k . Случай $k = 2$ соответствует ситуации, когда потери излучением происходят как в сторону свежей смеси, так и в продукты сгорания. Это верно для пламен, прозрачных для собственного излучения. Для богатых сажистых пламен часть лучистой энергии будет задерживаться нагретой сажей за фронтом пламени и в этом случае $1 < k < 2$. Более точно оценить величину k для различных составов и давлений не представляется возможным из-за отсутствия экспериментальных данных по сажеобразованию в свободно распространяющихся пламенах. Качественное изменение k при перемещении в область более богатых составов и высоких предельных давлений можно проследить, сравнивая осциллограммы измерения температур (см. рис. 3). При малых предельных давлениях (малой концентрации сажи) наблюдается довольно резкий спад температуры за фронтом пламени. При больших давлениях спад уменьшается, следовательно, умень-

шаются и потери тепла излучением в сторону продуктов, т. е. уменьшается k .

На рис. 2 приведены рассчитанные значения предельного давления в диапазоне концентраций от 48 до 58 об. %. Учитывая приближенность оценки величины теплотерь излучением, можно признать удовлетворительным совпадение расчетных данных с экспериментальными. Это подтверждает правильность предположения о преобладающем влиянии теплотерь излучением на зависимость предела распространения богатых сажистых пламен от давления.

Подобную оценку величины теплотерь излучением можно провести и для бедных пламен. В этом случае давление практически не влияет на потери, поскольку степень черноты у таких пламен много меньше, чем у богатых, что и объясняет незначительное уменьшение нижнего предела с ростом давления, наблюдаемое в эксперименте.

На основе зависимости нормальной скорости горения от давления и температуры, которую дает тепловая теория распространения пламени [13],

$$u_{н} \sim p^{\frac{\nu}{2}-1} \cdot e^{-E/2RT} \quad (6)$$

(ν — порядок реакции, E — энергия активации, R — газовая постоянная). По данным, приведенным на рис. 4, были рассчитаны эффективные энергии активации, величины которых для составов с содержанием пропилена 50,5 и 54% равны соответственно 19 и 14 ккал/моль при $\nu=1$ и 13 и 9 ккал/моль при $\nu=2$.

Подобные неоправданно низкие значения энергии активации были получены для пламени распада ацетилена [14], для которого также характерно наличие конденсированной фазы (сажи) в продуктах сгорания. Можно полагать, что по мере обогащения смеси и повышения давления более важную роль начинают играть реакции образования сажи во фронте пламени. Это приводит к тому, что методы, используемые для определения кинетических закономерностей процессов, протекающих в гомогенной среде, становятся в этом случае непригодными и дают неверные результаты.

Поступила в редакцию
26/ХІІ 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
2. D. B. Spalding. Proc. Roy. Soc., 1957, A240, 83.
3. А. И. Розловский. Докл. АН СССР, 1970, 192, 135.
4. E. Maуer. Combustion and Flame, 1957, 1, 438.
5. G. A. Sammings, A. R. Mc. D. Hall, R. A. M. Straker. VIII-th Symposium on Combustion. Williams a. Wilkins Co. 1962.
6. М. А. Гликин. Канд. дис., ГИАП. М., 1967.
7. Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
8. Б. А. Иванов, С. М. Когарко. Докл. АН СССР, 1963, 150, 6, 1300.
9. И. В. Петренко, В. И. Филиппова. Термодинамика реакций превращения углеводородов C_1 — C_5 . М., «Химия», 1972.
10. А. Г. Блох. Основы теплообмена излучением. М.—Л., ГЭИ, 1962.
11. Е. С. Щетинков. Физика горения газов. М., «Наука», 1965.
12. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., «Наука», 1972.
13. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. Московский механический институт, 1947.
14. А. И. Розловский, Ф. Б. Мошкович. Нефтехимия, 1969, IX, 5, 698.