

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем.— М.: Наука, 1967.
2. Ермолаев Б. С., Коротков А. И., Фролов Ю. В. ФГВ, 1970, 6, 3, 277.
3. Струнин В. А., Дьяков А. П., Манелис Г. Б. ФГВ, 1981, 17, 1, 19.
4. Новиков С. С., Потулов В. Ю., Чуйко С. В. Горение конденсированных систем.— Черноголовка, 1977.
5. Струнин В. А., Манелис Г. Б. ФГВ, 1979, 15, 5, 24.
6. Cohen S., Price G. F. J. Spacecraft and Rockets, 1975, 12, 10, 60.

Поступила в редакцию 25/II 1988,
после доработки — 18/V 1988

УДК 541.128 + 622 : 662.766

СТРУКТУРА ФРОНТА БЕДНЫХ НЕИНГИБИРОВАННЫХ И ИНГИБИРОВАННЫХ ПЛАМЕН АЦЕТИЛЕНА

С. П. Новикова, В. К. Манжос
(Алма-Ата)

Интерес к изучению горения ацетилена обусловлен его высокой взрыво- и пожароопасностью, а также отсутствием до настоящего времени полного представления о механизме превращения C_2H_2 при горении. Цель настоящей работы — анализ структуры низкотемпературной зоны пламени ацетилена с воздухом и влияния порошкообразных ингибиторов на горение.

Исследованы (при атмосферном давлении) пламена бедных предварительно перемешанных смесей ацетилена с воздухом с объемным содержанием горючего 4,1 и 4,8 % C_2H_2 , а также ингибированной порошками смеси с содержанием ацетилена 4,8 %.

Пламя стабилизировалось на кварцевой конической горелке с диаметром сопла 4 мм. Состав исходных, промежуточных и конечных продуктов в зоне горения, как и в [1], изучался масс-спектральным методом с непрерывным отбором проб [2]. В качестве внутреннего стандарта взят аргон, по отношению к которому определялись коэффициенты чувствительности предварительно обнаруженных индивидуальных веществ. Погрешность определения компонентов $\pm 2\%$. Кварцевый неохлаждаемый пробоотборник с углом раствора конуса $\sim 20^\circ$ имел диаметр входного отверстия ~ 40 мкм и не вызывал визуальных возмущений фронта пламени во время отбора. Место отбора находилось на $1/3$ высоты пламени от его основания. Расстояние в пламени измерялось с помощью модифицированной отсчетной трубки ОТ-1 с точностью до 0,01 мм.

Температура во фронте исследуемых пламен измерялась вольфрам-рениевыми термопарами ВР-5/20 с диаметром проводов 20 мкм. Термопары имели П-образную форму с размером плеч $\sim 1,5$ мм. Для уменьшения каталитического влияния термопровода покрывались слоем плавленого диоксида кремния. Диаметр слоя ~ 30 мкм, максимальная погрешность температурных измерений ± 20 К вблизи границы светящейся зоны и существенно меньше в области низких (близких к комнатным) температур.

Общая надежность результатов проверялась по выполнению закона сохранения элементов в каждой точке фронта пламени, что обеспечивает проверку всех полученных данных — профилей составов и температур. Отклонение содержания элементов во фронте в сравнении с их исходными значениями не превышало максимально 15 % по водороду, 10 % по углероду и кислороду, что можно считать вполне корректным для данных измерений.

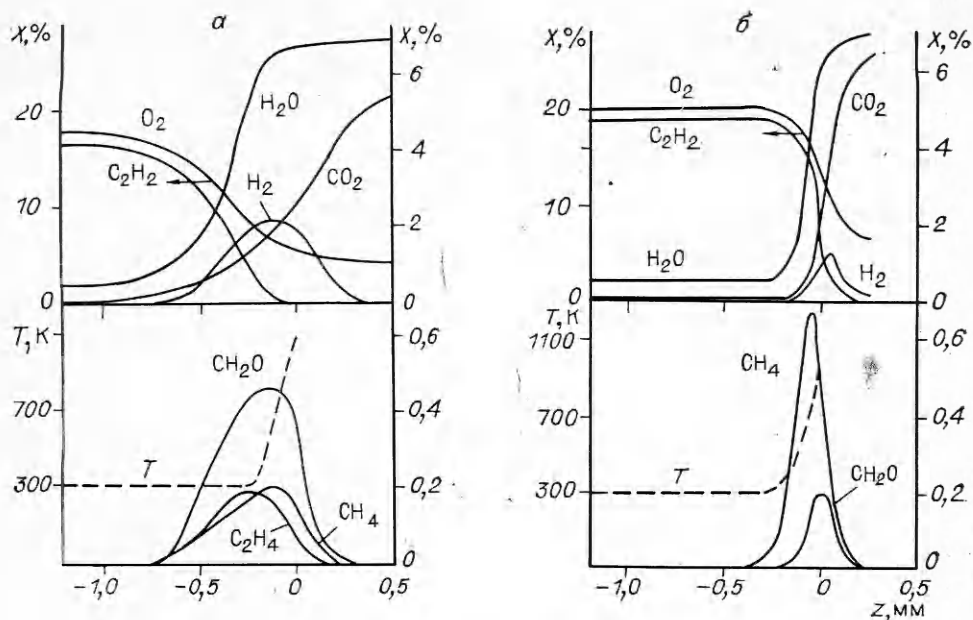


Рис. 1. Профили концентраций компонентов во фронте пламени ацетилена с воздухом.
а) 4,1 % ацетилена; б) 4,8 % ацетилена.

Аэрозольные частицы ингибирующих порошков вводились в горючую смесь аналогично [3]. Распыленный раствор соли пропускали через печь с температурой выше 573 К, затем пары воды вымораживали при температуре замораживания этанола (156 К). Эффективность влияния порошков на процесс распространения пламени определяли в вертикальной трубе, как в [4], а изменение скорости горения под действием добавок аэрозолей определяли методом горелки. Результаты изучения предпламенной области представлены на рис. 1, 2, где по оси абсцисс даны расстояния по нормали от внутренней границы светящейся зоны, принятой за ноль отсчета. Направление в сторону исходной смеси принималось отрицательным, в сторону зоны догорания (не рассматриваемой в данной работе) — положительным.

Найдено, что низкотемпературная зона реакций C_2H_2 в пламени почти в 3—4 раза уже, чем в пламенах насыщенных углеводородов — пропана, гексана, гексена. Если для пламени пропана эта область составляет ~1,6 мм, гексана и гексена ~2,0 мм [5], то для ацетиленовоздушного пламени с содержанием 4,1 % C_2H_2 она равна ~0,8 мм, а с содержанием 4,8 % C_2H_2 ~0,3 мм (см. рис. 1). В пределах этой зоны происходит почти полное превращение ацетилена и образование наряду с промежуточными конечных продуктов горения — CO_2 и H_2O . На рис. 2 представлены профили концентраций компонентов смеси, ингибированной гидрофосфатом аммония. Хотя поведение исходных веществ в ингибированном пламени отличается от наблюдаемого в других пламенах углеводородов [1], профили концентраций конечных продуктов также сдвинуты в горячую зону. Отмечено увеличение образования водородсодержащих промежуточных соединений. Эффективность влияния некоторых из изученных порошков на пламя ацетилена с воздухом приведена в таблице, из которой видно, что наиболее сильное флегматизирующее действие на горение оказывает гидрофосфат аммония. Под влиянием ингибиторов снижаются температура на внутренней границе светящейся зоны (примерно на 100 К) и объемная скорость выделения тепла в предпламенной зоне (рис. 3).

Полученные результаты показывают, что превращение ацетилена в бедных пламенах начинается не в горячей зоне, а в предпламенной, при относительно низких температурах.

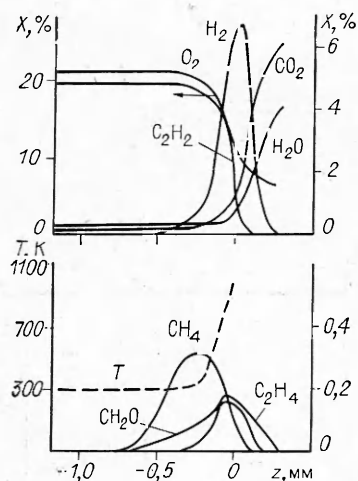


Рис. 2. Профили концентраций компонентов во фронте пламени смеси 4,8 % ацетилена + воздух, ингибированной гидрофосфатом аммония.

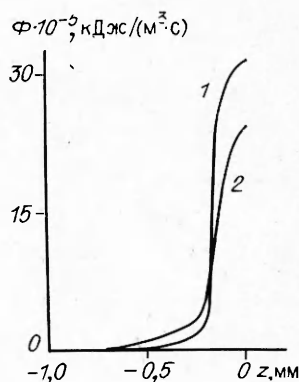


Рис. 3. Профили объемной скорости тепловыделения в бедных пламенах ацетилена с воздухом.

1 — неингибированное пламя; 2 — ингибированное.

В большинстве работ, посвященных изучению пламени ацетилена, рассматривалось лишь высокотемпературное сгорание при $T \geq 1000 \div 1200$ К [6, 7]. Согласно полученным в настоящей работе данным, в зоне высоких температур в основном осуществляются окисление водорода и взаимодействие оксида углерода и гидроксильных радикалов с образованием CO_2 и атомов водорода. В этом случае в соответствии с экспериментально наблюдаемыми концентрациями CO_2 можно предполагать образование в горячей зоне фронта большого количества атомарного водорода, диффузионный поток которого способствует реакциям превращения исходного ацетилена в низкотемпературной области пламени, как в [8, 9]:



либо



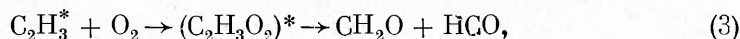
С образованием радикалов C_2H_3 и C_2H в условиях очень богатых смесей, вплоть до 100 % C_2H_2 , в реакционной смеси будут преобладать процесс димеризации ацетилена, сопровождаемый значительным тепловыделением, экзотермическое превращение ди- и триацетилена в среде

Эффективность влияния порошков на пламя C_2H_2 — воздух

| Ингибитор | Метод трубы | | Метод горелки | |
|-------------------------------|---------------------|---|-----------------------------|------------------------------|
| | Кол-во порошка, г/л | Снижение скорости распространения пламени | Концентрация аэрозоля, мг/л | Снижение скорости горения, % |
| NaHCO_3^* | 0,11 | в 2,2 раза | — | — |
| K_2O_4 | 0,22 | в 6 раз | 0,5 | 3 |
| KB | 0,18 | Пламя не распространяется | 0,5 | 5 |
| KI | 0,11 | То же | 0,5 | 11 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 0,09 | » | 0,5 | 18 |

* Основной компонент стандартных огнетушащих порошков.

C_2H_2 . В случае бедных смесей доля ацетилена, убывающего по этим каналам, в отличие от [9—11] будет уменьшаться из-за возникновения быстрой реакции окисления кислородом радикалов $C_2H_3^*$ и C_2H :



В бедных смесях наряду с (4) и (5) в области низких температур становится возможной реакция

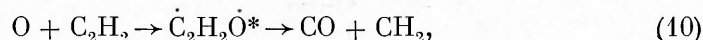


При этом ее вклад в процесс убыли атомарного водорода пропорционален концентрации кислорода в горючей смеси.

Появление радикала HO_2 приводит к образованию при низких температурах гидроксильных радикалов и атомов кислорода по следующим каналам:



Следовательно, возникают условия для низкотемпературных реакций ацетилена с атомами кислорода, предложенных в [12]:

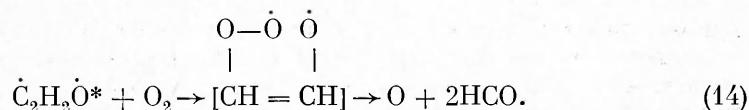


Однако в [12] не показаны пути образования атомов кислорода при низких температурах.

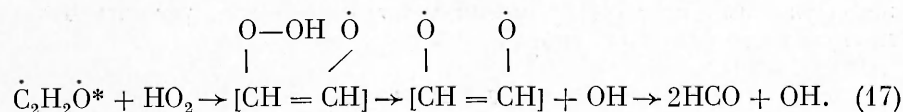
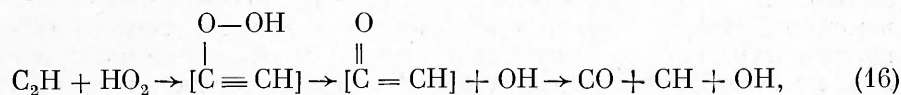
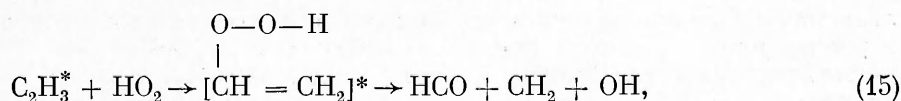
В отличие от реакции (10) представляется возможным другой путь распада бирадикала $C_2H_2O^*$:



либо его взаимодействие с кислородом:

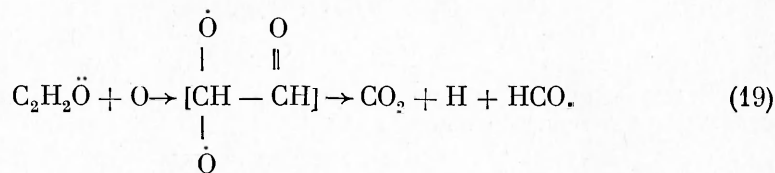
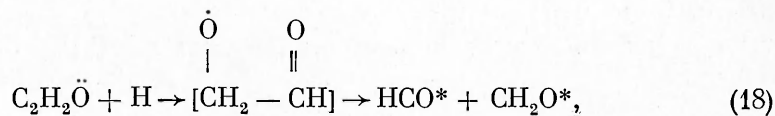


При участии радикалов HO_2 возможно появление тех же частиц, что и в реакциях (4), (5), (10) — (13):



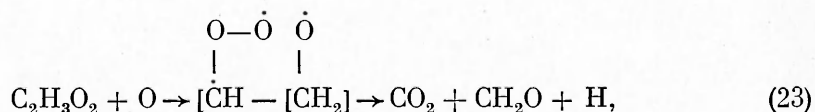
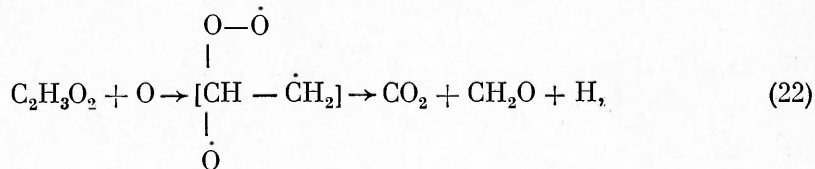
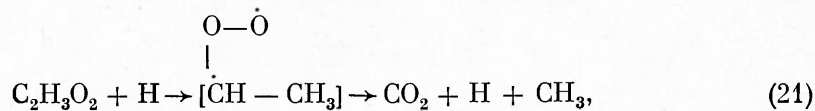
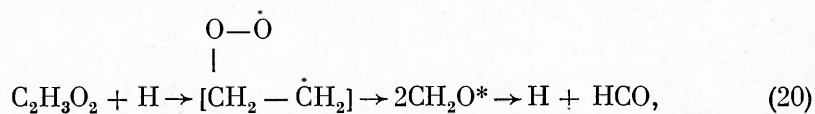
При этом реакции продолжения и разветвления цепей необходимо дополнить элементарными актами взаимодействия образующегося биради-

кала $C_2H_2O_2$ с атомами Н и О:



Как видно из приведенных выше реакций, в смесях ацетилена с окислителем протекание реакций с участием HO_2 и O_2 может привести к образованию бирадикалов. При изомеризации этих частиц возможно выделение тепла.

Образование стабильных промежуточных продуктов (CH_4 , C_2H_4 , CH_2O), обнаруженных при зондировании фронта ацетиленовоздушного пламени, идет, по-видимому, благодаря следующим реакциям:



приводящим в дальнейшем к образованию конечных продуктов.

Оценка тепловых эффектов реакций приведенного механизма показывает, что наряду с выделением тепла в некоторых реакциях происходит и его поглощение. Если учесть, что при этом образуются возбужденные частицы, то становится понятным относительно слабое повышение температуры реагирующей смеси в низкотемпературной области.

Таким образом, механизм превращения во фронте пламени ацетилена можно описать представленной выше последовательностью реакций с учетом процессов, протекающих в высокотемпературной зоне. Стадии разветвления и продолжения цепей горения в низкотемпературной зоне пламени ацетилена в значительной мере определяются участием атомов водорода. В связи с этим наиболее активным актом в процессе ингибирования ацетиленовоздушных пламен, как и других углеводородных пламен, представляется убыль атомов Н в предпламенной зоне. Наиболее эффективными ингибиторами могут быть вещества, усиливающие гомогенную и гетерогенную гибель свободного водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ксандопуло Г. И. Химия пламени. — М.: Химия, 1980.
2. Манжос В. К., Колесников Б. Я. // III Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. — Л., 1981.

3. Ксандопуло Г. И., Колесников Б. Я., Завадский В. А. и др. ФГВ, 1971, 7, 1, 92.
4. Ксандопуло Г. И., Новикова С. П., Пискунов Б. Г. // Сб. докл. IV Всесоюз. научно-практ. конф. «Горение и тушение пожаров». — М., ВНИИПО, 1975.
5. Манжос В. К., Колесников Б. Я. // Тез. VII Всесоюз. семинара по электрофизике горения. — Караганда, 1984.
6. Eberius K. H., Hoyermann K., Wagner H. G. // 14th Symp. (Intern.) on Combustion, 1972.
7. Westbrook C. K., Dryer F. L. // 18th Symp. (Intern.) on Combustion, 1981.
8. Hoyermann K., Wagner H. G. Oxidation communications, 1982, 2, 3—4, 259.
9. Payne W. A., Stief L. J. J. Chem. Phys., 1976, 64, 3, 1150.
10. Warnatz J., Bockhorn H., Möser A. et al. // 19th Symp. (Intern.) on Combustion, 1982.
11. Варнатц Ю. // Структура газофазных пламен. — Новосибирск, 1984.
12. Arrington C. A., Brennes W., Glass G. P. et al. // 10th Symp. (Intern.) on Combustion, 1963.

*Поступила в редакцию 24/VII 1987,
после доработки — 9/IX 1988*

УДК 614.841.12

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВЛЕНИЯ ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В ПЛАМЕНИ ПРОПАН-БУТАНА

*Г. А. Гуляев, Г. А. Попков, Ю. Н. Шебеко
(Балашиха)*

С точки зрения исследования механизмов горения органических веществ в воздухе представляет интерес электрическая структура диффузионных и кинетических пламен. В [1—5] определены характеристики электрофизических процессов и распределения ионов во фронте пламени органических веществ и изучено влияние на эти распределения внешних факторов (состав смеси, электрическое поле, наличие флегматизатора или ингибитора и т. д.). Для ряда практических применений важно знать такую интегральную характеристику, как распределение электрического потенциала во фронте пламени и его взаимосвязь с макрохарактеристиками процесса горения (нормальная скорость горения, сажеобразование и т. д.). Распределение потенциала для пламен предварительно перемешанных смесей вида пропан-бутан — воздух исследовано в работах [6, 7]. Однако детального изучения влияния инертного газа на это распределение для кинетических и диффузионных пламен в этих работах не проведено. Указанная задача решена в настоящей работе на примере пламени пропан-бутана.

Опыты проводили на пламенах с добавками азота и аргона, стабилизированных на круглой металлической заземленной горелке с внутренним диаметром 10 мм. Расходы газов, подаваемых в горелку, контролировали по ротаметрам. Распределение потенциала во фронте пламени исследовали с помощью электрического зонда по методике, аналогичной [6]. Зонд — цилиндрический электрод из нихрома диаметром 0,5 мм — выступает из кварцевого капилляра на 0,5 мм и располагается на специальном координатном устройстве, которое позволяет задавать положение зонда в горизонтальном и вертикальном направлениях с точностью 0,1 и 1,0 мм. Для устранения воздействия внешних электромагнитных полей экспериментальную установку экранировали специальной заземленной металлической сеткой с размером ячейки 2 × 2 мм. Сигнал с зонда подавали на вход цифрового вольтметра марки В7-30 с входным сопротивлением 10 МОм. Кроме того, с помощью термонпар типа хромель-алюмель с диаметром спая 0,1 мм, установленных в описанное выше координатное устройство, измеряли распределения температуры по радиусу на различных высотах от среза горелки.