

Выводы

1. На основании количественного изучения диффузионного распространения пламени в рамках теории Воронкова — Семенова и литературных данных предложен механизм распада треххлористого азота, объясняющий наблюдаемые закономерности.

2. Измерены константы k_1 и k_3 , согласующиеся с литературными данными, а также впервые измерена константа k_7 для различных разбавителей.

3. Обнаружено явление ингибирования процесса распространения пламени NCl_3 , которое использовано для определения k_1 .

4. Наблюдаемые кинетические закономерности распространения пламени указывают на важную роль возбужденных частиц в процессе распада треххлористого азота.

Поступила в редакцию
5/XII 1978

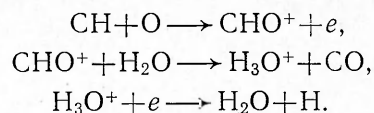
ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Азатын, Р. Р. Бородулин и др. Изв. АН СССР, сер. химич., 1976, 7, 1459.
2. В. В. Азатын, Р. Р. Бородулин и др. Докл. АН СССР, 1975, 224, 1096.
3. Э. Н. Конаев. Матер. конф. молодых ученых хим. ф-та МГУ, 1962.
4. В. В. Азатын, Р. Р. Бородулин и др. ФГВ, 1978, 14, 2, 20.
5. В. Г. Воронков, Н. Н. Семенов. ЖФХ, 1939, 13, 1695.
6. T. C. Clark, M. A. A. Clupe. Trans. Far. Soc., 1970, 66, 372.
7. В. П. Булатов, В. И. Веденеев и др. Изв. АН СССР, сер. химич., 1975, 8, 1881.
8. V. V. Azatyan, R. R. Borodulin et al. V-th International Symposium on Combustion Processes, Krakow, Sept., 12-15, 1977.

О СВЯЗИ МЕЖДУ СКОРОСТЯМИ ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ И РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ В ЛАМИНАРНОМ ПЛАМЕНИ

Г. С. Аравин, Е. С. Семенов
(Москва)

Гипотеза о связи образования ионов в пламени с природой химического процесса горения, выдвинутая в [1], доказана в [2—6]. В настоящее время нетермическая, т. е. химическая, природа ионизации в углеводородных пламенах подтверждена многочисленными исследованиями, общепризнана и в общих чертах установлен ее механизм. Согласно существующим представлениям, ионизация возникает в основном в результате следующих бимолекулярных стадий цепных химических реакций [7, 8]:



Большой научный и практический интерес представляет выяснение характера связи между скоростью химической ионизации (ионообразования) и скоростью реакции горения во фронте ламинарного пламени. Характер этой связи определяет выход заряженных частиц на одну из-

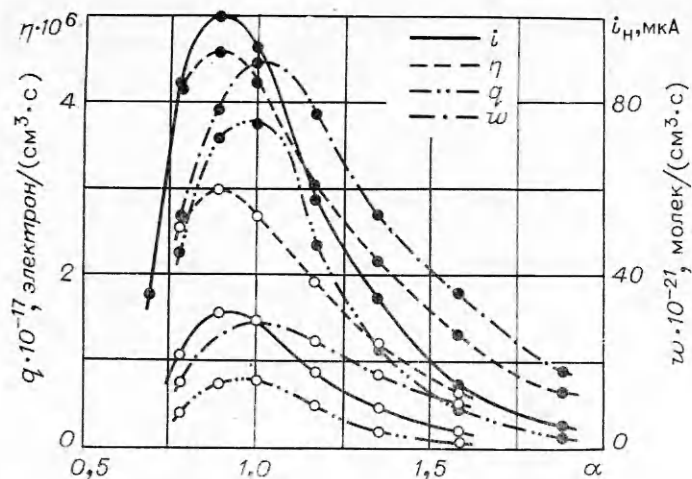


Рис. 1. Зависимости i_n , q , η и ω от α для 50%-ного (темные точки) и 60%-ного (светлые точки) разбавления азотом.

расходованную молекулу горючего. Между тем данные по этому вопросу ограничены лишь немногими работами [9—14].

Представление об искомой связи можно получить, используя экспериментальные данные [12, 13] в части, касающейся исследования скорости химической ионизации и выхода заряженных частиц на молекулу горючего методом тока насыщения в плоских пламенах метано-кислородных смесей различного состава и разбавления азотом при атмосферном давлении. Для наглядности, в качестве примера, на рис. 1 по данным работы [12] графически представлены зависимости от состава смеси α ионизационного тока насыщения i_n , средней (по толщине зоны пламени) скорости химической ионизации q , выхода электронов (или ионов) на израсходованную молекулу метана η и средней скорости горения ω (средней скорости расходования метана в реакционной зоне пламени). При этом ω определялась из приведенных опытных табличных данных [12] для q и η по соотношению $\omega = q/\eta$.

Из рис. 1 видно, что наблюдаемые значения i_n , q , η и ω с изменением α в пределах 0,7—1,9 сначала возрастают, а затем, пройдя через максимум, спадают. При этом максимальные значения i_n и η приходятся на $\alpha \approx 0,9$, а максимальные значения q и ω на $\alpha = 1$. При разбавлении азотом смеси данного состава взаимное расположение максимумов сохраняется, абсолютные значения рассматриваемых величин, естественно, уменьшаются.

На рис. 2 приведены результаты обработки опытных данных [12] непосредственно в виде зависимости скорости химической ионизации от скорости реакции горения для случая изменяющегося состава смеси ($\alpha = 0,78 \div 1,88$) при постоянных разбавлениях азотом или при различной степени разбавления азотом (от 50 до 67,5%) для нескольких постоянных составов смеси. Кривые $\lg q = f(\lg \omega)$ для всех фиксированных разбавлений имеют максимумы при стехиометрии, от которых отходят ветви богатых (верхняя) и бедных (нижняя) составов. Как следует из рис. 2, только для очень бедных смесей ($\alpha = 1,35—1,88$) во всем диапазоне разбавлений азотом зависимость q от ω может быть приблизительно описана простым степенным законом $q \sim \omega^n$, где показатель степени возрастает от значения 2 до 2,5 с изменением разбавления смеси от 50 до 65%. В случае неизменных составов при разбавлении смеси азотом для каждого фиксированного значения α обнаруживается степенной закон $q \sim \omega^m$ с увеличением m примерно от 1,4 до 1,6 по мере возрастания α от 0,89 до 1,88.

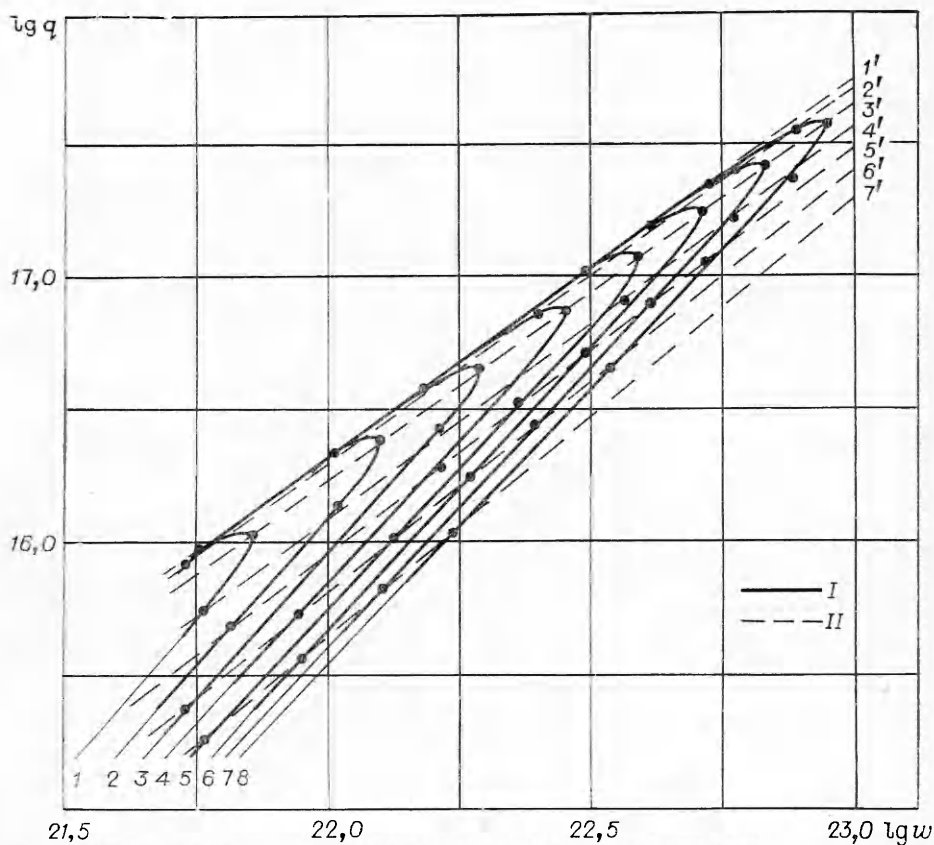


Рис. 2. Зависимость q от w для изменяющегося и постоянного составов смеси.
 I — постоянное разбавление азотом, %: 1 — 67,5, 2 — 65, 3 — 62,5, 4 — 60, 5 — 57,5, 6 — 55, 7 — 52,5, 8 — 50; II — α равно: 1' — 0,78, 2' — 0,89, 3' — 1, 4' — 1,17, 5' — 1,35, 6' — 1,58, 7' — 1,88.

Из изложенного следует, что в целом функциональная связь между q и w имеет сложный характер. Тем не менее на основании выражения для выхода электронов η , полученного рассмотрением общей кинетики химической ионизации и горения смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ в работах [12, 13], она описывается эмпирически в виде

$$q = 5,68 \cdot 10^{-3} \alpha^{-1,4} \exp \left[-E / (RT_{\text{cp}}) \right] w, \quad (1)$$

где $E = 30\,000$ кал/моль — разность между эффективными энергиями активации процесса ионизации (73000 кал/моль) и горения (43000 кал/моль); R — газовая постоянная; $T_{\text{cp}} = T_{\text{n}} + 0,74 (T_{\text{a}} - T_{\text{n}})$ — средняя температура реакционной зоны пламени (T_{n} — начальная температура смеси, T_{a} — адиабатическая температура пламени).

Уравнение (1), согласно [13], справедливо в основном для бедных смесей. Действительно, расчет по (1) дает разницу между вычисленными и экспериментальными значениями q (а также величин $\eta = q/w$) менее 10% в ту или другую сторону для всего диапазона составов смесей и разбавлений, представленного на рис. 2. На богатых смесях ($\alpha = 0,78$) эта разница уменьшается с 21 до 12% с увеличением разбавления от 50 до 57,5% N_2 , причем вычисленные значения q и η оказываются больше экспериментальных.

Представляет интерес установить связь измеренной относительной скорости химической ионизации q/q_0 с вычисленной относительной скоростью реакции горения w/w_0 по тепловой теории горения Я. Б. Зель-

довича — Д. А. Франк-Каменецкого и Н. Н. Семенова [15]. Здесь и далее нуль относится к составу смеси с $\alpha=1$ в случае постоянства разбавления и к q_{\min} и w_{\min} в случае постоянства состава смеси. Основываясь на известном соотношении этой теории между средней скоростью реакции горения w и нормальной скоростью распространения

пламени $u_n : w \sim c_n \frac{u_n^2}{a}$ (где c_n — начальная концентрация недостающего компонента смеси) и принимая при изменении α или разбавлении смеси азотом величину среднего коэффициента температуропроводности a постоянной, с погрешностью $\pm 1\%$ получим

$$w/w_0 = c_n/c_{n0} (u_n/u_{n0})^2. \quad (2)$$

Используя для q/q_0 и u_n данные [12, 16] и имея в виду, что $c_n/c_{n0} = \alpha$ для смесей $\alpha < 1$ и $c_n/c_{n0} = 1/\alpha$ для смесей $\alpha > 1$, получаем, согласно (2), для трех составов ($\alpha=0,78, 1,0$ и $1,35$) и четырех разбавлений ($[N_2]=50, 55, 60$ и 65%) результаты, нанесенные штриховыми линиями на рис. 3 и 4. На этих рисунках представлены и оба семейства кривых рис. 2 в координатах $\lg \frac{q}{q_0}, \lg \frac{w}{w_0}$. Как видно из рис. 3, семейство кривых постоянного разбавления и $\alpha = \text{var}$ аппроксимируется одной сплошной кривой. Семейство же прямых постоянного состава и $[N_2] = \text{var}$ (см. рис. 4) укладывается между двумя прямыми.

Из рис. 3 видно также, что для постоянных разбавлений общий характер связи $\lg \frac{q}{q_0}, \lg \frac{w}{w_0}$ с изменением α аналогичен характеру ее изменения по экспериментальным данным [12]. Кроме того, на ветви

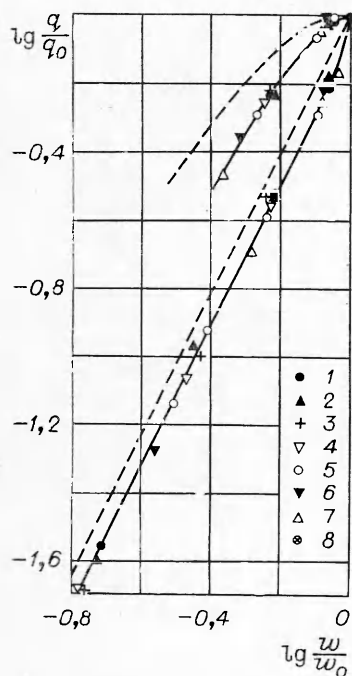


Рис. 3. Зависимость относительной скорости химической ионизации q/q_0 от относительной скорости реакции горения w/w_0 для постоянных разбавлений азотом, %:

1 — 50, 2 — 52,5, 3 — 55, 4 — 57,5, 5 — 60, 6 — 62,5, 7 — 65, 8 — 67,5.

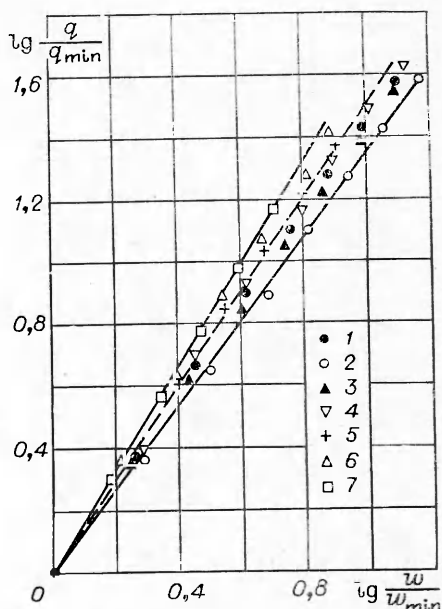


Рис. 4. Зависимость относительной скорости химической ионизации q/q_{\min} от относительной скорости реакции горения w/w_{\min} для постоянных составов смеси α :

1 — 0,78, 2 — 0,89, 3 — 1,00, 4 — 1,17, 5 — 1,35, 6 — 1,58, 7 — 1,88.

бедных составов эта зависимость также приблизительно выражается прямой, хотя и смещенной линией с $\operatorname{tg} \varphi = 2$. На рис. 4 полученные результаты (штриховая линия) занимают примерно среднее между сплошными линиями положение, соответствующее $\operatorname{tg} \varphi = 3/2$. Таким образом, использование вычисленных значений ω/ω_0 и ω/ω_{\min} на основании тепловой теории горения дает достаточно хорошее описание полученных в [12] закономерностей в широком диапазоне изменения составов смеси и разбавлений азотом.

Обратимся к экспериментальным данным по зависимости q и ω от начального давления смеси. Если представить корреляцию между q и ω в виде соотношения

$$q/q_0 = k \cdot \omega/\omega_0, \quad (3)$$

то линейная зависимость будет иметь место только тогда, когда коэффициент пропорциональности k будет сохранять свое постоянное значение, равное единице. В противном случае k должен зависеть от начальных параметров смеси.

Известно, что скорость реакции можно определить из соотношения $\omega \sim p^\nu$, где ν — эффективный порядок реакции горения. Если принять, что $q \sim p^m$, то при линейной связи между q и ω , согласно (3), должно быть $m = \nu$. Однако из данных работы [14] для пламен пропано-воздушной смеси состава $\alpha = 0,97$ в пределах изменения давления от 0,16 до 2 атм находим $\nu = 1,7$, а $m = 1,46$, что означает отсутствие линейной зависимости и при изменении давления.

Рассмотрим несколько соображений о зависимости между током ионизации и скоростью реакции горения. Ток ионизации сам по себе не является параметром пламенной плазмы, поскольку зависит от условий измерений. Однако при небольших напряжениях на датчике в условиях, близких к омической проводимости, он приблизительно пропорционален концентрации электронов n_e и было бы заманчиво по измерениям тока i судить о величине ω в пламени. Поэтому определение корреляции $i(\omega)$ в пламенах, как правильно отмечено в [9—11], представляет прикладной интерес.

Авторы [9—11] на основании анализа собственных экспериментальных данных пришли к выводу о наличии «пропорциональности измеряемого тока ионизации скорости химической реакции» для ламинарных углеводородно-воздушных пламен в достаточно широких пределах изменения начальных параметров горючей смеси (коэффициента избытка окислителя, степени разбавления инертными газами, давления и температуры). Однако недостатки принятого авторами способа обработки опытных данных и связанные с ними расхождения с результатами других исследований в сопоставимых условиях по концентрации n_e , скорости образования электронов q и значению коэффициента рекомбинации α_p были подвергнуты справедливой критике в [14, 17, 18].

Естественно, что существенные погрешности в определении n_e , q и α_p , связанных между собой уравнением баланса заряженных частиц [19], должны неизбежно привести к ошибочной связи между скоростями образования заряженных частиц q и химической реакции горения во фронте ламинарного пламени ω . По этой же причине нельзя считать достоверным и вывод авторов о линейной связи между измеряемым током ионизации и скоростью химической реакции горения.

Из приведенных выше результатов обработки данных [12, 13] следует, что в достаточно большой области изменений q имеется степенной характер зависимости от ω с показателем степени в пределах $\mu = 1,4—2,5$. Из упрощенного уравнения баланса ионов (электронов) $q = \alpha_p n_e^2$ имеем $q \sim i^2$, откуда $i^2 \sim \omega^\mu$ или $i \sim \omega^\gamma$, где $\gamma = 0,7—1,25$. Форма кривых q и ω во фронте ламинарного пламени близка к гауссовой кривой [14, 15]. Отсюда можно полагать, что соотношение между макси-

мальными и средними значениями q и ω остается неизменным, т. е. $i_{\max} \sim \omega_{\max}^2$.

При учете конвекционного и диффузионного членов уравнения баланса [17] показатель при i может снизиться до 1,5 и более (например, из данных [14] для пропано-воздушных пламен следует $q \sim n_e^{1,2}$, т. е. $q \sim i^{1,2}$). В этом случае $i \sim \omega^{0,93-1,67}$, во всем интервале γ $i_{\max} \sim \omega_{\max}^{0,7-1,67}$. Следовательно, γ в выражении $i \sim \omega^\gamma$ может сильно отличаться от 1, что дает значительное отклонение зависимости $i(\omega)$ от линейной.

На рис. 5 приведены зависимости $i(\omega)$ в виде коэффициента $k = \frac{i/i_0}{\omega/\omega_0}$ как функции α .

Значения $i=f(\alpha)$ получены в проходящих пламенах систем метан — воздух и пропан — воздух в условиях сферической бомбы при $p=600$ торр и $t_0=20^\circ\text{C}$. Для уменьшения погрешности при подсчете ω/ω_0 по уравнению (2) величины $u_n=f(\alpha)$ осреднялись с учетом данных разных авторов: для смесей метана — по [20, 21], для пропана — по [20]. Как видно из рис. 5, корреляции для воздушных пламен метана и пропана имеют различный характер. Для пламен метана пропорциональность $i/i_0=k \cdot \omega/\omega_0$ с точностью до $\pm 10\%$ ($k=1,0 \pm \pm 0,1$) сохраняется в узкой области $\alpha=0,87-1,04$, за пределами которой отклонение от $\alpha=1$ резко возрастает. Для пропана такая пропорциональность укладывается в более широкие границы $\alpha=0,93-1,32$. Данные по другим горючим, к сожалению, отсутствуют. Таким образом, в небольшом диапазоне начальных условий для некоторых практических применений зависимость $i(\omega)$ можно считать близкой к линейной.

В итоге анализ известного авторам экспериментального материала позволяет заключить, что связь между скоростями химической ионизации и горения сложна, не сводится к линейной зависимости и ее характер зависит от начальных условий и рода горючего. Ограниченность экспериментальных материалов по данному вопросу указывает на необходимость дальнейших исследований.

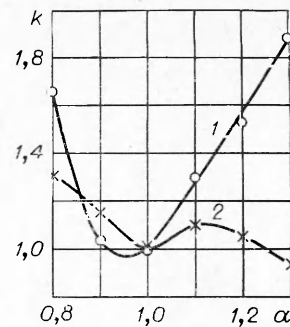


Рис. 5. Зависимости $k = \frac{i/i_0}{\omega/\omega_0}$ от состава смеси для проходящих пламен метан — воздух (1) и пропан — воздух (2).

Поступила в редакцию
10/VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. F. L. Tufts. Phys. Rev., 1906, 22, 193.
2. Г. С. Аравин. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1951.
3. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 579.
4. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 244.
5. Е. М. Степанов, Б. Г. Дьячков. Ионизация пламени и электрическое поле. М., «Металлургия», 1968, с. 97—101, 128—130.
6. H. F. Calcote, I. R. King. 5-th Symp. Comb., 1955, p. 423.
7. H. F. Calcote. 8-th Symp. Comb., Baltimore, 1962, p. 184.
8. Дж. Лаутон, Ф. Вайнберг. Электрические аспекты горения. М., «Энергия», 1976.
9. Н. Н. Иноземцев. Ионизация в ламинарных пламенах. М., Оборонгиз, 1959.
10. К. П. Власов, Н. Н. Иноземцев. Третье Всесоюзное совещание по теории горения. Т. 1, ВИНТИ, 1960, с. 60.
11. Н. Н. Иноземцев. Изв. АН СССР, ОТН. Энергетика и автоматика, 1960, 2, 59.
12. J. Peeters, C. Vinckier, A. Van Tiggelen. Oxidation and Combustion Reviews, 1969, 4, 93.
13. J. Peeters, A. Van Tiggelen. 12-th Symp. Comb., 1969, p. 437.
14. Е. С. Семенов, А. С. Соколик. ЖТФ, 1962, 32, 9, 1074.

15. Е. С. Шетинков. Физика горения газов. М., «Наука», 1965, с. 292, 290.
16. R. Burke, A. Van Tiggelen. Bull. Soc. Chim. Belges, 1965, 74, 426.
17. Н. А. Нестерко, В. С. Россихин, В. И. Твердохлебов. ЖФХ, 1963, 37, 4, 940.
18. H. F. Calcote. ARS J., 1962, 32, 7, 1137.
19. Л. А. Гуссак, Е. С. Семенов. ФГВ, 1975, 11, 6, 830.
20. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. М., Изд-во МГУ, 1957, с. 144, 145, 155.
21. В. П. Карпов, А. С. Соколик. Докл. АН СССР, 1961, 138, 4, 874.

О МЕХАНИЗМЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ПО ПОВЕРХНОСТИ ВО ВСТРЕЧНОМ ПОТОКЕ ГАЗА

М. В. Алексеев, А. Э. Аверсон

(Чебоксары)

Процесс распространения пламени по поверхности наименее изучен в теории горения, хотя упоминание о нем имеется еще в работе [1]. Известно, например, что при горении образцов в атмосфере различных газов образуется «конус горения», в результате чего скорость сгорания образца отличается от собственной скорости горения. Чтобы устранить этот эффект, при изучении процессов горения обычно применяют различного рода бронировки, замедляющие процесс распространения пламени по поверхности. Однако причины, вызывающие более быстрое распространение пламени по поверхности по сравнению с распространением в глубь вещества, до сих пор остаются невыясненными. В [1] в качестве одной из таких причин называется наличие вторичных реакций окисления в газовой фазе, способствующих увеличению потока тепла к невоспламенившейся поверхности. В то же время известно, что конус образуется и в инертной атмосфере, а величина его зависит от геометрии и размеров образца и от давления.

Остается невыясненным и механизм распространения пламени по поверхности веществ, не только способных к горению в инертной атмосфере, но и таких горючих, как полимеры, древесина, бумага и т. д. [2—4], для горения которых необходимо присутствие окислителя в окружающей газовой среде.

Отметим, что данные о распространении пламени по поверхности твердых горючих веществ получены в основном в «спокойной» среде, т. е. в отсутствии обдувающего потока газа. Влияние скорости движения газа на распространение пламени по поверхности рассмотрено в работах [5—14]. Если направление скорости обдувающего потока газа (v) совпадает с направлением скорости распространения пламени по поверхности (u), то во всех случаях наблюдается рост u при увеличении v [5—9]. Этот факт объясняется просто интенсификацией теплопередачи к свежей невоспламенившейся поверхности за счет заноса факела пламени перед фронтом распространения.

В случае встречного потока газа такой однозначной зависимости уже нет.

Например, для лесных горючих материалов скорость распространения пламени с увеличением скорости встречного потока воздуха либо незначительно уменьшается, либо остается практически постоянной [8, 9]. Распространение пламени по фильтровальной бумаге при небольших скоростях встречного потока воздуха происходило с постоянной скоростью, а дальнейшее увеличение скорости потока уменьшало величину u вплоть до погасания [10, 11]. Исследования распространения пламени по поверхности ПММА и смеси ПХА с ПММА показывают, что u растет с увеличением v до тех пор, пока не будет достигнута критическая скорость встречного потока газа ($v_{кр}$), а дальнейший рост v