

значение критерия Pe так, чтобы решение удовлетворяло вышеуказанным требованиям.

В результате решения было выявлено, что адиабатическая рециркуляция не влияет на нормальную скорость распространения пламени.

Этот вывод совпадает с экспериментальными данными С. Карра [21], полученными на специальной установке, и данными Д. К. Кюэля, упоминающимися в этой же работе [21].

Подтверждение вывода об отсутствии влияния рециркуляции продуктов сгорания на нормальную скорость распространения пламени позволило уточнить решения по определению критерия Пекле, так как оно (при решении на аналоговой машине) дает возможность работать на более надежном участке блока нелинейности вследствие повышения начальной температуры.

Поступила в редакцию
27/VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Цуханова. В сб. «Кинетика распространения пламени». М., Изд-во АН СССР, 1959.
2. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. ИЛ, 1951.
3. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1939, 12, 100.
4. А. Н. Колмогоров, М. Г. Петровский, Н. С. Пискунов. Бюлл. МГУ, секц. А, 1937, 1, 6.
5. Passawer. Gas und Wasserfach, 1930, 73, 15.
6. Г. А. Барский, Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1951, 25, 5.
7. G. Iahn. Der Zündvorgang in Gasgemischen. Oldenbourg, 1934.
8. Г. К. Соболев. Канд. дисс. ЭНИИ. М., 1959.
9. Tamman, Thiele. Z. t. anorg. allgem. Chem., 1930, 192, 1.
10. В. Ф. Заказнов. Канд. дисс. М., 1956.
11. H. F. Goward, F. I. Hartwell. J. Chem. Soc., 1932, 2, 2676.
12. A. Egerton, S. K. Thabet. Proc. Roy. Soc. 1955, A, 228, 1174.
13. G. N. Vodami, A. Egerton. Proc. Roy. Soc. A, 1955, 228, 1174.
14. I. P. Botha, D. B. Spalding. Proc. Soc., 1955, 225A, 1160, 71.
15. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов. ЖЭТФ, 1940, 10, 12.
16. Н. А. Коржавина. ЖФХ, 1945, 14, 10—11.
17. Г. И. Козлов. Канд. дисс., ЭНИИ. М., 1956.
18. Л. С. Соловьев. Отчет Лаборатории интенсификации топочных процессов. ЭНИИ АН СССР, 1956.
19. A. Van Tiggelen. Bull. Soc. Chem. Belges, 1949, 58, 259.
20. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. Изд. МГУ, 1957.
21. C. Carr. Revus ge'nerate de thermique, 1963, 17, 609.

УДК 536.46

ПРОМОТИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ

В. Я. Басевич, С. М. Козарко
(Москва)

1. Промотирование в отношении процессов высокотемпературного горения углеводородов и водорода представляет большой интерес. Его исследование необходимо с точки зрения практики, так как при работе

многих технических устройств имеет место смешение продуктов сгорания со свежей смесью (рециркуляция, форсажные камеры, газогенераторы и т. д.), в процессе которого в исходной смеси появляется повышенная концентрация активных центров горения, свободных атомов и радикалов O, OH, H. Можно ожидать воздействия этих частиц на процесс горения. Важным вопросом является также выяснение возможности ускорения процессов горения путем введения в свежую смесь или зону реакции активных частиц. Исследование промотирования необходимо и с теоретической стороны, поскольку непосредственно связано с количественной стороной горения.

Литературные сведения по вопросу промотирования горения крайне ограничены.

Влияние малых добавок — промоторов и ингибиторов реакции — на протекание низкотемпературного окисления углеводородов подробно изучалось и количественно объясняется теорией цепных реакций Н. Н. Семенова [1]. В высокотемпературных процессах горения, где скорости генерации активных центров относительно велики и где в ряде процессов они могут поступать в реакцию за счет диффузии, вопрос о возможном влиянии добавок был дискуссионным.

Действительно, с увеличением температуры ($T \geq 600^\circ\text{C}$) даже при самовоспламенении, как показано в работах [2, 3], сильно уменьшается действие перекисей, альдегидов и NO_2 . В работе [4] сообщается, что добавки 1,45% H_2SO к метано-кислородной смеси при температурах $1057\text{—}1547^\circ\text{C}$ не сокращают задержек воспламенения. В [5] не обнаружено химического действия такого рода присадок на пределы распространения пламени, а в [6] — на другие процессы горения и, в частности, на стабилизацию пламени.

Отсутствие прямых наблюдений по промотированию горения воздушных и кислородных смесей углеводородов и водорода при добавках стабильных веществ, возможно, связано с тем, что при высоких температурах сглаживается разница в скоростях реакции зарождения с участием добавляемых веществ и основного горючего. Уменьшается различие и скоростей реакции с активными центрами, диффундирующими из зоны пламени. Поэтому в высокотемпературной области в процессах воспламенения и горения эффекты промотирования можно ожидать лишь при быстром введении в зону горения весьма реакционноспособных веществ, таких, как активные центры реакции горения.

Отдельные наблюдения такого рода процессов при горении углеводородов проводились ранее. В работе [7] сообщается о расширении пределов стабилизации пламени пропано-воздушных смесей на лабораторной горелке при облучении зоны горения радиоактивным золотом. По данным [8], увеличение предельных скоростей стабилизации на 40% достигается при зажигании коренного разряда (1 кгц, 800 вт) между стабилизаторами и стенками камеры сгорания. В опытах [9] нормальная скорость распространения пламени пропано-воздушной смеси была увеличена почти вдвое при сильном предварительном ее облучении с помощью радиоактивного золота. В [10] получены данные о сильном влиянии на скорость распространения пламени добавок озона, вводимого в горючую смесь.

Можно с уверенностью предполагать, что во всех названных опытах действие электрического разряда, радиоактивного излучения и озона приводит в конечном счете к дополнительному образованию активных центров реакции, которые и ускоряют процессы горения. Поэтому представляет интерес вопрос о прямом, непосредственном, воздействии атомарных продуктов и радикалов на процесс горения.

Следует отметить, что при низких давлениях непосредственное воздействие атомов О, Н на углеводороды, приводящее к реакции, общеизвестно и наблюдается в условиях атомарных пламен [11]. Влияние атомов О и Н на самовоспламенение водорода изучалось в работах [12—14], где было замечено расширение пределов самовоспламенения.

Целью наших работ было экспериментальное исследование возможности промотирования различных процессов горения углеводородов и водорода путем непосредственного введения активных частиц, свободных атомов и радикалов в широком диапазоне условий работы, а также попытка его кинетического описания.

2. В экспериментах, проводившихся с воздушным потоком, нагретым диффузионным водородным пламенем, было обнаружено, что непосредственно за зоной горения диффузионного пламени содержатся сверхравновесные концентрации гидроксила [15]. По мере удаления от зоны горения его концентрация падает. Как потом выяснилось, первое сообщение о сверхравновесном содержании активных частиц (атомов Н) в продуктах реакции за зоной горения было сделано в [16]. В дальнейшем факт существования сверхравновесных концентраций нашел многочисленные подтверждения. Измеренные нами концентрации гидроксила имели порядок 10^{15} — 10^{13} $1/\text{см}^3$. Такой же порядок имели измеренные позднее концентрации атомов кислорода. Величина концентрации зависела от относительного количества сжигавшегося водорода и расстояния от диффузионной горелки. Эти измерения производились в потоке, который одновременно, за счет горения H_2 , нагревался до высокой температуры (530 — 1500°C), но содержал еще кислорода (8—16%) достаточно для последующего горения.

Убыль концентрации n гидроксила ОН и атомов кислорода О соответствовала закону $1/n = kM\tau + 1/n_0$ (n и n_0 — текущая и начальная концентрации; τ — время рекомбинации; M — общая концентрация газов; k — константа). Величина k для ОН составляла $4,2 \cdot 10^{-31}$ $\text{см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}$, а для О (в предположении тримолекулярной реакции) — $2,4 \cdot 10^{-31}$ $\text{см}^6/\text{молек}^3 \cdot \text{сек}$. Концентрации атомов Н были малы.

После диффузионной горелки в поток для изменения концентрации активных частиц на разных расстояниях вводилось топливо, причем во всех опытах температура и состав стабильных компонент атмосферы (O_2 , N_2 , H_2O) в месте введения топлива поддерживались постоянными.

Как показали опыты по самовоспламенению [15], в турбулентном потоке при 1 *ата* и температурах 550 — 1150°C задержки воспламенения для метана (рис. 1) и высших углеводородов составляли 2—200 *мсек*, а в присутствии повышенных концентраций активных частиц при одной и той же температуре сокращались на порядок и более. Для случая одинаковых задержек температура воспламенения в присутствии активных частиц становилась почти вдвое меньше, эффективная энергия активации также уменьшилась с 71 до 19 *ккал/моль*. При исследовании зажигания от искры, пилотного пламени и нагретого тела [17] было обнаружено, что с увеличением начальной концентрации активных частиц наблюдается заметное расширение бедного предела по составу смеси (рис. 2). Аналогичные опыты были проведены и с распыленным жидким топливом (керосин). В этом случае расширение пределов зажигания от пилотного пламени наблюдается при относительно более высоких температурах, чем в случае газовых смесей.

В области температур потока 120 — 450°C исследовались также пределы стабилизации пламени за плохо обтекаемым телом с гомогенными смесями [18] и распыленным жидким топливом (керосин и цетан). Было замечено существенное расширение как бедного, так и богатого

пределов при больших концентрациях активных частиц в случае гомогенных смесей и бедного предела (он один и исследовался) в случае распыленного жидкого топлива. Последнее наблюдалось при относительно более высоких температурах, когда в потоке содержалось уже значительное количество пара.

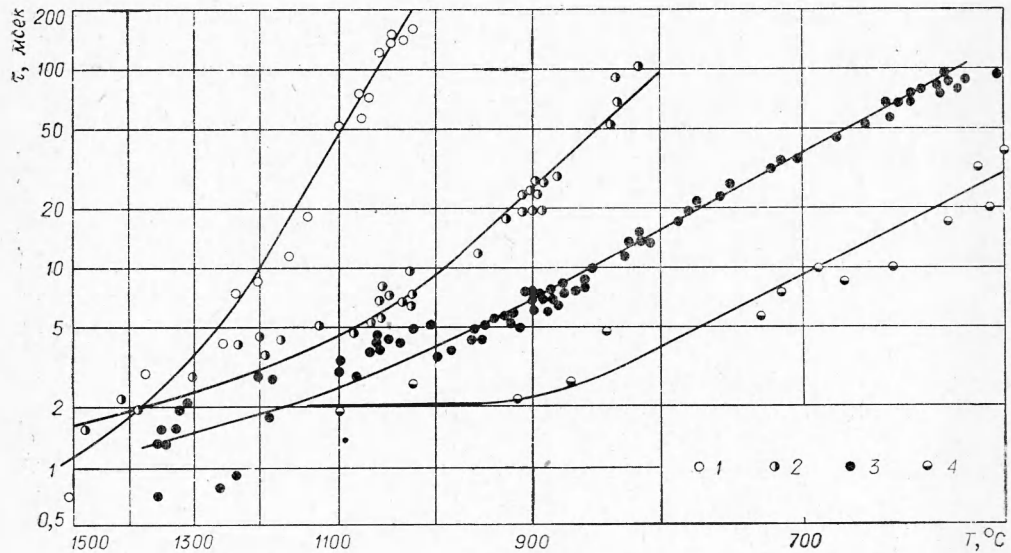


Рис. 1. Задержки воспламенения τ метана при разных температурах T в зависимости от расстояния между источником активных частиц и местом ввода горючего: 1 — 150; 2 — 250; 3 — 400; 4 — 650 мм [15].

Таким же способом исследовалось влияние активных частиц на скорость распространения пламени в турбулентном потоке [19]: с ростом их концентрации увеличивается скорость распространения и яркость свечения факела пламени. Было показано, что характеристики турбулентности потока при наличии активных частиц и без них остаются практически постоянными.

В дальнейших наших работах в качестве источника активных частиц (в основном атомы кислорода, а также молекулярный возбужденный кислород) применялась трубка тлеющего разряда, а опыты производились при пониженных давлениях. Концентрация атомарных продуктов регулировалась силой тока и составляла величину, близкую к указанной выше для диффузионного водородного пламени ($10^{13} \div 10^{16}$ $1/см^3$). Необходимо отметить, что при давлениях $\gg 1$ мм рт. ст. струя продуктов тлеющего разряда оказалась существенно разогретой. При этом обращалось внимание на то, чтобы влияние на процесс горения тепла струи и концентрации активных центров разделить. Измерения нормальной скорости распространения пламени производилось при давлениях 25—85 мм рт. ст. [20—22]. Весь кислород проходил через разрядную трубку и через сопло выводился в резервуар, а углеводород или водород подмешивался к кислороду с помощью трубки, концентричной соплу. После поджигания искрой движение пламени регистрировалось методом развертки или малоинерционным термометром сопловывления. В присутствии продуктов тлеющего разряда видимая (и нормальная) скорость заметно возрастает (рис. 3). В случае пропан-бутановых кислородных смесей требовались относительно большие

разрядные токи, чем в случае водородных смесей. Эффект промотирования оказывается большим у бедных смесей, нежели у стехиометрических и богатых.

Важно было теоретически описать явление промотирования при горении [23]. При известных допущениях это можно было сделать для случая, когда в качестве горючего используется водород, кинетика окисления (горения) которого с количественной стороны изучена наиболее подробно. С этой целью были поставлены опыты по стабилизации

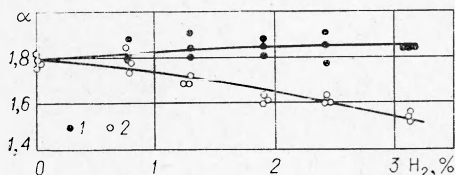


Рис. 2. Коэффициент избытка воздуха на пределе искрового зажигания α в зависимости от концентрации сжигаемого водорода H_2 и от расстояния между источником активных частиц и местом ввода горючего (*n*-бутан):
1 — 400; 2 — 2000 мм [17].

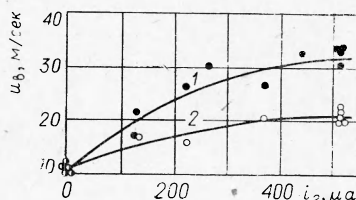


Рис. 3. Зависимость видимой скорости распространения пламени (u_b) пропана — бутана от тока i_2 в трубке тлеющего разряда — источника активных частиц ($\alpha=3$).

Выпуск продуктов разряда в резервуар: 1 — непосредственный; 2 — через вольфрамовую сетку [20].

пламени водородо-воздушных смесей (7,5—17,5%) в турбулентном потоке при давлениях 50—380 мм рт. ст. Полагаем, что поток осесимметричен и течение изокинетическое. В этом случае коэффициент турбулентной диффузии в области стабилизатора может быть меньше коэффициент молекулярной диффузии, т. е. можно учитывать только один молекулярный обмен и провести расчет кинетики реакций, варьируя начальную концентрацию активных центров, именно атомов кислорода. Методика эксперимента предусматривала определение пределов срыва пламени водородо-воздушных смесей при стабилизации атомарным пламенем, а также дисковым стабилизатором при предварительном введении в поток из разряда атомов кислорода. Дополнительное введение атомов кислорода в исходную горючую смесь при неизменных прочих условиях заметно снижает давление стабилизации (рис. 4).

Полная система дифференциальных уравнений, описывающих стабилизацию пламени и горение, должна содержать нестационарные уравнения баланса тепла и вещества и уравнения движения в трехмерном пространстве. Однако в связи с ограниченными возможностями вычислительной машины, на которой проводились расчеты, задачу пришлось упростить и сформулировать в виде системы дифференциальных нестационарных уравнений баланса тепла и вещества в двухмерном пространстве с центральной симметрией:

$$\rho_0 c \frac{dT}{d\tau} = \sum_i h_i w_i + \frac{1}{r} \lambda \frac{dT}{dr} + \frac{d}{dr} \lambda \frac{dT}{dr};$$

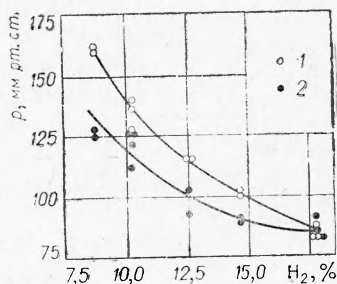


Рис. 4. Предельное давление стабилизации турбулентного пламени на диске в зависимости от состава водородо-воздушной смеси: 1 — без подачи атомов кислорода; 2 — с подачей [23].

$$\rho_0 \frac{d \frac{n_j}{\rho}}{d \tau} = \sum_i w_i \left[\frac{1}{r} D_j \rho \frac{d \frac{n_j}{\rho}}{dr} + \frac{d}{dr} D_j \rho \frac{\partial \frac{n_j}{\rho}}{\partial r} \right],$$

(для данного j), где ρ_0 и ρ — начальная и текущая плотности; c — теплоемкость; T — температура; τ — время; r — радиус; λ — коэффициент молекулярной теплопроводности; n_j — концентрация вещества j ($j = \text{H}_2, \text{O}_2, \text{OH}, \text{H}, \text{O}$ и HO_2); D_j — коэффициент молекулярной диффузии; W_i и h_i — скорость и теплота реакции i .

Граничные условия:

$$\text{при } \tau = 0 \quad T = T_r, \quad n_j = n_{jr} \quad \text{для } 0 \leq r \leq r_0;$$

$$T = T_R, \quad n_j = n_{jR} \quad \text{для } r_0 < r \leq R;$$

$$\text{при } r = R \quad \frac{dT}{dr} = \frac{Nu}{2R} (T_c - T); \quad \rho \frac{\partial \frac{n_j}{\rho}}{\partial r} = \frac{\epsilon_j Nu}{2R} (n_{jc} - n_j),$$

где r_0 — радиус трубки атомарного пламени или, в грубом приближении, радиус стабилизатора; R — «радиус» камеры сгорания (полуширина); ϵ_j — коэффициент рекомбинации на поверхности, Nu — число Нуссельта; T_c и n_{jc} — температура и концентрация на радиусе R .

Опуская подробности расчета, укажем, что в случае стабилизации атомарным пламенем, который в большей степени соответствует расчету, чем в случае дискового стабилизатора, относительные погрешности давления срыва пламени $\Delta p = \frac{p_{\text{расчет}} - p_{\text{опыт}}}{p_{\text{опыт}}}$ и расхода $\Delta Q =$

$$= \frac{Q_{\text{расчет}} - Q_{\text{опыт}}}{Q_{\text{опыт}}} \quad \text{не превосходили } 36\%.$$

Присутствие в стабилизирующей нагретой струе атомов кислорода понижает предельное давление срыва, согласно расчету, вдвое (со 100 до 50 мм рт. ст.).

Расчеты для дискового стабилизатора с помощью приведенных уравнений менее обоснованы и дают большее расхождение с опытом, т. е. большие относительные погрешности, но подтверждают существенный промотирующий эффект присутствия атомов кислорода в исходной смеси и для дискового стабилизатора.

$n_{[\text{O}]} R$, молек/см ³	T_R , °K	$\frac{\Delta u}{u}$, %	$\frac{\Delta u_{\text{H}}}{u_{\text{H}}}$, %
10 ¹⁰	293	0	0
5 · 10 ¹³	293	3	1,9
7,5 · 10 ¹⁴	293	24	8,1
10 ¹⁶	293	55	18,2
10 ¹⁹	452	0	0
5 · 10 ¹⁷	452	6,2	3,3

Относительный прирост скорости срыва $\Delta u/u$ тем больше, чем выше температура потока (см. таблицу). Скорость распространения пламени от стабилизатора в поток в случае присутствия в свежей смеси атомарного кислорода также увеличивается, однако относительный прирост скорости $\Delta u_{\text{H}}/u_{\text{H}}$ меньше, чем относительный прирост скорости срыва. Абсолютные скорости u_{H} получаются близкими к известным из экспериментов с ламинарным пламенем.

В последние годы был опубликован ряд работ, где также отмечается ускоряющее воздействие атомов и радикалов, вводимых в свежую смесь, на процессы горения. Так, в [24] обнаружено увеличение предельной скорости срыва метанового пламени по мере приближения горелки

к источнику активных частиц — к зоне водородно-воздушного пламени (при практически неизменной температуре потока). В [25] измерялись и вычислялись задержки в косой ударной волне; был сделан вывод, что только учет начальных концентраций атомов О, Н и гидроксила, источником которых являлся газовый подогреватель, позволяет получить соответствие между экспериментальными и теоретическими задержками воспламенения (температура 1389° К, давление 0,35 ата). Аналогичное заключение сделано в работе [26], где измерялись задержки воспламенения в прямом скачке уплотнения и концентрации гидроксила до прямого скачка при стационарном горении водорода в сверхзвуковом потоке ($M=5$). Появление гидроксила до воспламенения связано с процессом ввода горючего.

3. Из изложенного выше можно сделать вывод, что эффект промотирования активными частицами имеет достаточно общий характер: он наблюдался в различных процессах горения, в турбулентном и ламинарном потоках, при атмосферном и пониженном давлении, в большом температурном интервале, с гомогенными смесями и распыленным жидким топливом, в воздушных и кислородных смесях.

Таким образом, есть все основания распространить явление промотирования химических реакций на область высокотемпературных процессов горения. Только в последнем случае промотеры должны отличаться высокой реакционной способностью.

Поступила в редакцию
27/VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. D. Townsend, E. Chamberlain. PRS, 1936, A 154, 95.
3. G. S. Levinson. Combustion and Flame, 1965, 9, 65.
4. T. Asaba, K. Itoneda, N. Kakihara, T. Hikita. 9-th Symp. (Int.) on Combustion, p. 193.
5. A. Egerton, S. K. Tabet. PRS, 1952, 211, 445.
6. P. F. Kurz. JEC, 1953, 45, 2072.
7. R. E. Cullen, M. E. Glückstein. 5-th Symp. (Int.) on Combustion, 1955, p. 569.
8. M. Mitchener, R. A. Gross, J. Aeronaut Sci, 1956, 23, 607.
9. S. W. Churchill, A. Weir, R. L. Glaser, R. J. Kelley. JEC, 1957, 49, 1419.
10. В. М. Чередниченко, И. Н. Поспелова, С. Я. Пшежецкий. ЖФХ, 1958, 32, 2673.
11. P. Hartek, H. Korsch. Zs. Phys. Chem., 1931, B 12, 327.
12. Н. Н. Семенов, Ф. И. Дубовицкий, А. Б. Налбандян. Frans. Far. Sol., 1933, 29, 606.
13. A. B. Nalbandjan. Phys. Zs. Sovjetunion, 1933, 4, 747.
14. A. B. Nalbandjan. Acta. Physicochemica, 1934, URSS, 1, 305.
15. С. М. Когарко, М. И. Девишев, В. Я. Басевич. ЖФХ, 1959, 33, 2345.
16. G. G. James, T. M. Sugden. PRS, 1955, A 227, 312.
17. С. М. Когарко, В. В. Михеев, В. Я. Басевич. ЖФХ, 1961, 35, 2341.
18. М. С. Когарко, М. И. Девишев, В. Я. Басевич. Докл. АН СССР, 1959, 127, 137.
19. В. Я. Басевич, М. И. Девишев, С. М. Когарко. Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и автоматика, 1960, 3, 138.
20. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. Докл. АН СССР, 1961, 141, 659.
21. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. Кинетика и катализ, 1965, 6, 23.
22. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. Кинетика и катализ, 1966, 7, 393.
23. В. Я. Басевич, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1968, 4, 2.
24. D. Chouliis, W. I. G. Wilson. Combustion and Flame, 1963, 7, 369.
25. P. M. Rubins, R. P. Rhodes. AIAAJ., 1963, 1, 2778.
26. I. K. Richmond, R. P. Sheeve. AIAAJ., 1967, 5, 1777.