

ЛИТЕРАТУРА

1. Чизрайт. Теплопередача, 1968, 1, 1.
2. Влит, Лайю. Теплопередача, 1969, 1, 73.
3. Себеси, Кхаттаб. Теплопередача, 1975, 3, 161.
4. Ното, Мацумото. Теплопередача, 1975, 4, 139.
5. Плам, Кеннеди. Теплопередача, 1977, 1, 83.
6. Ю. С. Чумаков. ТВТ, 1983, 21, 4, 807.
7. D. B. Spalding. GENMIX: A General Computer Program for Two-dimensional Parabolic Phenomena. Pergamon Press, 1977.
8. В. К. Баев, В. И. Головичев, В. А. Ясаков. Двумерные турбулентные течения реагирующих газов. Новосибирск: Наука, 1976.
9. F. Tamanini, T. Ahmadi. — In: Pap. 7-th Int. Colloq. Gasdyn. Explos. and React. Syst. Gottingen, Aug. 1970. N. Y., 1981.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ ВОДОРОДОКИСЛОРОДНЫХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННЫХ И ДИФфуЗИОННЫХ ПЛАМЕН

*Н. В. Тарасенко, А. А. Сагиндыков, Г. И. Ксандопуло
(Алма-Ата)*

Одна из актуальных проблем химической технологии состоит в нахождении новых методов переработки углеводородного сырья. Одновременно с совершенствованием классических способов проведения пиролиза идут поиски принципиально иных путей ведения процесса с применением катализаторов, активных теплоносителей, новых источников энергии и т. п. Анализ литературных данных показывает, что для этих целей можно использовать процесс горения — проведение реакций пиролиза непосредственно в пламенах [1, 2]. Такой подход по сравнению с другими способами пиролиза обладает рядом преимуществ. Во-первых, высок коэффициент использования энергии топлива (до 98%). Во-вторых, при проведении пиролиза в режиме горения довольно эффективно используются активные частицы (атомы и радикалы), генерируемые во фронте пламени, так как имеет место прямой контакт крекируемого топлива с факелом пламени, а пламя является не только источником тепла, но и генератором активных частиц, играющих большую роль в иницировании и развитии процессов пиролиза.

В этом направлении представляется перспективным использование метода погружного горения [3, 4], сочетающего достоинства проведения пиролиза в режиме горения с наличием эффективной закалки продуктов реакции. Такой метод переработки углеводородного сырья обладает большими технологическими возможностями. Как технологический прием, погружное горение находит применение при концентрировании растворов солей и кислот, очистке промышленных сточных вод, опреснении морской воды [3], получении непредельных углеводородов [4]. В качестве метода внутрискважинной газификации углеводородного сырья оно может найти применение при воздействии на нефтяные пласты с целью увеличения нефтеотдачи.

В настоящее время очевидно, что для успешного применения погружного горения при решении технологических задач необходима разработка научно-технических основ метода. Для этой цели важно определение оптимальных условий формирования так называемой зоны «химической активности» факела, т. е. проведение исследований по распределению атомов и радикалов в продуктах сгорания различных топлив. Эти исследования представляют также интерес для факельного зажигания горючих смесей и иницирования внутрисластового горения нефтей.

Имеющиеся в литературе данные по распределению активных час-

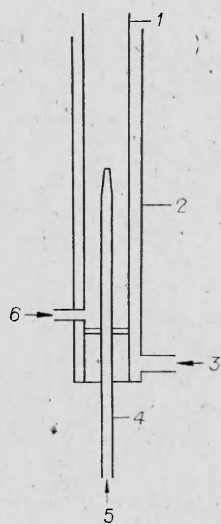


Рис. 1. Пламеразделительная горелка с охлаждением между конусного пространства.

1 — внешний экран; 2 — рубашка охлаждения; 3 — охлаждающий агент; 4 — горелка; 5 — горючая смесь; 6 — топливо или окислитель.

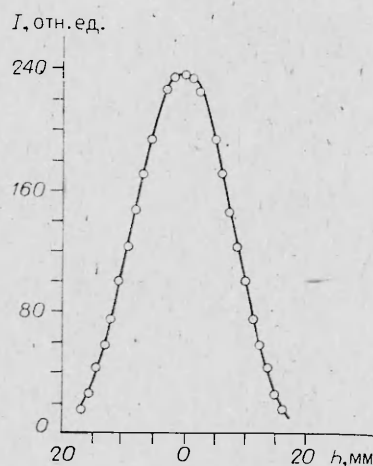


Рис. 2. Кривая чувствительности резонатора (0 — центр резонатора, h — высота резонатора).

тип в продуктах сгорания различных топлив разрозненны, неоднозначны, а порой и противоречивы [5—13].

Цель настоящей работы — исследование методом ЭПР-спектроскопии распределения атомарного водорода в продуктах сгорания водородо-кислородных предварительно перемешанных и диффузионных пламен различного состава при атмосферном давлении.

Исследование проводилось при организации пламени непосредственно в резонансной полости радиоспектрметра на пламеразделительной горелке Теклу — Смиттелса — Ингла [14], конструктивные особенности которой позволяли выбрать ее в качестве модели погружной горелки. Горелка состоит из двух концентрических кварцевых трубок, одна из которых — собственно горелка, другая — внешний экран (рис. 1). В качестве охлаждающего агента использовался поток охлажденного воздуха. Диаметр внешнего экрана составлял 6,2 мм, диаметр среза сопла внутренней трубки равен 0,67 мм. Внутренняя поверхность экрана обработке какими-либо реагентами не подвергалась, так как известно, что при давлениях, близких к атмосферному, гетерогенная гибель атомарного водорода несущественна.

Идентификацию и измерение абсолютных концентраций атомарного водорода проводили на радиоспектрметре РЭ-1301. Чувствительность прибора по дифенилникрилгидразилу (ДФНГ) составляла 10^{-11} г-моль, разрешающая способность $4 \cdot 10^{-3}$ Т, время развертки 0,5 и 3,0 мин. Для уменьшения разогрева резонатора верхнюю и нижнюю крышки последнего охлаждали водой. Для плавного перемещения горелки вверх и вниз относительно центра резонатора применяли специальное автоматическое устройство с шагом 1,00 мм. Локальную чувствительность резонатора определяли экспериментально по наблюдаемой интенсивности одной из линий спектра ЭПР точечного образца Мп в решетке MgO при перемещении его вдоль оси резонатора. Кривая чувствительности резонатора представлена на рис. 2.

При организации горения непосредственно в полости резонатора радиоспектрметра измеряется не локальная концентрация активных частиц в той или иной точке пламени, а их «валовая» концентрация, усредненная по объему трубки, заключенной в резонансной полости радиоспектрметра. Достоинства метода состоят в том, что он позволяет про-

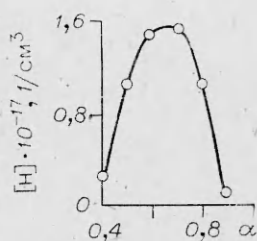


Рис. 3. Зависимость максимальной концентрации атомарного водорода от состава горючей смеси.

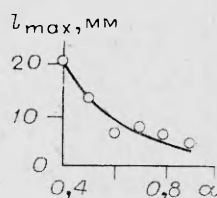


Рис. 4. Зависимость расстояния от среза сопла горелки, на котором наблюдается максимальная концентрация атомарного водорода, от состава горючей смеси.

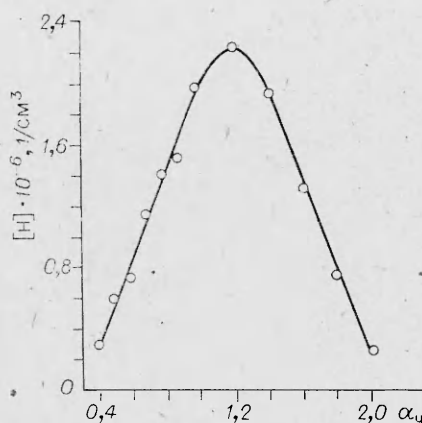
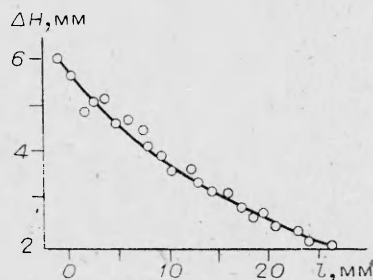


Рис. 5. Зависимость максимальной концентрации атомарного водорода от соотношения окислитель/топливо (диффузионное пламя).

Рис. 6. Зависимость ширины спектральной линии атомарного водорода от расстояния между срезом сопла горелки и центром резонатора (ΔH — ширина линии спектра ЭПР атомарного водорода в относительных единицах).



водить измерения, не искажая процессов, протекающих в пламени, и определять концентрации активных частиц при атмосферном давлении. Наиболее приемлем этот метод при исследовании активных частиц в продуктах сгорания, т. е. в области пламени, где из-за высоких температур использовать зондовую технику трудно. Для расчета абсолютных концентраций активных частиц необходимо знать распределение температуры по объему резонатора, что сделать это мешает сложность температурных полей. Поэтому для расчетов бралась усредненная по объему температура, равная теоретической температуре сгорания смеси определенного состава, полученная из термохимического расчета.

Наблюдавшийся спектр атомарного водорода хорошо известен из многочисленных экспериментальных данных [15] и представляет собой дублет с расщеплением в $5 \cdot 10^{-2}$ Т. Расчет абсолютной концентрации атомарного водорода производится по газообразному эталону — молекулярному кислороду [16, 17].

Предварительно перемешанные пламена. Для водородокислородных смесей различного состава были сняты зависимости концентрации атомарного водорода от расстояния l между срезом сопла горелки и центром резонатора радиоспектрометра. Коэффициент избытка окислителя α изменялся от 0,4 до 0,9. Объемная скорость горючей смеси оставалась во всех опытах постоянной и составляла $4,2 \text{ см}^3/\text{с}$.

Все кривые распределения были аналогичны по форме, проходили через явно выраженный максимум (приходящийся на зону свечения) и лежали в диапазоне $l \sim 30$ мм. Если учесть, что высота внутреннего светящегося конуса пламени составляла 2—3 мм от среза горелки, то становится ясно, что атомарный водород в этих условиях наблюдается далеко за фронтом пламени в зоне сгоревших газов. По точкам миниму-

мов кривых распределения $[H] = f(l)$ построен график зависимости концентрации атомарного водорода от состава горючей смеси (рис. 3). Видно, что максимум концентрации атомарного водорода лежит в области богатых топливом пламен ($\alpha = 0,6 \div 0,7$) и составляет $1,6 \cdot 10^{17}$ $1/\text{см}^3$.

На рис. 4 представлена зависимость расстояния, на котором наблюдается максимальная концентрация атомарного водорода, от состава горючей смеси. Видно, что с увеличением α от 0,4 до 0,9 область l , в которой обнаруживается максимальная концентрация атомарного водорода, сдвигается против потока, так как с увеличением α растет нормальная скорость горения. Таким образом, имеется какая-то оптимальная область $\alpha = 0,5 \div 0,6$, в которой концентрация атомов водорода довольно высока, и в то же время расстояние, на котором оно наблюдается, достаточно удалено от среза горелки.

Диффузионные пламена. При организации диффузионного горения водорода в резонаторе радиоспектрометра водород подавали во внутреннюю трубку горелки, кислород — во внешнюю через боковое отверстие экрана (см. рис. 1). Таким образом, смещение водорода с кислородом происходило только на выходе водорода из сопла горелки. Доступ воздуха через верхний и нижний торцы экрана был исключен. Расход водорода и кислорода варьировался таким образом, чтобы суммарная скорость потока во всех опытах была постоянной и составляла $4,2$ $\text{см}^3/\text{с}$. Соотношение окислитель/топливо, которое определялось как α_v , менялось в широких пределах: $\alpha_v = 0,4 \div 2,0$. При $\alpha_v < 0,4$ сигнал атомарного водорода не фиксировался прибором, вероятно, вследствие того, что концентрация атомарного водорода в этих условиях была ниже чувствительности радиоспектрометра. Все кривые распределения атомарного водорода $[H] = f(l)$ проходили через максимум. Протяженность области l , в которой обнаруживались атомы водорода, составляла $25-30$ мм, т. е. приблизительно такая же, как и в случае предварительно перемешанных водородо-кислородных пламен. По точкам максимумов кривых распределения построен график зависимости максимальной концентрации атомарного водорода от соотношения окислитель/топливо (рис. 5). Максимальная концентрация атомарного водорода наблюдается при $\alpha_v = 1,2$, т. е. смещена по сравнению с предварительно перемешанными водородо-кислородными пламенами в область более бедных топливом пламен, и составляет 10^{16} $1/\text{см}^3$, что на порядок меньше, чем в предварительно перемешанных пламенах.

Ширина спектральной линии атома H. В ходе экспериментов замечено, что ширина спектральной линии атомарного водорода не остается постоянной, а изменяется с расстоянием от среза сопла горелки по оси факела. При передвижении горелки вниз, т. е. с увеличением l , ширина линии монотонно уменьшается, как показано на рис. 6. Этот результат можно объяснить тем, что молекулярный кислород расходуется главным образом в реакционной зоне (светящийся внутренний конус) перемешанного ламинарного пламени, и его концентрация постепенно уменьшается с удалением от зоны реакции. При горении водорода в пламени и продуктах сгорания присутствуют различные парамагнитные частицы: молекулярный и атомарный кислород, гидроперекисный радикал, гидроксил. Однако концентрация атомов H в богатых топливом пламенах значительно выше, чем всех прочих атомов и радикалов, поэтому вклад в уширение спектральной линии атома водорода от взаимодействия его с другими парамагнитными частицами мал. Спин-обменное взаимодействие атомов H друг с другом, видимо, также не вносит существенного вклада в уширение спектральной линии, так как изменение ширины линии происходит не симбатно концентрационному профилю атомов водорода. Концентрация же молекулярного кислорода намного превосходит концентрацию промежуточных нестабильных преобразований. Поэтому можно считать, что основной источник уширения спектральной линии атома H состоит во взаимодействии атомарного водорода с молекулярным кислородом [15].

Для диффузионных водородокислородных пламен изменение ширины спектральной линии атома Н аналогично. В предварительно перемешанных и в диффузионных пламенах не обнаружено изменения ширины спектральной линии атома водорода от соотношения окислитель/топливо.

Поступила в редакцию 29/IV 1984,
после доработки — 4/VII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
2. А. Д. Кокурин. Там же.
3. П. Г. Удыма. Аппараты с погружными горелками. М.: Машиностроение, 1965.
4. Е. И. Кордыш, А. Ф. Кузнецова, В. И. Часовских. Хим. технология, 1973, 5, 330.
5. J. E. Bennett, V. Mile, R. Summers. Nature, 1970, 225, 932.
6. И. Б. Самойлов. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, 8, 1772.
7. Е. С. Семенов. Хим. физика, 1982, 8, 1122.
8. S. Noda, M. Miura, H. Yoshida. Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, 53, 4, 841.
9. M. A. N. Kadirgan, V. G. Bregeon. J. Chim. Phys. et Phys.— Chim. biol., 1981, 78, 3, 259.
10. И. Б. Самойлов, О. Б. Ряшиков, В. В. Зайчиков и др. Докл. АН СССР, 1972, 205, 5, 1138.
11. Л. А. Гуссак, О. Б. Ряшиков, И. Б. Самойлов и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, 2, 298.
12. А. Е. Вишневецкий, В. П. Богославский, И. Б. Самойлов. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, 4, 749.
13. Ю. М. Гершензон, В. В. Дубинин, Г. И. Ксандопуло и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, 2, 464.
14. В. И. Кондратьев. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
15. В. Н. Панфилов. Кинетика и катализ, 1962, 3, 2, 643.
16. A. A. Westenberg, N. de Haas. J. Chem. Phys., 1964, 40, 10, 3087.
17. В. П. Балахнин. Канд. дис. ИХФ АН СССР, 1966.

ОСОБЕННОСТИ ОКОЛОПРЕДЕЛЬНОГО ДИФфуЗИОННОГО ГОРЕНИЯ ПММА

В. И. Еремин, В. М. Николаев

(Москва)

Актуальность исследования предельных условий диффузионного горения диктуется практической необходимостью разработки количественных критериев подавления пожаров на различных объектах.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования особенностей околопредельного диффузионного горения ПММА при быстром снижении концентрации кислорода в спутном потоке. Экспериментальная установка аналогична используемой при определении кислородного индекса полимеров. Скорость потока газовой смеси 1 см/с. Образец ПММА размерами 1×1×8 см поджигали сверху в потоке воздуха, который после выхода горения на стационарный режим отключали и одновременно подавали при помощи электропневмоклапана азотно-кислородную смесь известного состава.

Оказалось, что в зависимости от состава смеси существуют различные режимы потухания пламени ПММА. При объемной концентрации кислорода $16,8 \leq C \leq 18,0\%$ после подачи газовой смеси прекращалось распространение пламени сверху вниз по образцу, передняя кромка пламени поднималась вдоль образующей конуса зоны пиролиза на 2—3 мм и стабилизировалась в этом положении. Затем, как показано на рис. 1, наблюдалось выгорание конусообразной зоны пиролиза. При этом размеры пламени уменьшались, его цвет изменялся от ярко-желтого до бледно-голубого, светимость зоны пиролиза заметно возрастала. Вплоть до срыва горения пламя оставалось устойчивым.