

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАМЕН

Л. А. Ловачев

Нахождение эффективных значений предэкспонентов, энергий активации и порядков реакции по опытным зависимостям скорости распространения пламен u_0 от температуры T , давления p и концентраций реагентов D и C было вызвано тем, что тепловые теории пламени [1] не устанавливали связи этих параметров с соответствующими аналогами, вычисляемыми по задержкам самовоспламенения [2, 3]. Предполагалось, что

$$u_0^2 \sim W_{\pi} = A [D]^k [C]^n \exp(-E_{\text{эфф}}/RT_r), \quad (1)$$

где T_r — температура горения; A — предэкспонент; $E_{\text{эфф}}$ — эффективная энергия активации; k и n — порядки реакции. Применение в соотношении (1) T_r было вполне обосновано для предполагаемых больших значений $E_{\text{эфф}}$. Однако такая же практика укрепилась и при нахождении средних и малых значений $E_{\text{эфф}}$, так как не было выяснено, к каким $T < T_r$ следует относить эффективные кинетические параметры.

Результаты уже самых первых измерений температурных профилей во фронте пламени [4, 5] дали важную информацию о характере изменения скорости тепловыделения в зависимости от температуры. Многие последующие исследования структуры пламен [6] также показали, что тепловыделение занимает почти всю ширину фронта пламени, а не локализовано вблизи T_r , как предполагалось в тепловых теориях [1]. Решение соответствующих систем уравнений для пламен с неразветвленными [7—9] и разветвленными [10—12] цепными реакциями позволило установить, что во всех пламенах с цепными реакциями основная часть тепловыделения осуществляется в области низких и средних температур. Во всех случаях [7—12] применяемые константы элементарных процессов были измерены в независимых от пламени кинетических опытах. Было установлено, что соответствие между расчетными и опытными значениями скоростей пламени оказывается вполне удовлетворительным. Идеи об особом характере кинетических закономерностей в пламенах, которые неоднократно обсуждались в прошлом [8], были основаны на неадекватных теоретических представлениях о свойствах и структуре фронта, а также обусловлены неразработанностью теории цепных реакций при глубоких степенях превращения и в условиях тепломассопереноса, свойственного всякому пламени.

Вопросы, связанные с определением эффективных кинетических параметров, обсуждаются в [13—15]. Правильный выбор определяющей температуры, к которой следует относить эффективные кинетические параметры пламен, будет выяснен на основе решения Сполдинга [16]. Рассмотрим исходное уравнение сохранения

$$d/dx \cdot (\lambda \cdot dT/dx) - Bc \cdot dT/dx + F_1(T) = 0, \quad (2)$$

где λ — теплопроводность; T — температура; c — теплоемкость; $F_1(T)$ — скорость тепловыделения, $B = u_0 \rho_0 = u \rho$; u — скорость; ρ — плотность. Считается, что $F_1(T_0) = F_1(T_r) = 0$.

Вводя переменные $dz = Bcdx$, $q = \lambda dy/dz$ и $y = (T - T_0)/(T_r - T_0)$, получим [16] из (2)

$$q \cdot dq/dy - q + F_1 = 0 \quad (3)$$

с условиями

$$y=0, \quad q=0, \quad (4)$$

$$y=1, \quad q=0, \quad (5)$$

где

$$\varphi = \int_0^1 \lambda F_1 dy / [(T_r - T_0)(Bc)^2], \quad (6)$$

$$F = \lambda F_1 / \int_0^1 \lambda F_1 dy = \lambda F_1 / I. \quad (7)$$

Интегрируя (3) с условиями (4) и (5), получим

$$\varphi = \int_0^1 q dy, \quad (8)$$

так как в соответствии с (7) $\int_0^1 F dy = 1$.

Массовая скорость пламени B определяется [16] из (6)

$$B = u_0 \rho_0 = (1/c) \sqrt{I/\varphi(T_r - T_0)}. \quad (9)$$

Из соотношения (9) нельзя установить определяющую температуру, так как в (9) входит интеграл I от скорости тепловыделения λF_1 .

При максимальном значении градиента $q = q_m$ всегда $(dq/dy)_m = 0$ (при этом $y = y_m$), и поэтому из (3)

$$q_m = \varphi F_m. \quad (10)$$

Так как из (7) следует, что

$$I = \lambda F_1 / F \equiv \lambda_m F_{1m} / F_m, \quad (11)$$

то с учетом (10) и (11) окончательно получим

$$B = u_0 \rho_0 = (1/c) \sqrt{\lambda_m F_{1m} / q_m (T_r - T_0)}. \quad (12)$$

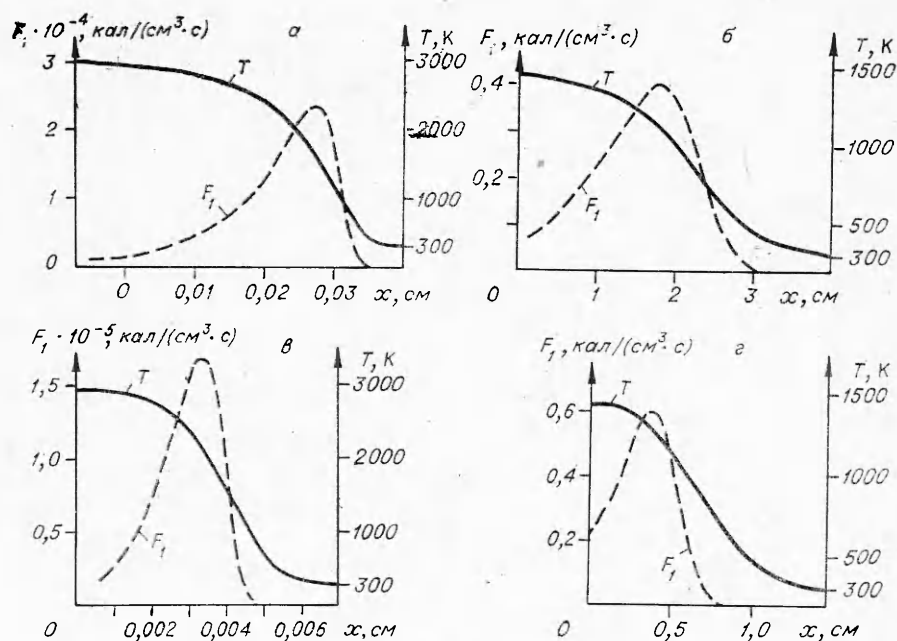
Величина q_m в (12) слабо зависит от $y = y_m$ [17, 18].

Соотношением (12) строго устанавливается то единственное значение температуры $T = T_m$ ($y = y_m$), к которому следует относить эффективные кинетические параметры в (1). Так как $T < T_r$,

$$\exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) = \exp\left(-\frac{E \cdot T_r / T_m}{RT_m \cdot T_r / T_m}\right) = \exp\left(-\frac{E_{\text{эфф}}}{RT_r}\right), \quad (13)$$

где $E_{\text{эфф}} = E(T_r / T_m)$. Итак, увеличение $E_{\text{эфф}}$ по сравнению с ее истинным значением E пропорционально T_r / T_0 .

Для иллюстрации степени преувеличения в значениях $E_{\text{эфф}}$ на рисунке приводятся температурные профили и соответствующие им зависимости $F_1(T)$, перестроенные в зависимости $F_1(x)$. Все эти данные получены при численном интегрировании на ЭВЦМ уравнения (2) [19]. Температуры T_m вычислялись по результатам численного интегрирования, а $E_{\text{эфф}}/E$ — по соотношению (13). Видно, что $(E_{\text{эфф}} - E)$ — прежде всего функция истинной энергии активации E и зависит также от величины конечной температуры T_r . Таким образом, обычный для газовых



Структура пламени при различной скорости и разных значениях параметров, взятых из работы [19].

а) $u_0=447$ см/с, $T_{\Gamma}=3000$ К, $\lambda_0=2 \cdot 10^{-4}$ кал/(см · с · град), $A=10^{13}$ см³/(моль · с), $E=10$ ккал/моль, $E_{эфф}=22$ ккал/моль; б) $u_0=1,94$ см/с, $T_{\Gamma}=1500$ К, $\lambda_0=2 \cdot 10^{-4}$ кал/(см · с · град), $A=10^{13}$ см³/(моль · с), $E=10$ ккал/моль, $E_{эфф}=17$ ккал/моль; в) $u_0=452$ см/с, $T_{\Gamma}=3000$ К, $\lambda_0=5 \cdot 10^{-5}$ кал/(см · с · град), $A=10^{15}$ см³/(моль · с), $E=20$ ккал/моль, $E_{эфф}=35$ ккал/моль; г) $u_0=0,798$ см/с, $T_{\Gamma}=1500$ К, $\lambda_0=5 \cdot 10^{-5}$ кал/(см · с · град), $A=10^{15}$ см³/(моль · с), $E=20$ ккал/моль, $E_{эфф}=28$ ккал/моль.

пламен интервал ($E_{эфф}-E$) находится в пределах 15—7 ккал/моль. По виду $T(x)$ для пламени H_2 —воздух, приведенной в [10], сразу видно, что в водородных пламенах $E_{эфф}/E \approx 2,5 \div 3$.

ИХФ АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
26/V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Evans. Chem. Rev., 1952, 51, 363.
2. J. V. Fenn, H. F. Calcote. Fourth Symposium (International) on Combustion, Williams a. Wilkins, Baltimore, 1953, p. 231—239.
3. W. E. Kaskan. Sixth Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, 1957, p. 134—143.
4. J. H. Burgoyne, F. Weinberg. Forth Symposium (International) on Combustion, Williams a. Wilkins, Baltimore, 1953, p. 294—302.
5. R. Friedman. J. Chem. Phys., 1954, 22, 824.
6. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламен. М., «Металлургия», 1969.
7. Л. А. Ловачев, З. И. Кагаинова. Докл. АН СССР, 1969, 188, 1087.
8. Л. А. Ловачев. Второй всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Ереван, 1969, с. 86—92.
9. D. V. Spalding, P. L. Stephenson. Proc. Roy. Soc., 1971, A324, 315.
10. Л. А. Ловачев, В. Я. Басевич и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 6, с. 1256; 1971, № 4, с. 881.
11. G. Dixon-Lewis. Proc. Roy. Soc., 1967, A298, 495.
12. P. L. Stephenson, R. G. Taylor. Combustion and Flame, 1973, 20, 231.
13. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 4.
14. J. Peeters, G. Mahnen. Fourteenth Symposium (International) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1973, p. 133—146.

15. G. Dixon-Lewis. Fourteenth Symposium (International) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1973, p. 144.
16. D. B. Spalding. Combustion and Flame, 1957, 1, 287, 296.
17. Л. А. Ловачев. Докл. АН СССР, 1970, 193, 634.
18. L. A. Lovachev. Combustion and Flame, 1971, 17, 275.
19. L. A. Lovachev. Combustion and Flame, 1964, 8, 87.

ОБНАРУЖЕНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАДИКАЛОВ В ЗОНЕ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян,

Механизм возникновения холодных пламен, сопровождающих окисление углеводородов, изучается на протяжении многих лет. Считается, что наблюдаемое при окислении углеводородов многостадийное воспламенение имеет цепную или тепловую природу [1, 2]. В настоящей работе для исследования холодных пламен в реакции окисления пропана применен кинетический метод вымораживания радикалов [3] с целью обнаружения ведущих активных центров в предпламенной области и непосредственно в зоне пламени, а также для измерения концентраций радикалов в этих двух разных режимах протекания процесса.

Опыты проводились в статических и струевых условиях со смесью $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ при $p = 270$ мм рт. ст. и $T = 330^\circ C$. Для стабилизации холодного пламени в струевых условиях был разработан реактор (рис. 1), состоящий из двух последовательно соединенных через узкую трубку цилиндрических сосудов из молибденового стекла. В первой части реактора ($d = 6,1$ см, $l = 28$ см) время контакта соответствовало периоду индукции возникновения холодного пламени. Во второй части ($d = 6,1$ см, $l = 11,5$ см), где стабилизировалось стационарное пламя, время контакта примерно соответствовало продолжительности возникновения и затухания вспышки в статических условиях. На рис. 1 приводится также кинетическая кривая изменения давления в статических условиях, которая наглядно показывает разделение двух процессов в обеих частях реактора. Высокие линейные скорости в узкой трубке, сечение которой \sim в 40 раз меньше сечения реактора, не позволяли пламени распространиться в первый объем.

Вымораживание и накопление радикалов из предпламенной области и зоны холодного пламени производилось путем отбора небольшой части газового потока через отводы 4. Концы трубок 3, входящих в реактор, были снабжены диафрагмой с узкой щелью 5, через которую отбирались газы. Струя отобранных газов, содержащая исходные веществ-

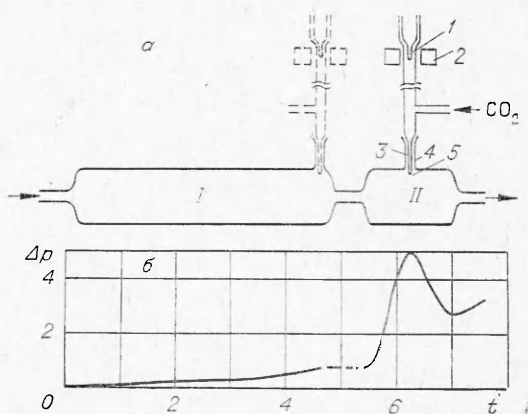


Рис. 1. Принципиальная схема установки (а) и изменение давления реагирующей смеси во времени (б) (координаты взяты в условных единицах).