

Характерные значения  $Fr_c$  и  $\bar{L}_c$  можно определить, приравняв в (19) производные, откуда

$$-\frac{3AC^2\bar{L}^2}{Fr} = -\frac{2B}{\bar{L}^3},$$

$$Fr = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{A}{B}\right) \cdot \bar{L}^5. \quad (22)$$

Подставляя (22) в (21), получим  $\bar{L}_c = \sqrt[5]{\frac{5}{3} \cdot \frac{B}{C^2}}$ , тогда

$$Fr_c = 5,38 \cdot A \cdot B \cdot \sqrt[5]{\frac{B}{C^2}}.$$

В заключение авторы выражают признательность П. К. Третьякову за полезные обсуждения.

Поступила в редакцию  
23/V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Баев, П. П. Кузнецов и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
2. В. Хауторн, Д. Уэдделл, Г. Хоттель. В сб. «Вопросы горения». М., ИЛ, 1953.
3. Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М., ИЛ, 1956.
4. К. Воль, К. У. Шипмэн. В сб. «Процессы горения». М., Физматгиз, 1963.
5. С. Н. Шорин, О. Н. Ермаолаев. Теплоэнергетика, 1959, 2.

УДК 541.128+622.612

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗОНА ФРОНТА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН I. ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА ВБЛИЗИ ФРОНТА ПЛАМЕНИ

Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог  
(Алма-Ата)

Вблизи фронта горячих пламен углеводородов зарождение цепей ускоряется вследствие диффузии атомов водорода в холодную смесь. Можно ожидать, что в этой области пространственно сочетаются выродженно-разветвленный и тепловой механизмы окисления. Структура такого пламени будет характеризоваться заметным превращением исходных молекул углеводородов в промежуточные продукты уже в предпламенной зоне при сравнительно низких температурах. Данная работа посвящена изучению профилей составов ряда стабильных веществ и температурного профиля в низкотемпературной части (до внутренней границы светящейся зоны) пропан-воздушного атмосферного пламени.

Пламя пропан-воздушной смеси (4,5% пропана) с начальной температурой  $T_0=302^\circ\text{K}$  создавалось на конической стеклянной горелке с внутренним диаметром отверстия 9 мм. В используемом пропане содержалось 2,1% пропилена и следы ( $<0,05\%$ ) этилена с ацетиленом. Нормальная скорость горения  $v_0$ , измеренная методом горелки, составляла 42 см/с, что согласуется со значением, предлагаемым в [1].

Пробы из пламени отбирались кварцевым микрозондом, пересекающим фронт с горячей стороны, и анализировались на масс-спектрометре МИ-1305. Методика отбора проб и их анализ обсуждались ранее [2]. Для определения элементного состава ионов с массовыми числами 28, 30, 40 и 44 в масс-спектре низкого разрешения ряд проб, отобранных из пламени, был проанализирован на магнитно-призменном масс-спектрометре ИЯФ АН КазССР [3] при разрешающей способности более 10 000. Результаты подтвердили произведенную ранее [2] идентификацию пиков в масс-спектрах низкого разрешения и позволили непосредственно измерить концентрацию СО в пробах пламенных газов. Для стабильных веществ были получены профили составов, изображающие зависимости концентраций  $X_i$  (мольные доли) компонентов газов пламени от расстояния  $z$  между местом отбора пробы и внутренней границей светящейся зоны, принятой за начало отсчета. Место отбора полагается соответствующим местоположению входного отверстия микрозонда [4]. Направление в сторону высокотемпературной части пламени принято за положительное.

Температурный профиль пламени определялся сваренной под углом вольфрам-рениевой термопарой, покрытой двуокисью кремния. Диаметры нитей термопары составляли 30 мкм, а диаметр горячего спая — 60 мкм. Эта термопара до 370° К калибровалась в газовом потоке, а при более высоких температурах — погружением в нагретое силиконовое масло. Расстояния от внутренней границы светящейся зоны до горячего спая или входного отверстия микрозонда измерялись катетометром.

Профили концентраций  $X_i$  пересчитывались к потокам  $G_i$  (доля общего потока массы через единицу площади, которая обусловлена процессами диффузии и конвекции  $i$ -го соединения). Метод расчета описан Фристромом и Вестенбергом [4]. Коэффициенты диффузии рассчитывались теоретически из данных по вязкости с использованием потенциала (6—12) Леннарда — Джонса и классического комбинационного правила [5]. Для расчетов коэффициентов диффузии пропилена и формальдегида в качестве исходных данных использовались их критические параметры [6, 7]. Основная часть расчетов была выполнена на ЭЦВМ.

Воспроизводимость определения расстояния  $z$  с учетом кратковременных колебаний пламени оценена величиной менее  $\pm 0,05$  мм. Средняя воспроизводимость профилей составов веществ равна  $\pm 9\%$ . Ошибка в профилях потоков неизбежно больше, поскольку они получены численным дифференцированием экспериментальных данных. В статье не приводятся результаты измерений концентраций  $H_2O$  и  $H_2$  ввиду трудностей, связанных с их анализом и плохой воспроизводимостью.

Профили скорости тепловыделения  $\Phi$  рассчитывались на основе кривых распределения температуры  $T$  во фронте пламени и в прилегающих к нему слоях по формуле [4]

$$\Phi = -\frac{1}{A} \left[ \rho_0 v_0 \frac{dT}{dz} \bar{c}_p - \frac{d}{dz} \left( A \cdot \lambda \frac{dT}{dz} \right) \right],$$

где  $\rho_0$  — плотность холодной горючей смеси;  $v_0$  — нормальная скорость горения;  $A$  — отношение поперечных сечений трубки тока;  $\bar{c}_p$  — средняя теплоемкость при постоянном давлении на единицу массы газовой смеси;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности. Значения  $T(z)$  определялись по экспериментальному температурному профилю, а градиенты  $dT/dz$  рассчитывались методом численного дифференцирования. Величину  $\bar{c}_p$  находили в каждой точке для соответствующей температуры по формуле

$$\bar{c}_p = \sum_i \frac{G_i c_i}{M_i},$$

где  $c_i$  — мольная теплоемкость при постоянном давлении  $i$ -го вещества,

а  $M_i$  — его молекулярный вес. Значения  $A$  в качестве первого приближения были взяты из работы [8]. Коэффициент теплопроводности  $\lambda$  ввиду отсутствия экспериментальных данных принимался равным коэффициенту теплопроводности воздуха, а его температурная зависимость учитывалась по формуле Сезерленда

$$\lambda = \lambda_0 \frac{391}{T + 118} \left( \frac{T}{273} \right)^{3/2},$$

где  $\lambda_0 = 0,57 \cdot 10^{-4}$  кал/(см·с·град).

На рис. 1 представлен профиль температуры, на рис. 2, а, б, в — профили концентраций  $X_i$  (сплошные линии) и профили потоков  $G_i$  (штриховые линии) во фронте пламени для  $C_3H_8$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_2$  (темные точки — отбор проб с внутренней стороны конуса пламени), а на рис. 3 — профили потоков  $H_2O$  и  $H_2$ , рассчитанные на основе закона сохранения массы по экспериментальным данным (см. рис. 2).

Образование  $CO_2$  начинается практически одновременно с убылью пропана и кислорода. Судя по началу роста температуры, реакция начинается в точке  $-2,4$  мм. В точке  $-1,3$  мм, где масс-спектральным анализом обнаруживается заметное изменение концентрации веществ, температура возрастает на  $\Delta T = 10^\circ$ . В точке  $-0,5$  мм величина нагрева составляет  $\Delta T = 165^\circ$ , а пропана израсходовано 75%, причем свыше 50% израсходованного пропана конвертируется в  $CO$  и  $CO_2$ .

Наряду с образованием  $CO$  и  $CO_2$  в холодной части пламени нарастает количество  $C_3H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ , по мере расходования которых возрастает содержание  $CH_4$  и  $CH_2O$  (см. рис. 2). Судя по расчетным профилям, количество  $H_2$  достигает заметной величины вблизи светящейся зоны, а  $H_2O$  образуется с момента убыли  $C_3H_8$  (см. рис. 3).

Реакции образования и убыли пропилена, этилена и ацетилена термическим путем при столь малых температурах практически исключены. Образование олефинов из пропана возможно путем его дегидрирования последовательной атакой H-атомами. Однако, приемлемым объяснением их образования могут быть также реакции рекомбинации и гибели радикалов  $C_3H_7$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$  и  $CH$  на внутренней поверхности микрозонда после отбора пробы.

На рис. 4 представлена кривая скорости тепловыделения. Начало тепловыделения обнаруживается с точки  $-2,4$  мм, т. е. начинается заметно раньше, чем газовая смесь достигает зоны свечения. Это согласуется с выводами, полученными при рассмотрении профилей потоков. В области ( $-1,2$ — $-0,3$ ) мм на кривой имеются два максимума, а в непосредственной близости к зоне свечения достигается наибольшая скорость тепловыделения. Найденная форма кривой скорости тепловыделения очень близка к форме, аналогичной кривой, полученной для пропан-воздушного разреженного пламени Фридманом и Бурке [9]. В этой работе авторы не рассматривают указанные выше особенности профиля скорости тепловыделения  $\Phi$  в области сравнительно низких температур. Действительно, погрешности расчета  $\Phi$  могут быть весьма значительными вследствие необходимости двойного дифференцирования экспериментального профиля температуры, а также пренебрежения свобод-

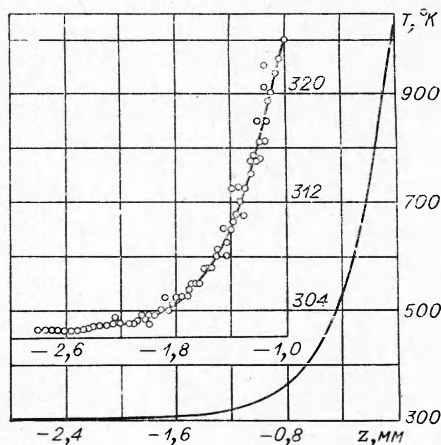


Рис. 1.

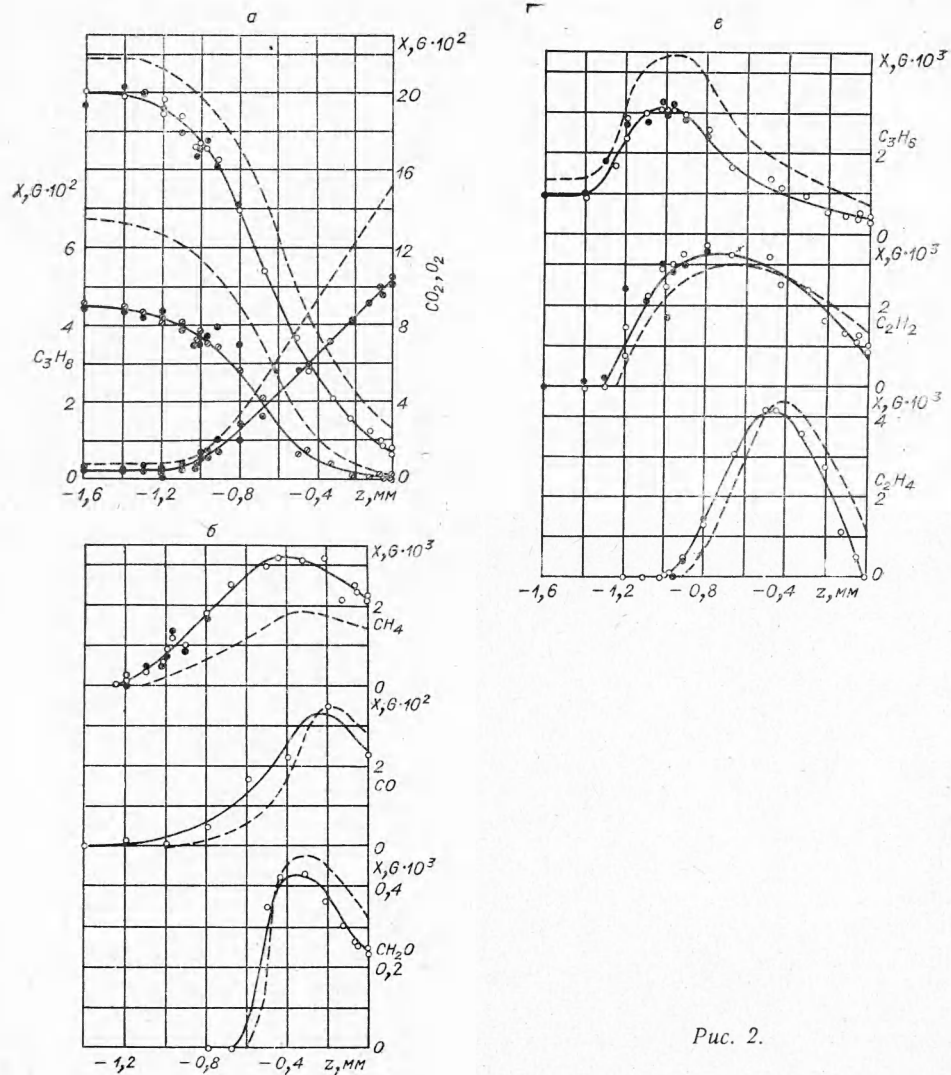


Рис. 2.

ными радикалами и приравнивания неизвестного коэффициента теплопроводности реальной смеси пламенных газов коэффициенту теплопроводности воздуха. Однако именно в области сравнительно низких температур погрешности расчета  $\Phi$  наименьшие. Поэтому совокупность наших экспериментальных данных позволяет предположить, что отмеченные отклонения от плавного хода профиля скорости тепловыделения, возможно, соответствуют реальным изменениям в протекании химических процессов в пламени.

Таким образом, реакции окисления пропана в предпламенной зоне, по-видимому, могут протекать при температурах, незначительно превышающих комнатную, что расходится с известными теоретическими представлениями о структуре фронта пламен [10—15]. Поэтому необходимо обсудить источники экспериментальных ошибок в измерениях температуры и концентраций, которые могли бы привести к соответствующему искажению профилей температуры и концентраций.

Погрешности в измерении температуры газового потока термопарой обусловлены несколькими эффектами, величины которых пропорциональны диаметрам нитей и горячего спая термопары [4]. Из них — химический эффект, заключающийся в способствовании каталитическим

реакциям на поверхности термопары, минимизируется путем покрытия термопары слоем двуокиси кремния. Другой эффект, аэродинамический, также может привести к завышению измеряемой температуры, поскольку возмущение газового потока, вносимое термопарой, реализуется в приближении пламени к термопаре. Потери тепла термопарой за счет излучения и теплопроводности вдоль проводов приводят к занижению измеряемой температуры. Температурный профиль, измеренный в данной работе, в области низких температур превышает температурный профиль, полученный ранее [16], где нити термопары были втрое толще, на 10—20° К. Это означает, что основным источником погрешностей в измерении температур в интересующей нас области является потеря тепла за счет теплопроводности, т. е. измеренная температура ниже истинной. Уменьшение этой погрешности в данной работе в области температур до 370° К достигалось калибровкой термопары в газовом потоке с известной температурой и близким для соответствующего участка пламени градиентом температуры.

Заметное искажение измеренных профилей стационарных концентраций в пламени происходит вследствие взаимной диффузии исходных веществ и продуктов реакции. Однако пересчет к профилям потоков, где диффузия учтена, показывает, что хотя скорости диффузии не очень малы и при атмосферном давлении, смещение профилей потоков относительно профилей концентраций не столь велико, чтобы объяснить заметную долю наблюдаемого превращения пропана вблизи фронта горячего пламени (см. рис. 1).

Полезным индикатором общей надежности результатов по структуре пламени и диффузионным поправкам является проверка сохранения элемента по соотношению:

$$K = 100 \frac{\sum_i v_i G_i / M_i - \sum_i v_i (G_i)_0 / M_i}{\sum_i v_i (G_i)_0 / M_i}.$$

Здесь  $K$  — отклонение от исходного значения, %; индексом «0» обозначаются параметры холодного газа, а  $v_i$  — число атомов данного элемента в молекуле  $i$ -го соединения. В идеальном случае величина этого отклонения должна быть равна нулю. В расчетах учитываются все данные — температура, аэродинамические коэффициенты, состав, коэффициенты диффузии, градиенты концентрации. Следовательно, сохранение элементов обеспечивает хорошую проверку всех результатов. На рис. 5 представлен углеродный баланс для исследованной зоны пропан-воздушного пламени. С учетом экспериментальных погрешностей и необходимости больших численных расчетов данные рис. 5 свидетельствуют о достаточно хорошем сохранении элемента.

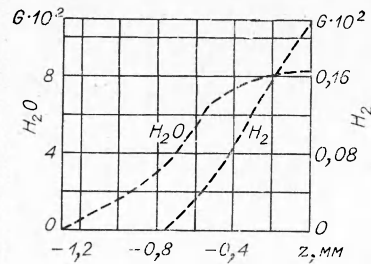


Рис. 3.

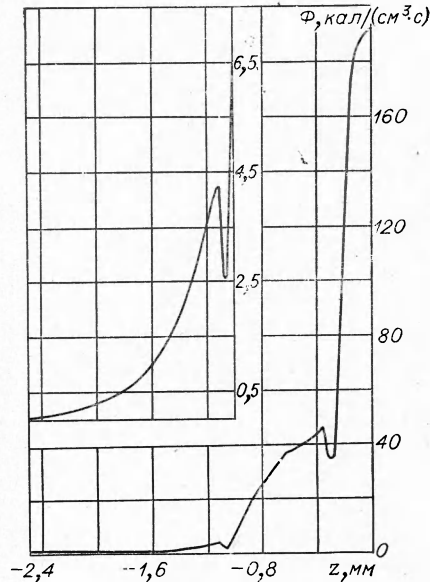


Рис. 4.

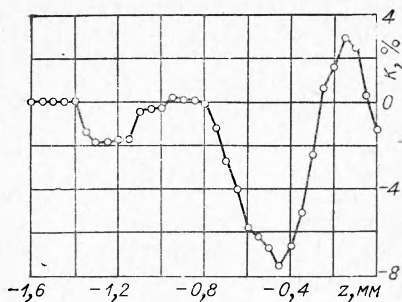


Рис. 5.

зонда как со стороны холодных газов пламени, так и со стороны горячих, совпадают. У Фристрона и Вестенберга [17] максимальное давление, при котором горели исследуемые пламена, составляло 0,25 ата, а в атмосферных пламенах характеристики гашения должны быть несколько хуже. Однако нами экспериментально было проверено, что состав пробы пропан-воздушной смеси, отбираемой зондом, использовавшимся в данной работе, не меняется, если зонд во время отбора пробы подогревается извне пламенем. Кроме того, надежным подтверждением достоверности полученных профилей концентраций является то, что при отборе проб зондом, расположенным внутри конуса пламени, в области  $(-1,6 \div -0,8 \text{ мм})$  измеренные составы проб (см. рис. 2) совпадают с найденными ранее (большее приближение зонда, введенного изнутри пламени, к фронту пламени приводит к его видимому возмущению при минимально достижимых размерах зонда, обеспечивающих достаточную скорость откачки).

В литературе имеется мало сведений о структуре пропан-воздушного пламени. Единственное достаточно полное исследование структуры пропан-воздушного бунзеновского пламени выполнено Фристромом и Вестенбергом [8, 18]. Эти работы проводились с разреженными пламенами (0,25 ата). Непосредственное сопоставление этих работ с нашей, даже учитывая разницу давлений и составов, затруднено, так как авторы [8, 18] для использованной почти стехиометрической смеси нашли завышенную скорость горения  $v_0 = 52 \text{ см/с}$ . Тем не менее из этих работ следует, что реакция превращения пропана начинается с температуры  $380^\circ \text{ К}$  [18], что достаточно близко к нашим результатам. Образование  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  также наблюдается с момента убыли пропана [8, 18]. Поскольку с повышением давления скорость реакции возрастает, то при одинаковой чувствительности методов анализа проб начало реакции в пламени, горящем при более высоком давлении, можно заметить при меньшей температуре. С учетом этого результаты [18] лучше согласуются с нашими. Общий ход температурного и концентрационных профилей в нашей работе удовлетворительно согласуется с данными работ [8, 18], за исключением того, что в этих работах почти не обнаружено формальдегида, но имеются заметные количества этана. Это расхождение, возможно, связано с тем, что в названных работах анализ проб на  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  проводился по одному и тому же пику с массовым числом 30 [17] в масс-спектре низкого разрешения.

Таким образом, из изложенного следует: 1) реакция превращения пропана становится заметной при температурах, близких к комнатной, а в непосредственной близости к светящейся зоне пропан почти полностью израсходован; 2) образование  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  наблюдается с момента начала убыли пропана, т. е. также при температурах, близких к комнатной.

Обращает на себя внимание несоответствие между глубиной конверсии пропана в  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и относительно малым подъемом температуры в холодной части пламени. В то же время проведенное выше обсуждение

Наконец, необходимо также рассмотреть влияние реакции окисления пропана в микрозонде во время отбора пробы. Гашение реакций в зонде, а также влияние зонда на пламя детально рассмотрены Фристромом и Вестенбергом [4]. В частности, они показали [17], что реакции превращения стабильных веществ внутри кварцевого микрозонда эффективно гасятся. В этой же работе на примере пропан-воздушного пламени найдено, что составы проб, отобранных при вводе

возможных экспериментальных ошибок показывает, что наблюдаемые профили температур и концентраций близки к реальным, если не учитывать гибели нестабильных образований внутри микрозонда в процессе отбора проб. Можно предположить, что указанное несоответствие является результатом накопления значительных концентраций радикалов в рассматриваемой зоне фронта пламени.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность И. В. Родниковой и М. Л. Утееву за полученные масс-спектры высокого разрешения.

Поступила в редакцию  
26/III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Линнет. В сб. «Вопросы горения и детонационных волн». М., Оборонгиз, 1958, с. 24.
2. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников и др. ФГВ, 1971, 1, 92.
3. В. М. Кельман, И. В. Родникова, М. Л. Утеев. Докл. АН СССР, 1969, 184, 831.
4. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М., 1969.
5. С. Т. Бретшнайдер. Свойства газов и жидкостей. М.—Л., 1966.
6. Справочник химика. Т. 1. М.—Л., 1964, с. 731.
7. Дж. Ф. Уокер. Формальдегид. М., ГХИ, 1957.
8. R. M. Fristrom, A. A. Westenberg. Combust. Flame, 1957, 1, 217.
9. R. Friedman, E. Burke. J. Chem. Phys., 1954, 22, 824.
10. Я. Б. Зельдович. Кинетика и катализ, 1961, 2, 305.
11. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов. ЖЭТФ, 1940, 10, 1116.
12. Т. Карман. 6-th Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp., N.—Y., 1957, p. 1.
13. J. C. Giddings, J. O. Hirschfelder. 6-th Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp., N.—Y., 1957, p. 199.
14. C. Tanford, R. N. Pease. J. Chem. Phys., 1947, 15, 431, 861.
15. A. Van-Tiggelen, J. Deckers. 6-th Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp., N.—Y., 1957, p. 61.
16. Д. С. Однорог, Б. Я. Колесников и др. В сб. «Ингибирование цепных газовых реакций». Алма-Ата, 1971, с. 101.
17. R. M. Fristrom, R. Prescott, F. C. Grunfelder. Combust. Flame, 1957, 1, 102.
18. R. M. Fristrom, A. A. Westenberg, W. H. Avery. Rev. Inst. Franc. Petrole, 1958, 13, 544.

УДК 541.11

#### О СМЕЩЕНИИ ПРЕДЕЛОВ ИНГИБИРОВАННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДА В РЕЗУЛЬТАТЕ РАСХОДОВАНИЯ ИНГИБИТОРА

*В. В. Азатян, М. А. Наморадзе*  
(Москва)

Уменьшение содержания ингибитора в горючей смеси расширяет границы области самовоспламенения. Это означает, что горючая смесь, содержащая ингибитор и находящаяся первоначально вне области воспламенения, может самовоспламениться в результате расходования ингибитора [1—4].