

19. И. Я. Вишневецкий, А. П. Денисюк, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1979, 15, 1, 12.
20. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12, 498.
21. Y. B. Zeldovich, G. I. Barenblatt. Comb. Flame, 1959, 3, 1, 61.
22. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
23. В. В. Александров, А. А. Давыденко, Ю. А. Коваленко и др. ФГВ, 1984, 21, 1, 21.
24. А. И. Вольперт, С. И. Худиев. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975.

*Поступила в редакцию 15/VIII 1984,
после доработки — 16/IV 1986*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ПРИ ГАЗОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

С. Г. Бернатосян, А. А. Манташян

(Ереван)

Исследования осцилляций в процессах окисления углеводородов в проточных условиях в двухсекционном реакторе [1—3] позволили показать, что в этих системах возникают как затухающие, так и стабильные осцилляции. Система через затухающие осцилляции переходит в режим стабилизированного холодного пламени. Изменение параметров системы, таких как скорость потока, давление, температуры в первой секции T_1^0 и особенно во второй T_2^0 , где возникают осцилляции, позволяет получить режим стабильных, непрерывных осцилляций с определенной амплитудой и частотой колебаний. В зависимости от этих параметров стабильные осцилляции могут быть гармоническими, квазигармоническими или релаксационными. Для детального изучения осцилляций, установления их природы необходимо определить их характеристики в различных точках реактора: по его вертикальному и горизонтальному сечениям. Выяснить, осциллирует ли весь объем реактора одновременно или имеет место последовательное распространение холоднопламенной волны, возникающей в определенной точке реактора.

Эксперименты проводили в двухсекционном цилиндрическом реакторе ($l_1 = 330$ мм, $l_2 = 140$ мм, $d_1 = d_2 = 60$ мм) с отдельным терморегулируемым подогревом секций [1] при $T_2^0 = 570 \div 600$ К. Давление в реакторе $p = 42 \div 45$ кПа, а время контакта во второй секции $\tau_2 = 10 \div 60$ с.

Изучалось осцилляционное окисление пропана ($C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, пропилена ($C_3H_6 : O_2 = 1 : 1$), а также смесей, содержащих пропан и пропилен в разных соотношениях — $C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 1 : 1 : 2$; $C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 2 : 1 : 3$.

Осцилляции температуры фиксировались тонкими нихром-копелевыми термопарами ($d = 0,05$ мм), предварительно обработанными диэтиловым эфиром ортокремниевой кислоты с целью пассивации поверхности. Две термопары вводились с двух торцов реактора через входной и выходной штуцеры соответственно, спай которых находился на расстоянии 13 см друг от друга и при необходимости могли передвигаться. Через боковой штуцер по вертикальной оси была опущена третья термопара. Спай последней достигал до горизонтальной оси реактора и находился на расстоянии 6 см от одной и 7 см от другой термопары. Одновременно записывались показания всех трех термопар на самописце.

Предварительно проведены эксперименты в статических условиях. Выключался подогрев первой секции реактора, а во второй устанавливалась температура 580 К. После заполнения реактора пропанокислородной смесью при $p = 45$ кПа отключалась струя. Запись показаний тер-

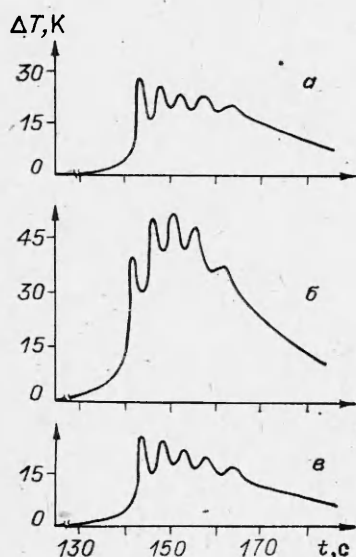


Рис. 1. Фиксирование холоднотламенных пульсаций, возникающих при окислении пропана ($C_3H_8:O_2 = 1:1$) в закрытом реакторе при $p = 45$ кПа и $T_2^0 = 590$ К в трех точках по горизонтальной оси реактора на расстоянии от ее начала 5 (а), 65 (б) и 135 мм (в).

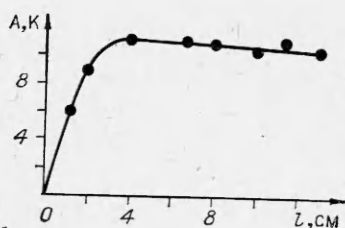


Рис. 2. Зависимость амплитуды стабильных осцилляций по длине реактора на расстоянии l от начала его в процессе окисления эквимольной пропанокислородной смеси.

мопар показывает, что в центре и по краям реактора появляются разогревы, затем они резко возрастают и система в дальнейшем находится в колебательном режиме, характерном для холоднотламенного окисления в статических условиях (рис. 1). Интенсивность осцилляций усиливается во времени и далее ослабевает с расходом реагентов. Осцилляции затухают, и температура в реакторе непрерывно уменьшается до первоначальной. Разогревы и пульсации в центре более интенсивны, чем по краям реактора. Однако число пульсаций во всех точках совпадает, но расположенные у входа и выхода термомпары регистрируют осцилляции через некоторое время после начала пульсаций в центре (через 1 и 1,2 с соответственно).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в центре реактора возникают последовательные холоднотламенные вспышки, распространяющиеся в обе стороны к торцам реактора [4, 5]. В работе [6] на примере бутанокислородных смесей отмечен и другой случай — холодное пламя возникло в верхней части цилиндрического сосуда и распространялось вниз. Яркость свечения фронта пламени по ходу распространения при этом уменьшалась. Достигая примерно середины реактора, фронт холодного пламени исчезал, сливаясь с усиливающимся общим свечением в нижней части реактора. В динамических условиях при определенных скоростях потока холоднотламенные вспышки, как правило, возникали в конце реактора и распространялись к началу реактора [7, 8]. Таким образом, различные условия, геометрические формы и размеры реакционного сосуда могут приводить к различным случаям возникновения и распространения холоднотламенных вспышек.

Дальнейшие эксперименты проводились в проточных реакторах с включенным подогревом первой секции ($T_1^0 = 567$ К). Зондирование температуры по горизонтальной оси второй секции в режиме стабильных осцилляций показывает, что амплитуды осцилляций по мере передвижения температуры от входа к выходу из реактора на начальном участке на протяжении нескольких сантиметров возрастают и далее не меняются по всей длине второй секции. Данные, полученные при $p = 44$ кПа, $T_1^0 = 568$ К, $T_2^0 = 586$ К и $\tau_2 = 30$ с, показаны на рис. 2. Осцилляции, зафиксированные при этих параметрах, гармонические, происходят синхронно и совпадают по фазе.

В случае релаксационных осцилляций, которые возникают при уменьшении T_2^0 или изменении скорости газового потока, наблюдается иная картина. Когда резкие вспышки чередуются с длительными перио-

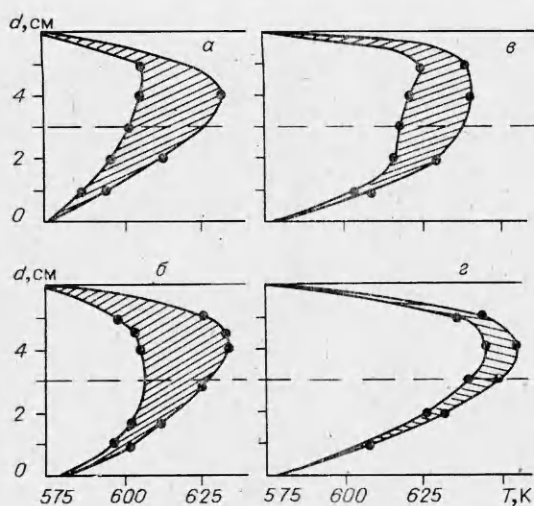


Рис. 3. Профили температур по вертикальному сечению реактора в режиме стабильных осцилляций для различных эквимольрных углеводородоокислородных смесей.

а) $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$; б) $C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 2 : 1 : 3$; в) $C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 1 : 1 : 2$; г) $C_3H_6 : O_2 = 1 : 1$.

и только спустя 2—4 с (в зависимости от условий) при выходе из реактора. Причем, чем больше период релаксационных осцилляций, тем больше отставание в фазах осцилляций, регистрируемых в начале и в конце реактора. Следовательно, в случае релаксационных осцилляций, когда лимитирующими являются скорость поставки реагентов и соответственно время возникновения необходимых концентраций активных промежуточных продуктов, вспышка возникает у входа в реакционную зону и распространяется к концу ее со скоростью 10—13 см/с в зависимости от условий.

Зондирование реактора по вертикальной оси в режиме стабильных осцилляций показывает, что при перемещении термометры сверху вниз вначале увеличивается амплитуда осцилляций, а затем уменьшается по мере приближения к нижней стенке реактора.

Максимальные значения амплитуды фиксируются выше горизонтальной оси. Периоды колебаний во всех точках совпадают. Температурные профили по амплитудам колебаний, построенные на основе данных измерений в случае окисления пропана, пропилена и пропанопропиленовых смесей при $p = 42$ кПа, $T_2^0 = 575$ К и $\tau_2 = 30$ с, приведены на рис. 3. Ограниченная двумя кривыми заштрихованная область показывает изменения амплитуды по сечению реактора. Похожие асимметричные температурные профили в случае стабилизированных холодных пламен пропана и пропилена зарегистрированы в работах [9, 10].

В [11] изучено распределение продуктов реакции в стабилизированном холодном пламени в двухсекционном реакторе с помощью зонда-пробоотборника. Выяснилось, что распределение основных продуктов реакции по вертикальному сечению реактора полностью соответствует распределению температуры. Такое соответствие, очевидно, есть следствие химического процесса в холоднопламенном и осцилляционном режимах. В режиме стабильных осцилляций пропана и пропилена появляется асимметричный температурный профиль с максимумом выше горизонтальной оси реактора на 1 см (см. рис. 3, а, г). В процессе осцилляционного окисления пропанопропиленовых смесей (см. рис. 3, б, в) по-прежнему сохраняются асимметричные профили, хотя для смеси, более богатой пропиленом ($C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 1 : 1 : 2$), температурный профиль несколько сглаживается. С увеличением содержания пропилена происходит уменьшение амплитуд колебаний, в то время как температурные разогревы увеличиваются. Наименьшие амплитуды и наибольшие разогревы фиксируются в случае окисления чистого пропилена (см. рис. 3, г). Если максимальный рост температуры реакции по сравнению с температурой стенки при окислении пропана составляет $\Delta T_{\max} = 55$ К, то в случае пропилена эта величина достигает 80 К. Вероятно, причиной асимметричного температурного профиля, который отличается от обычно

наблюдаемого максимума температуры в центре реактора, могут быть конвекционные процессы.

С возрастанием температуры стенки при окислении пропана ΔT сначала растет, а затем уже в режиме стабилизированного холодного пламени без каких-либо его пульсаций заметно уменьшается. Совершенно другая картина наблюдается при осцилляционном окислении пропилена: увеличение температуры стенок реактора сначала несколько увеличивает ΔT , однако затем не приводит к какому-либо изменению ΔT , как будто изменение температуры реагирующей смеси совершенно не влияет на его интенсивность. С возрастанием температуры уменьшаются амплитуды осцилляций. Эти результаты хорошо согласуются с данными по холодным пламенам пропилена [10].

Полученные данные свидетельствуют о тесной взаимосвязи химических процессов и разогревов в осцилляционном и холоднотемном режиме окисления. Возникновение сложных температурных профилей ставит необходимость учета влияния градиента температур на кинетику процесса окисления углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Бернатосян, А. А. Манташян. Арм. хим. ж., 1983, 36, 1, 28.
2. А. А. Манташян, С. Г. Бернатосян. Хим. физика, 1983, 1, 8, 1064.
3. А. А. Mantashyan, S. G. Bernatosyan, T. R. Simonyan. Oxid. Commun., 1983, 5, 1—2, 207.
4. D. M. Newitt, L. S. Thornes. J. Chem. Soc., 1937, p. 1669—1677.
5. J. N. Bradley, G. A. Jones, G. Skirrow. Tenth Symp. (Intern.) Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1965.
6. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян. ФГВ, 1979, 15, 2, 165.
7. M. Prettre, P. Dumanois, P. Laffite. C. r. Acad. Sci., 1930, 191, 9, 414.
8. M. Prettre. Bull. Soc. Chim. Fr., 1932, 41, 9, 1132.
9. Р. А. Саядян. Канд. дис. ИХФ АН АрмССР, 1982.
10. T. R. Simonyan, A. A. Monthashyan. React. Kinet. Catal. Lett., 1981, 17, 3—4, 319.
11. М. Дж. Погосян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян. Арм. хим. ж., 1982, 35, 5, 381.

Поступила в редакцию 5/VIII 1985,
после доработки — 4/III 1986

ДЕТОНАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЭРИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

*Б. Н. Кондриков, Г. Д. Козак, В. Б. Обломский,
А. В. Савкин*

(Москва)

Распространение детонационных волн (ДВ) в аэрированных жидких системах, способных к экзотермической химической реакции, представляет значительный интерес как в теоретическом отношении, так и в плане обеспечения безопасности химических производств. В работах [1, 2] проведены измерения и расчет параметров ДВ в аэрированных водных растворах солей азотной кислоты. В данной работе рассматриваются режимы детонационных превращений в жидких органических нитропроизводных — динитрате диэтиленгликоля (ДНДЭГ) и нитрометане. Иницирование детонации в пористом нитрометане описано в [3]. Пористость создавалась непрерывным пропусканием пузырьков воздуха через жидкость. Концентрация пузырьков была небольшой и не вполне определенной. Параметры стационарного распространения детонационного превращения не определялись.