

торые в данной работе не учитываются. Из (7), (8) при малом превышении порога находим

$$\tau_a \approx \frac{2y_0^4}{w^2} e^{1/y_0}. \quad (16)$$

В заключение приведем формулу для времени активации в общем случае $\mu \neq 0$, $w \neq 0$ в допороговых условиях, когда левая часть (12) много меньше правой:

$$\tau_a \approx \left[\sqrt{\frac{y_0^2}{\mu} + \frac{2w^2}{y_0^4}} - \frac{\sqrt{2}w}{y_0^2} \right]^2 e^{1/y_0}.$$

Эта формула показывает, каким образом происходит уменьшение τ_a при постепенном увеличении собственного тепла реакции, прежде чем это приведет к качественно новому эффекту возникновения порога (13).

*Поступила в редакцию 19/VII 1984,
после доработки — 10/X 1984*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Володькина, К. И. Крылов, М. Н. Либенсон и др. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1, 66.
2. М. Н. Либенсон. Письма в ЖТФ, 1978, 4, 15, 917.
3. М. И. Арзуов, А. И. Барчуков, Ф. В. Бункин и др. Квантовая электроника, 1979, 6, 3, 466.
4. А. А. Углов, И. Ю. Смуров, А. А. Волков. Квантовая электроника, 1983, 10, 2, 289.
5. Ф. В. Бункин, И. А. Кириченко, Б. С. Лукьянчук. УФН, 1982, 138, 1, 45.
6. Б. И. Хайкин, В. И. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАБИЛЬНЫХ И ЗАТУХАЮЩИХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПРОПАНА, ПРОПИЛЕНА И ПРОПАНО-ПРОПИЛЕНОВЫХ СМЕСЕЙ

С. Г. Бернатосян, А. А. Манташян

(Ереван)

В работах [1—3] показано, что при низкотемпературном окислении углеводородов в проточных условиях в реакторе без специального перемешивания при определенных температурах, давлениях и скоростях струи наблюдаются осцилляции температуры, давления и свечения. В этих условиях с изменением параметров система может переходить из осциллирующего в режим стабилизированного холодного пламени. При этом установлена взаимосвязь явлений холодных пламен и осцилляций. В устойчивом колебательном процессе окисления зафиксированы типы осцилляций: гармонические, квазигармонические и релаксационные, отмеченные в [4].

В данном сообщении приводятся результаты исследования основных характеристик осцилляций и их сопоставление при окислении пропана, пропилена и различных пропано-пропиленовых смесей в эквимольном соотношении с кислородом (1 — $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$; 2 — $C_3H_6 : O_2 = 1 : 1$; 3 — $C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 1 : 2 : 3$; 4 — $C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 1 : 1 : 2$; 5 — $C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 2 : 1 : 3$).

Методика исследования осцилляций в проточном двухсекционном реакторе с помощью термопарного зондирования подробно описана в [1]. Реактор, предназначенный для стабилизации холодного пламени, состоит из двух цилиндрических сосудов одинакового диаметра (60 мм) и длиной соответственно $l_1 = 310$ и $l_2 = 140$ мм, соединенных узкой стеклянной трубкой-перемычкой длиной 15 мм. Пламя стабилизируется во второй секции и не распространяется в первую, так как скорость газового потока

в перемычке больше скорости распространения холодного пламени. В первой секции подготавливается холодное пламя, и время пребывания смеси здесь практически соответствует периоду возникновения холодного пламени. В силу этого время контакта в первой секции больше времени контакта во второй в пропорции $\tau_1 : \tau_2 = l_1 : l_2$. Поверхность реактора предварительно промывалась плавиковой кислотой (0,1 н) и затем в каждой из серий экспериментов обрабатывалась реакцией вплоть до получения воспроизводимых результатов.

Характеристики осцилляций для различных углеводородно-кислородных смесей изучали в зависимости от изменения давления реагирующей смеси в пределах 30—50 кПа при варьировании времени контакта во второй секции от 5 до 120 с и изменения состава смеси. Осцилляции фиксировали во второй секции реактора при изменении начальной температуры в пределах $T_2^0 = 565 \div 600$ К и поддержании постоянной температуры в первой секции ($T_1^0 = 564 \div 568$ К). Измерения проводили с помощью тонких нихром-копелевых термопар с диаметром проводов 0,05 мм, присоединенных к автоматическому самописцу. Термопары предварительно пассивировали этиловым эфиром ортокремниевой кислоты [5] и устанавливали в центре реактора.

Для определения механизма осцилляций представляется важным изучить зависимости основных характеристик осцилляций от скорости газового потока, начальной температуры, давления и состава реагирующей смеси.

В исследованной области параметров системы обнаружены различные по характеру режимы низкотемпературного окисления углеводородов, переходящих друг в друга: 1) медленное окисление с небольшим монотонным ростом температуры по ходу развития процесса; 2) стабильные осцилляции с постоянными амплитудой и периодом колебаний; 3) затухающие осцилляции, переходящие с течением времени в стабилизированное холодное пламя; 4) стабилизированное холодное пламя с определенной температурой стабилизации. Для пропилена при таких начальных параметрах отмечен также режим воспламенения.

Области существования названных режимов приведены на рис. 1. С повышением T_2^0 во всех случаях процесс от медленной реакции через осциллирующий режим переходит к стабилизированному холодному пламени. Области затухающих и стабильных осцилляций обнаруживаются также и при переходе от стабилизированного холодного пламени к медленной реакции путем ступенчатого изменения начальной температуры. Однако при этом отмечены такие колебательно-устойчивые состояния процесса, которые нельзя было достичь в сериях экспериментов с повышением начальной температуры. Таким образом, установлена бистабильность в том смысле, что для одной и той же температуры реактора возможны два стабильных стационарных состояния в области низких температур, хотя какое-то из них может оказаться недоступным при определенных условиях. Подобное наблюдалось также в пропано-кислородной смеси [6, 7]. Приводимые здесь результаты исследования характеристик затухающих и стабильных осцилляций получены путем уменьшения начальной температуры при переходе от стабилизированного холодного пламени к режиму медленного окисления.

Как видно из рис. 1, с увеличением содержания пропана в исходной смеси происходит относительное смещение области осцилляций в сторону более высоких начальных температур. Расширяется также диапазон времени контакта τ , при котором проявляются стабильные осцилляции. Если, например, для пропилена ($C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$) стабильные осцилляции при $p = 42,5$ кПа, $T_1^0 = 570$ К и $T_2^0 = 579$ К наблюдаются в диапазоне изменения времени контакта $\tau_2 = 30 \div 46$ с, то для пропано-пропиленовых смесей при идентичных условиях этот диапазон расширяется и для смесей 3, 4 и 5 составляет 19—53, 14—58 и 10—71 с соответственно. В случае пропана стабильные осцилляции наблюдаются при $\tau_2 = 7 \div 90$ с.

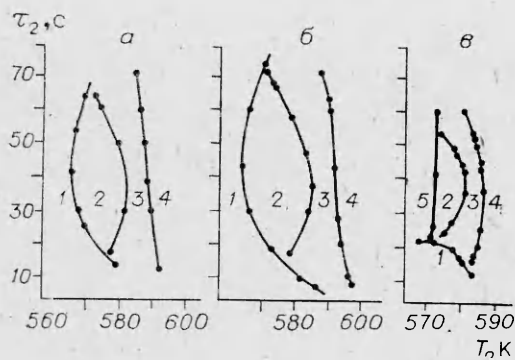


Рис. 1. Области режимов низкотемпературного окисления эквимольных углеводородно-кислородных смесей 3 (а), 4 (б) и 2 (в) при $p = 42,5$ кПа, $T_1^0 = 568 \div 570$ К.

1 — медленное окисление; 2 — стабильные осцилляции; 3 — затухающие осцилляции; 4 — стабилизированное холодное пламя; 5 — воспламенение.

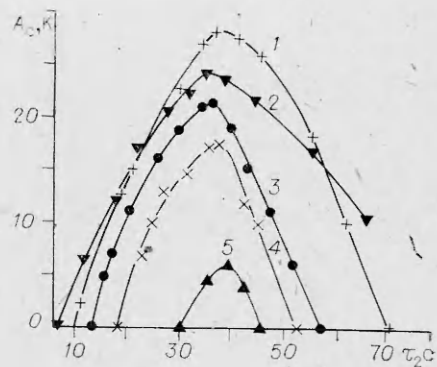


Рис. 2. Зависимость амплитуды стабильных осцилляций A_c от τ_2 при $T_1^0 = 568$ К, $T_2^0 = 579$ К и $p = 42,5$ кПа для смесей 1 (2), 2 (5), 3 (4), 4 (3), 5 (1).

С изменением скорости потока в областях стабильных и затухающих осцилляций отмечено изменение характеристик режима. Закономерности влияния времени контакта на амплитуды стабильных осцилляций A_c для различных углеводородно-кислородных смесей представлены на рис. 2. С увеличением доли пропана в исходной смеси возрастают амплитуды устойчивых осцилляций, но при этом в области $\tau_2 = 20 \div 58$ с у пропано-пропиленовой смеси осцилляции имеют большую амплитуду, чем у пропана. Характерно для всех изученных смесей, что при малых τ_2 всегда наблюдаются гармонические колебания с малыми амплитудами. С ростом времени контакта увеличивается устойчивость амплитуды, а частота колебаний меняется незначительно по сравнению с изменением амплитуды, и осцилляции соответственно приобретают форму квазигармонических.

Однако с дальнейшим изменением времени контакта при увеличении амплитуды система все больше отходит от линейного устойчиво колебательного состояния и быстрые холоднотемпературные вспышки чередуются относительно длинными периодами индукции. В предельном случае при окислении пропана и богатых пропаном пропиленовых смесей (смесь 5) наблюдаются также осцилляции, когда их период при определенных условиях больше или сравним со временем τ_2 , т. е. имеют место релаксационные колебания. Последние возникают каждый раз после периода, достаточного для полного накопления промежуточных продуктов, ответственных за возникновение холодного пламени. Вспышки в этом режиме наиболее интенсивны, поэтому, вероятно, приводят к сильному выгоранию промежуточных продуктов. После прохождения через максимум по времени контакта значения A_c уменьшаются, и осцилляции вновь в конечном счете приближаются по форме к гармоническим.

Таким образом, наиболее интенсивные колебания при данных температуре и давлении проявляются при определенных скоростях потока. С их увеличением или уменьшением система может перейти в режим затухающих осцилляций или в область медленного горения. В области затухающих колебаний с изменением τ_2 интенсивность осцилляций, число пульсаций и время, за которое система переходит в устойчиво стационарное состояние (время затухания $t_{\text{зат}}$), также меняются по аналогичному закону.

Процесс очень чувствителен к незначительным изменениям начальной температуры и давления реагирующей смеси. На рис. 3 приводятся типы стабильных осцилляций для различных пропано-пропиленовых смесей — гармонические, квазигармонические и релаксационные. При увеличении содержания пропилена частота колебаний возрастает, и релакса-

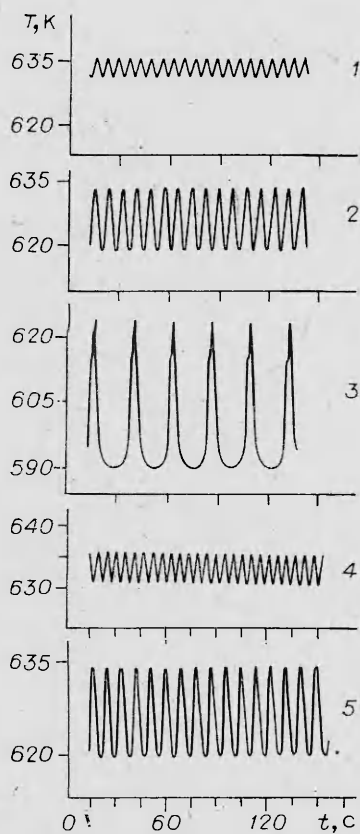


Рис. 3. Типы стабильных осцилляций, наблюдаемые при окислении пропано-пропиленовых смесей; $p = 42,5$ кПа, $\tau_2 = 25$ с, $T_1^0 = 566 \div 568$ К.
1-3 — смесь 5; 4, 5 — смесь 3.
 T_2^0 , К: 1 — 589,2 — 584, 3, 5 — 570, 4 — 578.

Зависимость основных характеристик стабильных осцилляций при окислении пропилена, пропана и пропано-пропиленовых смесей

Смесь	T_2^0 , К	ΔT , К	A_{\max} , К	A_c , К	φ_c	T_{II} , К
1	587,5	20	17	3,5	6,0	628,0
	583,5		22,5	12,5	7,1	625,0
	579,0		29,5	21,5	10,7	621,5
	573,0		36,0	30,0	20,0	616,0
	568,5		41,5	36,5	43,0	614,0
2	580,5	7	24	1	4,5	651
	578,5		29	7,5	5,0	649
	576,0		39	17	5,5	648
	574,0		41	22,5	7,5	645
3	581,5	13,5	30,0	0,5	5,0	636,0
	578,0		32,5	10,5	5,2	635,5
	573,0		37,0	25,0	7,7	631,5
	568,0		45,0	34,5	15,0	629,0
4	584,0	19	22,0	3,0	5,0	634,0
	580,0		26,5	11,5	5,8	632,5
	575,0		31,0	23,5	8,0	629,0
	571,0		35,0	29,0	11,0	627,0
	566,0		42,5	36,0	23,0	623,5
5	588,0	21	24,0	10,0	5,5	635,5
	583,5		29,0	17,0	6,0	634,0
	579,5		33,0	26,5	8,0	629,0
	574,0		38,0	32,5	12,5	623,0
	569,0		44,0	41,0	27,0	616,0

П р и м е ч а н и е. ΔT — температурная область существования стабильных осцилляций; A_{\max} — максимальная амплитуда; φ_c — устойчивый период колебаний; T_{II} — пороговая температура осцилляций.

ционные пульсации при концентрациях пропилена в смеси, превышающих 35%, больше не наблюдаются.

Зависимость стабильных осцилляций от T_2^0 при фиксированных $T_1^0 = 566 \div 570$ К и $p = 42,5$ кПа иллюстрируют данные таблицы. Она отражает область T_2^0 , в которой проявляются стабильные осцилляции с определенной амплитудой и частотой колебаний, продолжающиеся сколь угодно долго при постоянных начальных параметрах системы. Температурный интервал существования стабильных осцилляций минимален для эквимолярной пропилено-кислородной смеси, в которой при $T_2^0 = 573,5$ К ($p = 42,5$ кПа, $\tau = 30$ с) происходит резкий переход системы в область двухстадийного воспламенения. При одинаковых соотношениях углеводород — кислород область существенно расширяется даже при небольших содержаниях пропана. Инте-

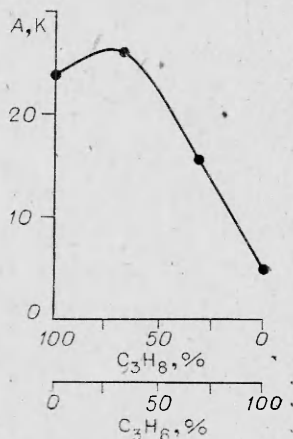


Рис. 4. Изменение амплитуды стабильных осцилляций в зависимости от соотношения пропана и пропилена в исходных эквимолярных углеводородно-кислородных смесях при $T_1^0 = 568$ К, $T_2^0 = 579$ К, $p = 42,5$ кПа и $\tau_2 = 35$ с.

ресно, что для смеси 5 зона существования стабильных осцилляций уже несколько шире, чем в случае чистого пропана. С увеличением содержания пропана в исходной смеси возрастают амплитуда и период осцилляций, падает пороговая температура осцилляций (верхнее значение температуры в колебательном режиме).

Данные таблицы показывают, что с уменьшением T_2^0 увеличиваются амплитуда и период осцилляций. Однако если темп роста амплитуды более или менее равномерен, то изменение периода протекает по более сложной закономерности: при верхних значениях температурной области стабильных осцилляций уменьшение T_2^0 влияет на период меньше, чем в последующем. Наибольшие амплитуды и периоды отмечаются в пропано-пропиленовых смесях, богатых пропаном. Проявление подобного синергизма видно на рис. 4. Неаддитивное усиление интенсивности процесса превращения в смесях может быть связано с нелинейными кинетическими эффектами. Эти обстоятельства выдвигают необходимость подробных исследований кинетического поведения промежуточных частиц, что позволяет подойти к химическому механизму явления осцилляций и полному пониманию взаимосвязи осцилляций и холодных пламен.

*Поступила в редакцию 17/IV 1984,
после доработки — 6/IX 1984*

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Бернатосян, А. А. Манташян. Арм. хим. ж., 1983, 36, 1, 28.
2. С. Г. Бернатосян, А. А. Манташян. Арм. хим. ж., 1983, 36, 1, 34.
3. А. А. Манташян, С. Г. Бернатосян. Хим. физ., 1983, 8, 1064.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
5. В. В. Азятян, А. А. Шавард, Б. Г. Гусак и др. Докл. АН СССР, 1975, 224, 841.
6. B. F. Gray, P. G. Felton. Comb. Flame, 1974, 23, 3, 295.
7. P.-G. Lignola, V. Caprio, A. Insola e. a. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, 84, 4, 411.

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВЗВЕСЯХ

Ю. А. Буевич, С. П. Федотов

(Свердловск)

В работе изучаются одномерные линейные, а также слабонелинейные акустические возмущения, распространяющиеся по химически реагирующей газовзвеси. Интерес к такой задаче объясняется наличием неустойчивости звуковых волн [1], вызываемой возмущением тепло- и массовыделения на поверхности диспергированных частиц в участках сжатия волны. Ранее подобный так называемый «рэлеевский механизм» усиления звука объемными источниками тепла рассматривался в [2—5] применительно к высокотемпературному газу. Результатом развития акустической неустойчивости в неограниченном объеме газовзвеси может быть формирование из акустического возмущения стационарной незатухающей ударной волны [6], в случае ограниченного объема возможны генерации и установление стационарных стоячих волн [4].

Линейные волны в неограниченном объеме. Рассмотрим плоские волны, бегущие вдоль оси бесконечной трубы постоянного радиуса, внутри которой в атмосфере окислителя и инертного газа взвешены твердые реагирующие частицы одинакового радиуса. В качестве стационарного невозмущенного волной состояния рассмотрим покоящуюся газовзвесь. При этом считаем, что все тепло химической реакции отводится через стенки трубы, имеющие постоянную температуру. Будем пренебрегать звукопоглощением, обусловленным явлениями вязкости и теплопроводности