

## МЕТОД ОЦЕНКИ АБСОЛЮТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАДИКАЛОВ $C_2H_5$ И $H$ В ДИФФУЗИОННОМ ПЛАМЕНИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Г. А. Махов

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, makhov@ns.kinetics.nsc.ru

Предложен и обоснован метод оценки абсолютной концентрации радикалов  $C_2H_5$  и  $H$  в диффузионном пламени углеводородов. Получены профили  $C_2H_5$  и  $H$  на оси пламени. В предлагаемом методе концентрация  $C_2H_5$  определяется из равенства двух величин — скорости убыли *n*-бутана путем диффузии и скорости его образования в реакции рекомбинации двух радикалов  $C_2H_5$ . Концентрация радикала  $H$  определяется из соотношения, которое связывает величину  $C_2H_5/H$  с экспериментально определенными профилями  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $O_2$ .

Ключевые слова: абсолютные концентрации радикалов,  $C_2H_5$ ,  $H$ , ламинарное диффузионное пламя, пропан, диффузия.

### ВВЕДЕНИЕ

В химии горения крайне важны экспериментальные данные об абсолютных концентрациях радикалов в зоне пламени. Результаты измерений концентраций  $OH$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $CH$ ,  $CH_3$  в ламинарных пламенах приведены в [1–14]. В настоящей работе предлагается способ оценки абсолютных концентраций радикалов  $C_2H_5$  и  $H$  в диффузионном пламени пропана с добавками других углеводородов. В литературе отсутствуют данные об измеренных концентрациях  $C_2H_5$  в диффузионных пламенах. В работе [14] приведены распределения концентрации радикала  $H$  вдоль оси диффузионного пламени чистого пропана начиная с высоты 20 мм. С результатами этой работы проведено сравнение.

### ОПИСАНИЕ ПОДХОДА

Все измерения и расчеты проводятся только вдоль оси пламени. Абсолютная концентрация  $C_2H_5$  рассчитывается в пределах диффузионной зоны пламени, высота которой от 0 до 30 мм над срезом горелки при длине видимого конуса пламени около 124 мм. Концентрация  $C_2H_5$  определяется из установленного экспериментально в пределах диффузионной зоны балансного соотношения: убыль *n*-бутана за счет диффузии компенсируется образованием *n*-бутана за счет реакции  $2C_2H_5 = n\text{-бутан}$ . С другой стороны, величина  $d[C_2H_5]/dt$  записывается через скорости реакции образования и расходования радикала  $C_2H_5$ . В этих реакциях участвует радикал  $H$ . Применяя для решения метод квазистационарных концентраций,

т. е. принимая условие  $d[C_2H_5]/dt = 0$ , находим в конечном счете концентрацию радикала  $H$ . Таким образом, в указанном подходе не используются соотношения для баланса концентрации  $H$ . Применимость условия  $d[C_2H_5]/dt = 0$  обсуждается в приложении. В результате расчетов получены значения концентраций  $C_2H_5$  и  $H$  вдоль оси пламени в пределах диффузионной зоны, т. е. до высоты 30 мм от среза горелки.

### ХОД РЕШЕНИЯ

Поставленная задача об оценке концентраций радикалов  $C_2H_5$  и  $H$  решалась следующим образом. Определялось распределение исходных углеводородов топлива и некоторых продуктов вдоль оси светящегося конуса пламени высотой около 120 мм. Изменение концентрации главного компонента — пропана исследовалось на глубину около пяти порядков. Это изменение достигалось на высоте до 60 мм над срезом горелки. Изменение концентрации *n*-бутана, содержащегося в исходной смеси в небольшой концентрации (0.3 %), было исследовано на высоте  $0 \div 60$  мм на глубину более двух порядков. На основании полученных данных по изменению концентраций исходных углеводородов: пропана, этана, изобутана, *n*-бутана и атмосферного азота — выделена чисто диффузионная область диффузионных пламен. Ее размеры  $0 \div 30$  мм над срезом горелки вдоль оси пламени. На этом участке пламени убыль основных компонентов исходной смеси происходит за счет радиальной диффузии. Экспериментально установлено, что в пределах диффузионной зоны изме-

нение концентрации любого компонента выражается одной зависимостью с одинаковой константой:  $d\ln(X_i)/dZ = -A$ , где  $X_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента (пропана, этана, изобутана),  $A$  — константа, равная  $0.1 \text{ мм}^{-1}$ ,  $Z$  — высота над срезом горелки. Характер изменения концентрации  $n$ -бутана в пределах диффузионной зоны  $0 \div 30$  мм отличался от изменения концентраций всех остальных углеводородов. А именно, на участке  $Z = 0 \div 8$  мм концентрация  $n$ -бутана сначала убывала так же, как и концентрации остальных углеводородов, т. е. за счет диффузии. Однако на участке  $Z = 8 \div 30$  мм в первом приближении концентрация  $n$ -бутана оставалась постоянной. Логично было объяснить это химическими процессами образования  $n$ -бутана, которые компенсируют его убыль за счет диффузии, поскольку химические процессы, если они происходят на небольшую глубину в диффузионной области, влияют в основном на  $n$ -бутан, присутствующий в исходной смеси в небольшом количестве. Есть всего две стадии, которые реально приводят к образованию  $n$ -бутана:  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 = n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{CH}_3 + n\text{-C}_3\text{H}_7 = n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ . Оценки показали, что первая стадия дает главный вклад. Было получено удовлетворительное согласие рассчитанных концентраций  $\text{H}$  с экспериментальными [14]. Сравнение проводилось в координатах «молярная доля  $\text{H}$  — безразмерная высота  $Z/Z_0$ », где  $Z_0$  — высота видимого конуса пламени, равная 124 мм в опытах с пропаном-2 и 100 мм для пламени пропана в работе [14].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диффузионное ламинарное пламя стабилизировалось на срезе горелки при атмосферном давлении. В качестве горелки использовалась трубка из нержавеющей стали длиной 170 мм с внутренним диаметром 10 мм и толщиной стенок 1 мм. Сама горелка была окружена тонкой металлической сеткой в форме цилиндра диаметром 60 мм и длиной 200 мм. Использование сетки позволило получать устойчивый к внешним возмущениям факел пламени.

В качестве топлива использовались чистый пропан (99.9 %) и смесь пяти углеводородов и азота, обозначаемая ниже как пропан-2, с молярной долей метана — 0.015, этана — 0.09, пропана — 0.76, изобутана — 0.022,  $n$ -бутана — 0.003 (остальное — азот). Линия

расхода горючего газа, кроме редуктора на баллоне с газом, включала стабилизатор давления, дроссельный капилляр с манометром для измерения перепада давления на этом капилляре, кран тонкой регулировки, кран, переключающий стабилизированный поток топлива на горелку или на измерение потока мыльным расходомером.

Во всех экспериментах расход горючего газа составлял 4 мл/с. Высота видимого конуса пламени 124 мм.

Газовые пробы отбирались в пластиковые одноразовые шприцы объемом 5 мл. Игла размещалась перпендикулярно оси пламени на заданной высоте. Достаточно было визуального контроля с разных сторон, чтобы установить кончик иглы на оси пламени с погрешностью около 0.6 мм, что равно толщине иглы. Проба в шприц отбиралась за время  $\approx 15$  с. Газовую пробу в шприце вводили в хроматограф через кран-дозатор.

Для анализа веществ в отобранных пробах использовались разные детекторы. Для анализа  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  использовали детектор по сечению ионизации [15] и катарометр с разделением газов на колонке с молекулярными ситами 5А и Полисорб-1. Для анализа углеводородов использовали пламенно-ионизационный детектор, размещенный на хроматографе «Хром-5». Сигнал с хроматографа «Хром-5» (с выхода «на интегратор») через аналого-цифровой преобразователь вводился в компьютер. На «Хром-5» с колонкой Porapak-N и пламенно-ионизационным детектором в режиме программирования температур определяли содержание  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , *изо*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $n$ - $\text{C}_4\text{H}_{10}$  в пробах. Хроматограмма одной из проб приведена на рис. 1. Концентрации исследуемых веществ определялись только вдоль оси пламени.

Для указанных условий и типа горелки профили температуры в диффузионном пламени чистого пропана получены в [16]. Для измерения температуры вдоль оси диффузионного пламени пропана-2 использовалась термopара диаметром 100 мкм градуировки ПП-1. Термопары не были защищены покрытием. Поправки на излучение и теплоотвод в концы не учитывались. Измеренные температуры аппроксимировались зависимостью  $T = 1497 - 997 \exp(-Z/30.9)$ . На рис. 2 приведена эта зависимость, а также для сравнения данные [17] по термопарным измерениям температуры вдоль

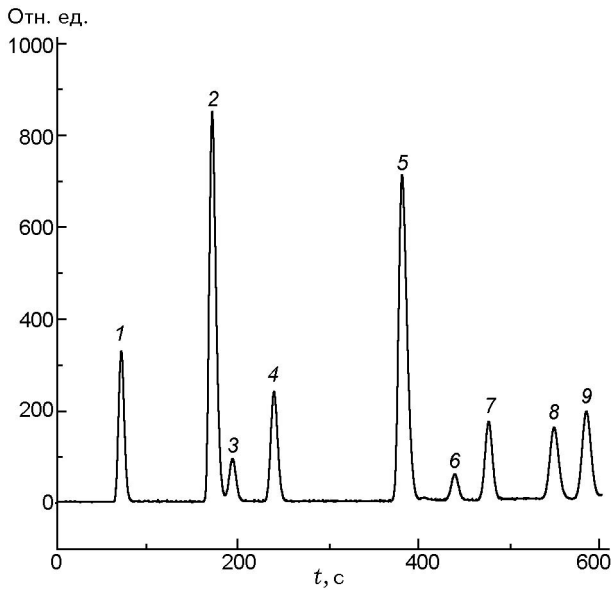


Рис. 1. Хроматограмма газовой пробы, отобранной на оси диффузионного пламени пропана-2 на высоте 32 мм над срезом горелки: программное изменение температур, колонка Rogarak-N, 3 м: пики 1-5 —  $\times 1$ , пики 6-9 —  $\times 10$ ; 1 — метан, 2 — этилен, 3 — этан, 4 — ацетилен, 5 — пропан, 6 — аллен, 7 — метилацетилен, 8 — изобутан, 9 — *n*-бутан

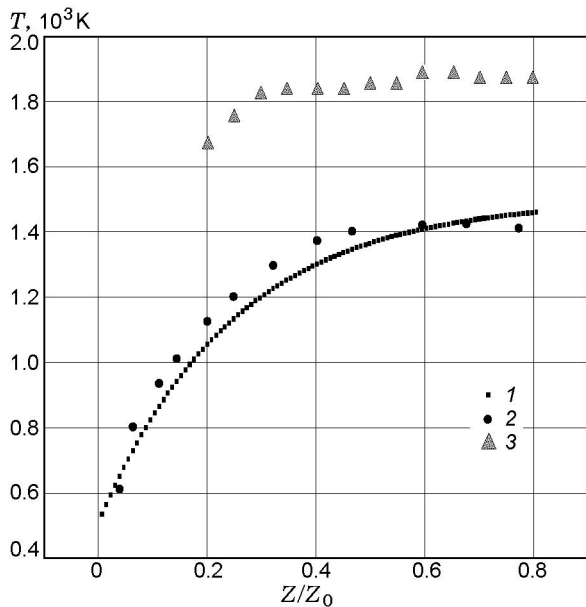


Рис. 2. Распределение температуры вдоль оси диффузионного пламени пропана:

1 — аппроксимирующая зависимость для пламени пропана-2 и чистого пропана, 2 — термопарные измерения в пламени чистого пропана по данным [17], 3 — температура частиц сажи в пламени чистого пропана по данным [14]

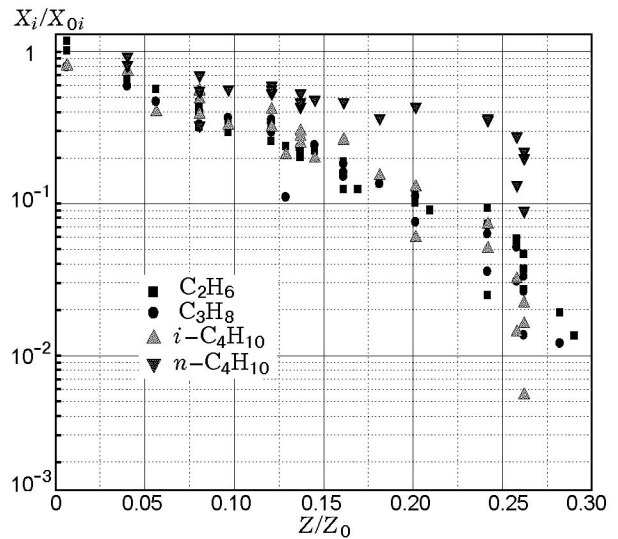


Рис. 3. Зависимости относительных молярных долей этана, пропана, изобутана, *n*-бутана от безразмерной высоты вдоль оси диффузионных пламен чистого пропана и пропана-2

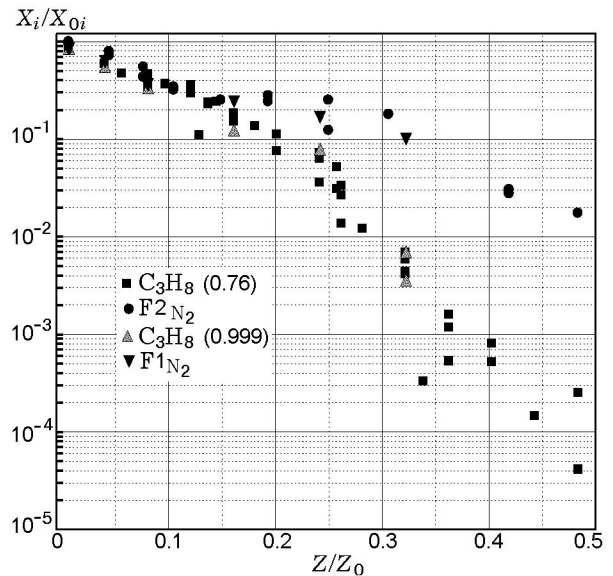


Рис. 4. Зависимости относительных молярных долей пропана и азота ( $F_{N_2}$ ) от безразмерной высоты вдоль оси диффузионных пламен чистого пропана и пропана-2:

точки  $C_3H_8$  (0.76) и  $F_2N_2$  — пламя пропана-2, точки  $C_3H_8$  (0.999) и  $F_1N_2$  — пламя чистого пропана

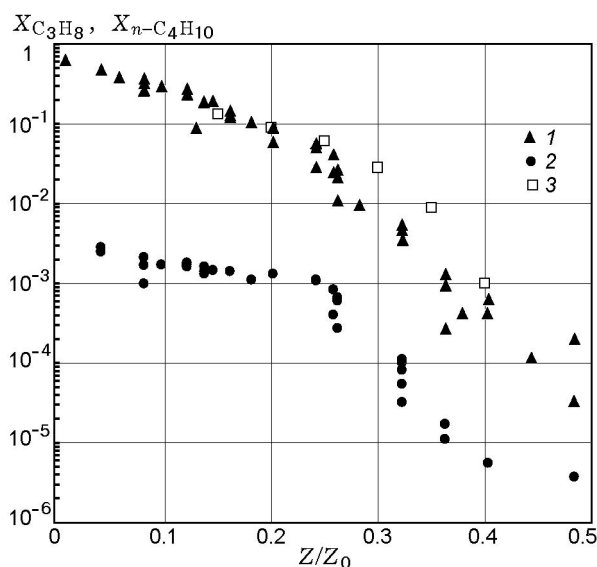


Рис. 5. Распределение молярных долей пропана (1) и *n*-бутана (2) вдоль оси диффузионного пламени пропана-2 (3 — результаты экспериментов для пропана по данным работы [14])

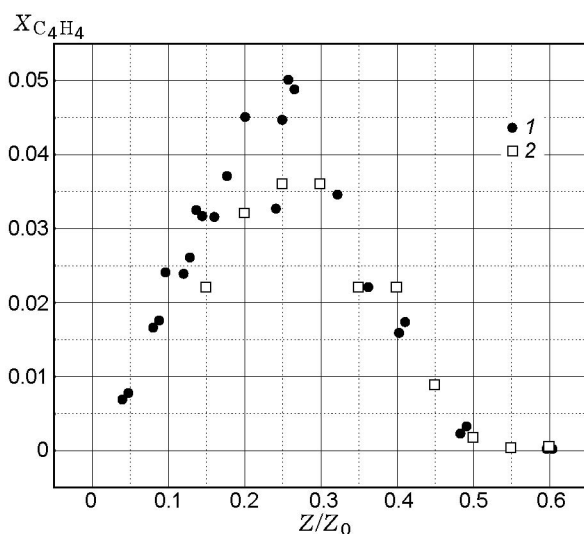


Рис. 6. Распределение молярных долей этилена (1) вдоль оси диффузионных пламен пропана-2 (2 — данные [14] для чистого пропана)

оси пламени пропана и данные [14] по температуре поверхности частиц сажи.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Данные экспериментов приведены на рис. 3, 4. Для обоих топлив (чистого пропана и пропана-2) (см. рис. 3) на участке  $0 < Z/Z_0 < 0.25$  молярная доля  $X_i$  исходных

углеводородов этана, пропана, изобутана уменьшается более чем на порядок и экспериментальные точки лежат на одной прямой в координатах  $[\lg(X_i/X_{0i}); Z/Z_0]$ .

Сравнение скорости убыли пропана и скорости накопления азота проведено следующим образом. Для анализа результатов экспериментов с чистым пропаном по оси ординат откладывали значения  $\lg(X/X_0)$  для пропана и  $F_{N_2} = \lg(1 - X_{N_2}/0.78)$  для азота. В случае смеси углеводородов учитывали исходное содержание азота  $X_{0N_2}$ , вычитая эту величину из значений  $X_{N_2}$  и 0.78 в соотношении для  $F_{N_2}$ .

Видно (см. рис. 4), что данные для азота ложатся на прямую для пропана на участке  $0 < Z/Z_0 < 0.16$ . На участке  $0.16 < Z/Z_0 < 0.24$  ( $20 < Z < 30$  мм) скорости изменения концентраций азота и пропана начинают различаться. Учитывая погрешность эксперимента, приближенно принимаем, что в области  $0 < Z/Z_0 < 0.24$  скорости изменения концентраций азота и углеводородов, кроме *n*-бутана, одинаковы.

Молярные доли *n*-бутана, пропана и этилена в зависимости от безразмерной высоты приведены на рис. 5, 6. Для сравнения на этих рисунках представлены данные [14]. Молярная доля *n*-бутана (см. рис. 5) на начальном участке  $0 < Z/Z_0 < 0.0645$  ( $0 < Z < 8$  мм) уменьшалась с той же скоростью, как и у остальных углеводородов. Но в диапазоне  $0.0645 < Z/Z_0 < 0.242$  ( $8 < Z < 30$  мм) скорость изменения молярной доли *n*-бутана заметно понизилась (в первом приближении), почти до нуля. При  $Z/Z_0 > 0.242$  возобновилось уменьшение молярной доли *n*-бутана (см. рис. 5).

## РАСЧЕТЫ

Рост концентрации азота по оси пламени обусловлен только его диффузией. Тогда очевидно, что на участке  $0 < Z/Z_0 < 0.24$  ( $0 < Z < 30$  мм) основной процесс убыли углеводородов этана, пропана и изобутана — это диффузия. Постоянство концентрации *n*-бутана означает, что скорость его убыли за счет диффузии равна скорости его образования за счет химических реакций. Образование *n*-бутана возможно только в реакциях рекомбинации алкильных радикалов. Из равенства экспериментальной скорости диффузии *n*-бутана скорости его образования в реакции рекомбинации двух радикалов  $C_2H_5$  можно определить абсолютную концентрацию ра-

дикала  $C_2H_5$ . Далее, квазистационарная концентрация  $C_2H_5$  определяется из скоростей его образования и расходования, которые зависят в основном от концентрации  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $O_2$  и радикала  $H$ . Таким образом, после оценки молярной доли радикала  $C_2H_5$  можно оценить молярную долю  $H$  и сравнить с экспериментальными данными [14] для  $H$  на тех же высотах вдоль оси в диффузионном пламени чистого пропана.

Обозначим через  $(dX_i/dZ)_{exp}$  производную от молярной доли  $X_i$   $i$ -го компонента по  $Z$ . В нашем случае эта величина есть сумма вкладов за счет химических реакций и диффузии:

$$\left(\frac{dX_i}{dZ}\right)_{exp} = \left(\frac{dX_i}{dZ}\right)_{react} + \left(\frac{dX_i}{dZ}\right)_{diff}.$$

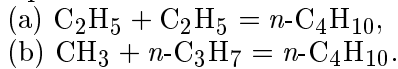
Для участка вдоль оси пламени в пределах  $0 < Z < 30$  мм экспериментально установлено, что для исходных углеводородов смеси вклад диффузии равен  $(dX_i/dZ)_{diff} = -AX_i$ , где  $A$  — экспериментальная константа. Для  $n$ -бутана на участке  $10 < Z < 30$  мм экспериментально установлено, что  $dX_i/dZ \approx 0$ , т. е.

$$\left(\frac{dX_i}{dZ}\right)_{react} = -\left(\frac{dX_i}{dZ}\right)_{diff} = AX_i. \quad (1)$$

По определению молярная доля равна  $X_i = C_i/C_0$ , где  $C_i$  — концентрация  $n$ -бутана,  $C_0 = p/RT$  — суммарная концентрация,  $p$  — общее давление среды,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура. Поскольку давление постоянно, получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{dX_i}{dZ}\right)_{react} &= d\left(\frac{C_i/C_0}{dZ}\right)_{react} = \\ &= \frac{1}{C_0} \left(\frac{dC_i}{dZ}\right)_{react} + \frac{X_i d \ln T}{dZ}. \end{aligned} \quad (2)$$

Для  $n$ -бутана надо учитывать реакции, в которых его молярная доля возрастает, например:



В дальнейшем учитывается только реакция (а), так как согласно оценкам вклад реакции (б) составляет лишь  $\approx 10\%$  от вклада реакции (а) на участке  $20 < Z < 30$  мм. С учетом соотношения  $u dt = dZ$ , где  $u$  — скорость течения газовой смеси вдоль оси пламени, для скорости реакции (а) получаем

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} &= u \left(\frac{dC_i}{dZ}\right)_{react} = \\ &= K_5 [C(R)]^2 = C_0 (K_5 C_0) [X(R)]^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $C(R)$  — концентрация радикала  $C_2H_5$ , моль/л;  $X(R)$  — молярная доля радикала  $C_2H_5$ ;  $K_5$  — константа рекомбинации радикалов  $C_2H_5$ .

Из соотношений (2), (3) следует

$$\begin{aligned} u X_i \left[ \frac{1}{X_i} \left(\frac{dX_i}{dZ}\right)_{react} - \frac{d \ln T}{dZ} \right] &= \\ &= (K_5 C_0) [X(R)]^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Используя (1), (4), получаем

$$X(R) = \left[ u X_i \left( A - \frac{d \ln T}{dZ} \right) / K_5 C_0 \right]^{0.5}. \quad (5)$$

Образование и расходование радикала  $C_2H_5$  происходит в основном в следующих реакциях:

1.  $H + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2$ ,
2.  $H + C_2H_4 = C_2H_5$ ,
3.  $C_2H_5 = C_2H_4 + H$ ,
4.  $C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$ ,
5.  $C_2H_5 + C_2H_5 = n-C_4H_{10}$ .

Скорость изменения концентрации радикала  $C_2H_5$  в реакциях 1–5 равна

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2H_5]}{dt} &= k_1 [C_2H_6][H] + k_2 [C_2H_4][H] - \\ &- k_3 [C_2H_5] - k_4 [C_2H_5][O_2] - k_5 [C_2H_5]^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Методом квазистационарных концентраций радикалов, т. е. полагая  $d[C_2H_5]/dt = 0$ , получаем соотношение для молярных долей радикалов  $C_2H_5$  и  $H$ , обозначенных как  $X(R)$  и  $X(H)$  соответственно:

$$\frac{X(R)}{X(H)} = \frac{k_1 X(C_2H_6) + k_2 X(C_2H_4)}{k_3/C_0 + k_4 X(O_2) + k_5 X(R)}. \quad (7)$$

Здесь концентрации этана, этилена и кислорода приведены в молярных долях. Константы  $k_2$  и  $k_3$  попадают в область, переходную по давлению, и соответствующая поправка рассчитывалась приближенно по приведенному в [18] графику  $k_2/k_2(\infty)$ :

$$k_2/k_2(\infty) = -0.0029 + 5.24 \exp(-T/340.3).$$

Таким образом, получены соотношения (5), (7) для расчета молярных долей радикалов  $C_2H_5$  и  $H$ .

Приведем необходимые данные для расчета молярной доли радикала  $C_2H_5$ . Справа в (5) стоят величины, известные из эксперимента или из литературных данных. Так, для  $u$  выполняется эмпирическое соотношение  $u^2 = 2aZ$ , где  $a = 25 \text{ м/с}^2$  [19–21]. Как показано в [19–21], течение смеси в диффузионных пламенах практически полностью контролируется естественной конвекцией, что и является причиной выполнения единой зависимости для скорости течения независимо от варьирования расходов топлива или окружающего горелку воздуха.

Молярная доля  $n$ -бутана постоянна ( $X = 0.003$ ) в диапазоне  $10 < Z < 30$  мм. Величина  $A = 0.1 \text{ мм}^{-1}$  в пределах  $0 < Z < 30$  мм,  $K_5 = 1 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$  [18],  $K_5 C_0 = 1.4 \cdot 10^{11} / T$  [ $\text{с}^{-1}$ ].

Для расчета молярной доли радикала  $H$  использовали значения констант из [18]:  $k_1$  ( $k_{01} = 5.4 \cdot 10^2 T^{3.5} \text{ (см}^3/\text{моль)с}^{-1}$ ,  $E = 21.8 \text{ кДж/моль}$ ),  $k_2(\infty)$  ( $k_{02} = 10^{13} \text{ (см}^3/\text{моль)с}^{-1}$ ,  $E = 6.3 \text{ кДж/моль}$ ),  $k_3(\infty)$  ( $k_{03} = 1.2 \cdot 10^{12} \text{ (см}^3/\text{моль)с}^{-1}$ ,  $E = 146 \text{ кДж/моль}$ ),  $k_4$  ( $k_{04} = 2 \times 10^{12} \text{ (см}^3/\text{моль)с}^{-1}$ ,  $E = 20.9 \text{ кДж/моль}$ ).

Молярная доля кислорода принималась равной 0.01, для определения молярных долей этилена и этана использовали экспериментально установленные зависимости от  $Z$  ( $Z \leq 60$  мм):

$$X(C_2H_4) = -0.0053 + 0.002Z + 4.39 \cdot 10^{-5} Z^2 - \\ - 2.6 \cdot 10^{-6} Z^3 + 2.23 \cdot 10^{-8} Z^4,$$

$$X(C_2H_6) = 0.08 \exp(-AZ).$$

### СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ РАБОТЫ [14]

Высота пламени пропана в [14]  $Z_0 = 100$  мм, для пламени смеси пропана-2  $Z_0 = 124$  мм. Поэтому при сравнении используем относительные значения  $Z/Z_0$ . На рис. 5, 6 представлены зависимости молярных долей пропана и этилена, полученные в настоящей работе и в [14]. Можно отметить, что данные удовлетворительно согласуются.

Ниже приведены рассчитанные по (5), (6) молярные доли радикалов  $C_2H_5$  и  $H$  вдоль оси

пламени на участке  $10 < Z < 30$  мм, а также результаты измерений в работе [14] распределения концентрации радикала  $H$  вдоль оси диффузионного пламени чистого пропана при соответствующих значениях  $Z/Z_0$ :

$Z$ , мм	10	20	25	30
$Z$ , мм [14]	8	16	20	24
$Z/Z_0$	0.08	0.16	0.2	0.24
$X(C_2H_5)$	$2.87 \cdot 10^{-5}$	$4.16 \cdot 10^{-5}$	$4.67 \cdot 10^{-5}$	$5.12 \cdot 10^{-5}$
$X(H)$	$7.52 \cdot 10^{-7}$	$1.73 \cdot 10^{-6}$	$3.67 \cdot 10^{-6}$	$8.59 \cdot 10^{-6}$
$X(H)$ [14]	—	$1.1 \cdot 10^{-6} (*)$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$8.9 \cdot 10^{-6}$

((\*) — экстраполяция).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный метод оценки абсолютной концентрации радикалов  $C_2H_5$  и  $H$  вдоль оси диффузионного пламени дает значение концентрации  $H$ , согласующееся с данными работы [14]. Применимость метода обусловлена следующими обстоятельствами:

- 1) наличием участка пламени, на котором изменения концентрации в результате процесса диффузии описываются единой зависимостью изменения  $\lg(X_i/X_{0i})$  от  $Z$  для всех углеводородов смеси;
- 2) равенством скорости диффузии и скорости образования  $n$ -бутана, присутствующего в исходной смеси в малых концентрациях;
- 3) минимальным набором реакций образования  $n$ -бутана — одна или максимум две стадии;
- 4) существованием эмпирической зависимости скорости течения смеси вдоль оси диффузионного пламени.

### ПРИЛОЖЕНИЯ

#### 1. Приближение квазистационарности радикала $C_2H_5$

Рассмотрим применимость условия  $d[C_2H_5]/dt = 0$ . Покажем, что за время течения смеси  $\Delta t$  на отрезке длиной  $\Delta Z = 0.5$  мм концентрация радикала  $C_2H_5$  заметно изменится. С учетом эмпирического соотношения для определения скорости течения  $u$  получаем следующие значения  $\Delta t = \Delta Z/u$ :

$Z$ , мм	10	20	25	30
$u$ , мм/с	707	1 000	1 118	1 224
$\Delta t$ , с	$10^{-3.15}$	$10^{-3.3}$	$10^{-3.35}$	$10^{-3.39}$

Разделив (6) на  $[C_2H_5]$ , запишем

$$\frac{d \ln[C_2H_5]}{dt} = \frac{k_1[C_2H_6][H]}{[C_2H_5]} + \frac{k_2[C_2H_4][H]}{[C_2H_5]} - k_3 - k_4[O_2] - k_5[C_2H_5]$$

или

$$\Delta \ln[C_2H_5]/\Delta t = w_1 + w_2 - w_3 - w_4 - w_5,$$

где размерность всех  $w_i$  одинакова —  $c^{-1}$ . Поскольку известны молярные доли  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $O_2$ ,  $H$ ,  $C_2H_5$ , суммарная концентрация  $C_0$ , температура и значения всех констант, можно рассчитать величины  $w_i$ :

Z, мм	10	20	25	30
$w_1, c^{-1}$	$10^{3.5}$	$10^{3.8}$	$10^4$	$10^{4.3}$
$w_2, c^{-1}$	$10^{4.1}$	$10^{4.4}$	$10^{4.6}$	$10^5$
$w_3, c^{-1}$	$10^2$	$10^{3.8}$	$10^{4.3}$	$10^{4.6}$
$w_4, c^{-1}$	$10^{4.1}$	$10^{4.3}$	$10^{4.3}$	$10^{4.4}$
$w_5, c^{-1}$	$10^{3.7}$	$10^{3.7}$	$10^{3.7}$	$10^{3.8}$

Видно, что образование  $C_2H_5$  происходит в основном по реакции 2, а его расхождение на высотах до 20 мм — по реакции 4 и на высотах больше 20 мм — по реакциям 3 и 4. Умножая  $w_i$  на соответствующие значения  $\Delta t$ , получаем, что вклады этих реакций в величину  $\Delta \ln[C_2H_5]$  много больше 1. То есть образование и расход радикала  $C_2H_5$  за время течения смеси на участке длиной 0.5 мм успевают компенсироваться, и приближение квазистационарности радикала  $C_2H_5$  в рассмотренных условиях выполняется.

## 2. Приближение для *n*-бутана

В оценках использовалось приближение постоянства концентрации *n*-бутана на участке  $10 < Z < 30$  мм, из которого следует, что скорость убыли *n*-бутана за счет диффузии компенсируется скоростью его образования в реакции  $C_2H_5 + C_2H_5 = n-C_4H_{10}$ . Поясним, почему при  $Z > 30$  мм молярная доля *n*-бутана начинает быстро уменьшаться (см. рис. 5). Согласно (1) для *n*-бутана на участке  $10 < Z < 30$  мм выполняется соотношение

$$\left(\frac{dX_i}{dZ}\right)_{react} = -\left(\frac{dX_i}{dZ}\right)_{diff} \approx AX_{i0} =$$

$$= 0.1 \cdot 0.003 = 3 \cdot 10^{-4}.$$

Для определения величины  $\left(\frac{dX_i}{dZ}\right)_{react}$  при  $Z > 30$  мм используем упрощенное выражение баланса  $C_2H_5$ , которое приближенно выполняется до  $Z = 30$  мм и достаточно точно при  $Z > 30$  мм:

$$\frac{d[C_2H_5]}{dt} \approx k_2[C_2H_4][H] - k_3[C_2H_5] = 0.$$

Используя это соотношение и (4), получаем

$$\frac{dX(n-C_4H_{10})}{dZ} = X(n-C_4H_{10}) \frac{d \ln T}{dZ} + \frac{k_5 C_0}{u} \left[ \frac{k_2 C_0 X(C_2H_4) X(H)}{k_3} \right]^2. \quad (8)$$

В сумме справа основной вклад дает второе слагаемое. Молярные доли радикала  $H$  берем из [14] при соответствующих  $Z/Z_0$ . Учитывая в (8) только второе слагаемое, получаем:

Z, мм	20	30	35
$\frac{dX_{n-C_4H_{10}}}{dZ}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Z, мм	40	50	55
$\frac{dX_{n-C_4H_{10}}}{dZ}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$

Итак, вклад реакции  $C_2H_5 + C_2H_5 = n-C_4H_{10}$  после  $Z > 30 \div 35$  мм заметно снижается и не может компенсировать убыль *n*-бутана ни за счет процесса диффузии, ни за счет его расхождения в реакции  $n-C_4H_{10} + H = H_2 + C_4H_9$ . Уменьшение вклада реакции  $C_2H_5 + C_2H_5 = n-C_4H_{10}$  обусловлено термической нестойкостью радикала  $C_2H_5$  и согласно (8) пропорционально  $(1/k_3)^2$ . Сильная зависимость от температуры связана с большим значением показателя экспоненты, который пропорционален удвоенной энергии активации стадии 3 и равен  $2 \cdot 146 = 292$  кДж/моль.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Kaskan W. E.** Hydroxyl concentrations in rich hydrogen-air flames held on porous burners // Combust. Flame. 1958. V. 2. P. 229–243.
2. **Kaskan W. E.** Excess radical concentrations and the disappearance of carbon monoxide in flame gases from some lean flames // Combust. Flame. 1959. V. 3. P. 49–60.

3. **Kohse-Hoinghaus K., Heidenreich R., Just Th.** Determination of absolute OH and CH concentrations in a low pressure flame by laserinduced saturated fluorescence // Twentieth Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1984. P. 1177–1185.
4. **Puri R., Moser M., Santoro R. J.** Laserinduced fluorescence measurements of OH concentrations in the oxidation region of laminar, hydrocarbon diffusion flames // Twenty-Fourth Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1992. P. 1015–1022.
5. **Puri R., Santoro R. J., Smyth K. C.** The oxidation of soot and carbon monoxide in hydrocarbon diffusion flames // Combust. Flame. 1994. V. 97. P. 125–144.
6. **Kennedy I. M., Yam C., Rapp D. C., Santoro R. J.** Modeling and measurements of soot and species in a laminar diffusion flame // Combust. Flame. 1996. V. 107. P. 368–382.
7. **Goldsmith J. E. M.** Flame studies of atomic hydrogen and oxygen using resonant multiphoton optogalvanic spectroscopy // Twentieth Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1984. P. 1331–1337.
8. **Smyth K. C., Taylor P. H.** Detection of the methyl radical in a methane/air diffusion flame by multiphoton ionization spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 122, N 5. P. 518–522.
9. **Miller J. H., Taylor P. M.** Methyl radical concentrations and production in a laminar methane/air diffusion flame // Combust. Sci. Technol. 1987. V. 52. P. 139–149.
10. **Smyth K. C., Tjossem P. J. H.** Relative H-atom and O-atom concentration measurements in a laminar, methane/air diffusion flame // Twenty-Third Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1990. P. 1829–1837.
11. **Butler C. J., Hayhurst A. N.** Measurements of the concentrations of free hydrogen atoms in flames from observations of ions: correlation of burning velocities with concentrations of free hydrogen atoms // Combust. Flame. 1998. V. 115. P. 241–252.
12. **Xu F., Faeth G. M.** Structure of the soot growth region of laminar premixed methane/oxygen flames // Combust. Flame. 2000. V. 121. P. 640–650.
13. **Xu F., Faeth G. M.** Soot formation in laminar acetylene/air diffusion flames at atmospheric pressure // Combust. Flame. 2001. V. 125. P. 804–819.
14. **Xu F., El-Leathy A. M., Kim C. H., Faeth G. M.** Soot surface oxidation in hydrocarbon/air diffusion flames at atmospheric pressure // Combust. Flame. 2003. V. 132. P. 43–57.
15. **Руководство по газовой хроматографии** / Пер. с нем.; Под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Т. 1.
16. **Onischuk A. A., di Stasio S., Karasev V. V., et al.** Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane/air diffusion flame // Aerosol Sci. 2003. V. 34. P. 383–403.
17. **Kent J. H., Wagner H. G.** Temperature and effects in sooting diffusion flames // Twentieth Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1984. P. 1007–1013.
18. **Combustion Chemistry** / A. Burcat, G. Dixon-Lewis, M. Frenklach, W. C. Gardiner, Jr., R. K. Hanson, S. Saliman, J. Troe, J. Warnatz, R. Zellner. New York: Springer-Verlag New York Inc., 1984.
19. **Santoro R. J., Yeh T. T., Horvath J. J., Semerjian H. G.** The transport and growth of soot particles in laminar diffusion flames // Combust. Sci. Technol. 1987. V. 53. P. 89–115.
20. **Roper F. G.** The prediction of laminar jet diffusion flame sizes: part I. theoretical model // Combust. Flame. 1977. V. 29. P. 219–226.
21. **Roper F. G., Smith C., Cunningham A.** The prediction of laminar jet diffusion flame sizes: part II. experimental verification // Ibid. P. 227–234.

*Поступила в редакцию 3/VIII 2006 г.,  
в окончательном варианте — 5/XII 2006 г.*