

Несмотря на сравнительно невысокое Н/С в толуоле, в газообразных продуктах пиролиза оно оказалось очень высоким за счет большого количества водорода в газе. Водород выделяется на всей высоте пламени в результате конденсации сначала молекул толуола, а затем последующего уплотнения высокомолекулярных жидких продуктов в твердые образования, которые обнаруживаются по всей высоте пламени.

При пиролизе уротропина отношение Н/С в составе газообразных продуктов пиролиза резко изменяется у основания факела, где происходит отложение твердых образований с выделением водорода. Последующие изменения незначительны и примерно на одной трети по высоте факела в газе остается почти один водород. Основные изменения в процессе пиролиза уротропина происходят у основания факела.

Таким образом, разработан метод изучения процесса высокотемпературного пиролиза веществ различного агрегатного состояния в диффузионном ламинарном пламени и метод отбора продуктов пиролиза.

Установлено, что после воспламенения газообразного, жидкого и твердого топлива внутри диффузионного ламинарного пламени образуется зона пиролиза, структура пламени, температура, состав и количество продуктов пиролиза в различных точках зоны пиролиза зависят от строения, состава и свойства исходных соединений.

В зоне пиролиза диффузионного ламинарного факела вначале образуются газообразные и высокомолекулярные продукты пиролиза. С изменением температуры по высоте и диаметру факела происходит превращение газообразных углеводородов в конечные продукты пиролиза (водород и сажу), а высокомолекулярные продукты претерпевают дальнейшее уплотнение в кокс с выделением водорода. Высокомолекулярные и твердые продукты пиролиза образуют зону светящегося углерода. Таким образом, в зону реакции пламени поступают конечные продукты пиролиза, которые взаимодействуют с кислородом воздуха.

Из зоны реакции внутрь факела диффундируют продукты горения (N_2 , CO_2 , CO и H_2O).

Окислы углерода и водяной пар взаимодействуют с углеродом светящейся зоны с образованием продуктов газификации CO и H_2 , которые тоже попадают в зону реакции и топлива.

Поступила в редакцию
10/VIII 1968

УДК 536.46

О СУММАРНОЙ КИНЕТИКЕ ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГОРЮЧИХ

В. Л. Зимонт, Ю. М. Трушин
(Москва)

Для расчета газодинамических процессов, проходящих в горючих газовых смесях, в зоне горения должна быть известна скорость тепловыделения как функция состояния газовой смеси. Интенсивность тепловыделения при горении, определяющаяся процессами химической

кинетики, в настоящее время для углеводородных горючих не может быть определена теоретически и должна находиться опытным путем.

Прямое экспериментальное определение скоростей тепловыделения в зоне горения представляет большие трудности в силу высоких температур и малых времен реакций. В литературе описаны по существу лишь два метода, позволяющие определить абсолютные величины скоростей тепловыделения: путем измерения масс-спектрографом концентраций компонентов вдоль зоны горения в плоском ламинарном пламени, организованном при пониженных давлениях на пористой горелке, и при исследовании срывных характеристик горения в гомогенном реакторе.

Профили концентраций и скорости потока, найденные экспериментально в метано-кислородном пламени, позволили при известных величинах коэффициентов диффузии найти распределения абсолютных скоростей реагирования компонентов вдоль зоны реакции [1].

Используя экспериментальные значения параметров, при которых имеет место срыв горения изооктано-воздушной смеси в реакторе, удалось подобрать такие коэффициенты в выражения для скорости суммарной реакции (константы реакции, энергия активации, порядок реакции), которые правильно описывают результаты экспериментов в широком диапазоне параметров смеси [2].

В настоящей статье приводятся результаты экспериментального исследования процесса горения, полученные путем измерения концентрации кислорода поперек зоны реакции фронта пламени, организованном в канале в скоростном (~ 50 м/сек) потоке керосино-воздушной смеси.

Данные по суммарной кинетике горения углеводородов, полученные разными методами, сравниваются между собой с тем, чтобы рекомендовать кинетические соотношения, позволяющие наиболее правильно для современного уровня знания описать абсолютные скорости тепловыделения при горении углеводородных топлив.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫГОРАНИЯ В СКОРОСТНОМ ПОТОКЕ

Рабочая часть установки, на которой производилось исследование, показана на рис. 1. В поток подогретого воздуха в цилиндрическом отсеке диаметром 100 мм через коллектор подавался испаренный керосин. Коллектор состоял из набора плоскопараллельных трубочек, расположенных друг от друга на расстоянии 6 мм, в которых в шахматном порядке с шагом 6 мм под углом к потоку в 30° расположено 400 отверстий диаметром 0,4 мм. Вслед за цилиндрическим отсеком камеры монтировался конический с углом раскрытия 4° длиной 1,5 м, в котором устанавливался фронт пламени. Длина цилиндрического отсека менялась в зависимости от начальной температуры потока в соответствии с изменением периода индукции смеси. (Более подробное описание установки приведено в [3].)

В процессе экспериментов проводились исследования изменения концентрации кислорода в направлении, перпендикулярном к фронту пламени. Отбор пробы осуществлялся посредством охлаждаемого газоотборника, который в ходе эксперимента передвигался вдоль оси конического отсека камеры. Для уменьшения длины тракта отбора газа газоанализатор, помещенный в специальный термостат, монтировался на тележке координатника.

Для измерения концентрации кислорода использовался специально изготовленный малоинерционный термомагнитный газоанализатор ком-

пенсационного типа. В конструкции такого газоанализатора была улучшена внутренняя газодинамическая схема и применены открытые вольфрамовые спирали. Это позволило уменьшить постоянную времени прибора (время изменения показаний прибора при быстром переключении подачи с чистого азота на чистый кислород) до 0,32 сек, а с учетом при-

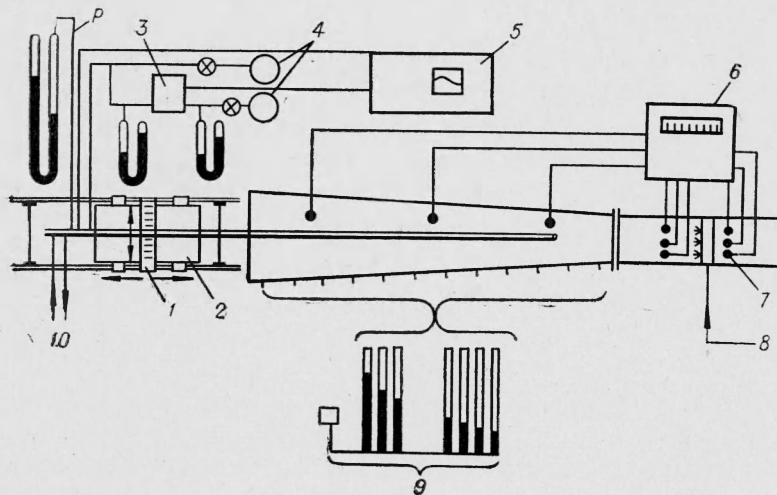


Рис. 1. Рабочая часть установки.

1 — координатник; 2 — тележка; 3 — газоанализатор; 4 — вакуумные насосы; 5 — осциллограф; 6 — ЭПП-09; 7 — термопары; 8 — подача топлива; 9 — батарея манометров; 10 — вход и выход воды.

менявшегося тракта отбора пробы — до 0,4 сек. Компенсационная схема прибора при хорошей балансировке моста давала возможность получить независимость показаний прибора от его ориентации в пространстве, что позволило применить его в условиях рассматриваемых экспериментов. (Подробное описание прибора дано в [4].)

При эксперименте задавались некоторые температура и скорость воздуха, после чего в поток через коллектор вводилось необходимое количество испаренного топлива. Это приводило к образованию фронта пламени в конической части камеры. Исследование распределения температуры в поперечном направлении показало, что стационарный фронт пламени не плоский и выпуклостью обращен в сторону коллектора.

В процессе передвижения газоотборника производилась запись показаний газоанализатора и координаты газоотборника на шлейфовый осциллограф. Кроме этого, регистрировались: расходы воздуха и топлива, температура потока в различных местах по тракту установки, температура стенки камеры, температура топлива, давление вдоль тракта установки и полное давление, измеряемое насадком, смонтированным как одно целое с координатником. Просос пробы через газоанализатор осуществлялся с помощью форвакуумного насоса.

Расшифровка осциллограмм позволяла построить зависимости от продольной координаты доли израсходованного кислорода, отнесенной к потреблению кислорода при полном сгорании ϵ . Пересчет к кривым выгорания по времени $\epsilon(\tau)$ осуществлялся с помощью измеряемых величин — коэффициента скорости (по p/p_0) и температуры (по ϵ).

Анализ показывает, что пересчет $\epsilon(\tau)$ с учетом действительного профиля полного давления и при его линейной аппроксимации приводит к близким результатам.

В проведенных экспериментах при стационарном положении фронта пламени ширина зоны выгорания была одного порядка с расстоянием от места впрыска топлива до области воспламенения, определяемым по началу заметного поглощения кислорода (~ 1 м). Оказалось, что

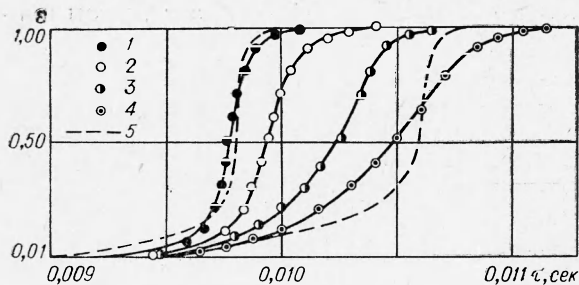


Рис. 2. Зависимость доли израсходованного кислорода ε от времени τ ; температура потока 1070°K ; концентрация кислорода $f_0=0,17$; τ отсчитывается с момента впрыска топлива.

1 — $\alpha=1,0$; 2 — $\alpha=0,9$; 3 — $\alpha=0,7$; 4 — $\alpha=0,6$; 5 — кривые выгорания для $\alpha=0,6$ и $\alpha=1$.

такая большая ширина зоны выгорания связана с наличием пульсаций температуры. Замеры малоинерционным термометром сопротивления показали, что амплитуда пульсаций достигает 50° . Это приводит к воспламенению молей газа с разной температурой на различных расстояниях от места подачи горючего и соответствующего увеличению средней ширины зоны выгорания, замеряемой в опытах.

При уменьшении разницы между температурой потока и стенки пульсации температуры в потоке уменьшались. Поэтому были проведены опыты, в которых стенка предварительно прогревалась путем повышения температуры воздуха на $200\text{--}300^\circ$ по сравнению с температурой заданного режима; замер кривой выгорания проводился, когда температуры стенки и потока были близкими.

Интересно отметить, что в таких опытах фронт пламени был обращен выпуклостью в сторону выхода канала, так как воспламенение вблизи нагретой стенки происходило раньше, чем на оси потока. При этом фронт пламени не был стационарным и по мере прогрева стенки медленно перемещался по направлению к коллектору.

На рис. 2 приведены результаты эксперимента для разных коэффициентов избытка воздуха α . При построении кривых были совмещены моменты начала выгорания (в опытах момент воспламенения менялся в пределах $0,001$ сек из-за неточности в поддержании начальной температуры потока). Амплитуда пульсаций температуры, согласно замерам, была не больше $\sim 4\text{--}5^\circ$. Как следует из рис. 2, время выгорания много меньше времени индукции.

Следует отметить, что точность замеров кривых выгорания, приведенных на рис. 2, вследствие небольшой ширины зоны выгорания невелика. Ошибка из-за инерционности газоанализатора может достигать в этих условиях $30\text{--}50\%$.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

С точки зрения тепловыделения интенсивность процесса горения удобнее выражать не через скорость уменьшения концентрации исходного горючего, а через скорость потребления кислорода. Это связано с тем обстоятельством, что интенсивность тепловыделения пропорциональна скорости использования кислорода.

На рис. 3 приведены скорости потребления кислорода и интенсивности тепловыделения, рассчитанные для точек вдоль зоны реакции по экспериментальным скоростям реагирования компонентов смеси, найденным в [1] для метано-кислородного пламени (исходные концентрации метана и кислорода 0,078 и 0,919).

Для определения соотношения между потреблением кислорода и тепловыделением была также найдена (по данным полного химического анализа пробы из зоны горения за точечным источником воспламенения гомогенной керосино-воздушной и бензино-воздушной смеси с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1-2$) зависимость между полной скоростью сгорания и долей израсходованного кислорода, подтвердившая пропорциональность между указанными величинами.

Выражение кинетики процесса через скорость потребления горючего может привести к неправильному представлению об интенсивности тепловыделения, поскольку в силу сложного характера процесса исходное горючее проходит ряд промежуточных этапов, прежде чем образуются конечные продукты сгорания. В частности, при избытке окислителя в зоне горения происходит накопление окиси углерода, которая затем окисляется до двуокиси углерода и воды [1].

Представляется целесообразным в уравнении, описывающем суммарную кинетику горения, выражать скорость потребления кислорода не через относительные объемные, а через относительные массовые концентрации горючего и окислителя. В этом случае нет необходимости знать молекулярный вес горючего, определение которого может дополнительно осложняться его термическим разложением в потоке.

Кроме этого, имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что при одинаковых массовых соотношениях горючего и окислителя кинетические характеристики горения разных углеводородов близки. В [6] приводятся данные, показывающие, что при одинаковых коэффициентах избытка воздуха параметры, при которых имеет место срыв горения пропано-воздушных и изооктано-воздушных смесей в гомогенном реакторе, близки.

Кинетические соотношения, полученные в [2] для изооктана, можно записать через относительные массовые концентрации, причем считать несгоревшим горючим первоначальный углеводород или окись углерода (последнее имеет место в зоне интенсивного тепловыделения при избытке окислителя):

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = 3,3 \cdot 10^{10} e^{-\frac{40000}{RT}} \frac{p^2}{T^{1,5}} f_{C_n H_m} f_{O_2} \text{ моль/сек} \cdot \text{см}^3, \quad (1)$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = 1,3 \cdot 10^{10} e^{-\frac{42000}{RT}} \frac{p^2}{T^{1,5}} f_{CO} f_{O_2} \text{ моль/сек} \cdot \text{см}^3, \quad (2)$$

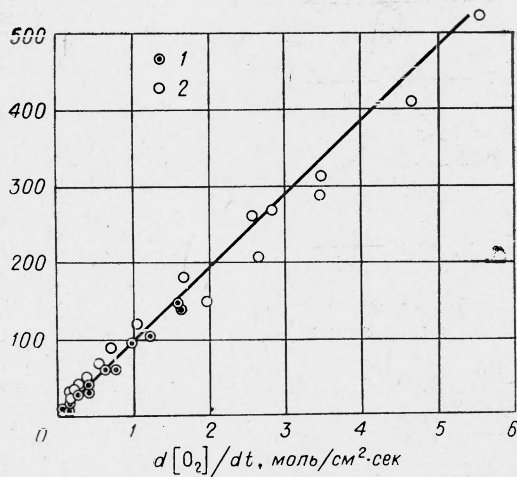


Рис. 3. Зависимость интенсивности тепловыделения от скорости потребления кислорода.

1 — $p=0,05$ бар; 2 — $p=0,1$ бар.

где p — давление, бар; R — универсальная газовая постоянная (1,987 г · кал/г · моль · °К). В (1) и (2) молекулярный вес реагирующей смеси принимался равным 28,3.

Суммарный порядок реакции горения, полученный в [2] и равный 1,8—2,0, совпадает с величиной, найденной в [1] путем сопоставления профилей температуры и концентраций в пламенах при давлении 0,05 и 0,1 атм, равной двум.

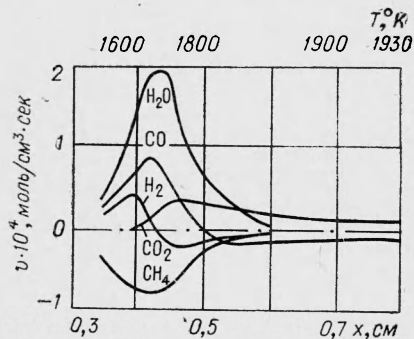


Рис. 4. Экспериментальные скорости реагирования [1].

Интересно отметить, что из термохимических свойств углеводородов [5] следует, что для всех простых углеводородов и для сложных углеводородных горючих (бензин, керосин) тепловой эффект при горении на единицу массы использованного кислорода примерно одинаков и составляет в пределах $\pm 3-5\%$ 100000 кал на 1 моль потребленного кислорода (кроме некоторых углеводородов группы бензола, для которых отличие от указанной цифры может достигать 10—20%). Это позволяет непосредственно использовать уравнения (1) и (2) для определения абсолютных скоростей тепловыделения углеводородных горючих.

На рис. 4, 5 приведено сопоставление экспериментального тепловыделения, имеющего место в плоском метано-кислородном пламени при давлении 1/20 бар, и результатов расчета этого тепловыделения по формулам (1) и (2). Как следует из рисунков, соответствие между экспериментальным и рассчитанным тепловыделением в зоне интенсивного тепловыделения вполне удовлетворительное. Завышение рассчитанной скорости тепловыделения в конце зон горения может быть объяснено тем, что в зоне интенсивного тепловыделения имеет место увеличенная на порядок по сравнению с равновесной концентрация гидроксила OH [1]. Поэтому использование суммарного кинетического уравнения, выражающего скорость реакции через концентрации горючего и окислителя и правильно описывающего тепловыделение в зоне интенсивного горения, в конце зоны реакции, где концентрация активных частиц близка к равновесной, будет завышать скорости реакции.

Расчет тепловыделения по кинетической формуле для метана, полученной в [7] и аппроксимирующей эксперименты в самом начале зоны горения, не позволяет правильно рассчитать тепловыделение в зоне интенсивного горения (см. рис. 5, 5).

На рис. 2, 5 обозначены рассчитанные кривые выгорания для $\alpha=0,6$

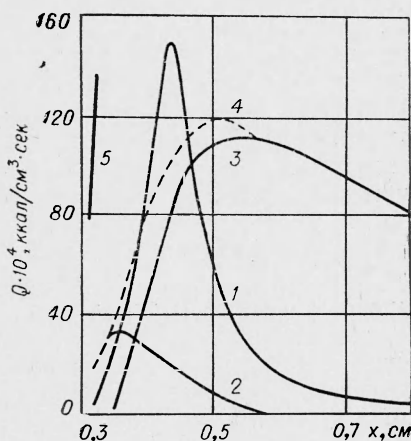


Рис. 5. Сравнение экспериментальных значений тепловыделения для плоского метано-кислородного пламени при $p=0,05$ бар и результатов расчета по формулам (1) и (2).

1 — расчет по данным, приведенным на рис. 4; 2 и 3 — расчет по формулам (1) и (2), где использованы экспериментальные значения $f_{C_n H_m}$, f_{CO} и f_{O_2} и температуры; 4 — кривая суммарного тепловыделения; 5 — тепловыделение по кинетической формуле для метана [7].

и $\alpha=1$ в предположении одностадийности реакции горения с использованием уравнения (1), совмещенные с соответствующими экспериментальными кривыми. Расчет выгорания по времени осуществлялся в пренебрежении диффузией и теплопроводностью вдоль зоны выгорания; давление вдоль зоны реакции принималось постоянным.

Изменение температуры в ходе реакции находилось с использованием равновесных значений теплоемкости $C_p(T)$, доля выделения тепла при горении принималась пропорциональной ϵ , а эффективные значения теплового эффекта реакции находились из условия, чтобы температура продуктов сгорания при $\epsilon=1$ совпадала с равновесной температурой (в данном случае при $\alpha=0,6$ и $\alpha=1$ $T=1960^\circ\text{K}$ и $T=2340^\circ\text{K}$ соответственно).

Из рис. 2 следует, что соответствие расчета и эксперимента для кинетических расчетов вполне удовлетворительное.

На основании сопоставления между расчетом и экспериментальными данными, приведенными на рис. 2 и 4, 5, можно сделать вывод, что соотношения (1) и (2) можно рекомендовать до проведения более детальных исследований для количественной оценки суммарных скоростей горения углеводородных горючих; при этом использование одного соотношения (1) позволяет описать суммарную кинетику горения как одностадийный процесс, а совместное использование (1) и (2) — как двухстадийный процесс, имеющий место при избытке окислителя: до окиси углерода — согласно уравнению (1) и последующего догорания в образующейся смеси окиси углерода до двуокиси углерода — согласно уравнению (2).

Для нахождения времен индукции углеводородных горючих (при отсутствии в горючей смеси паров воды) в интервале температур $1000\text{—}2500^\circ\text{K}$ можно рекомендовать формулу, полученную путем анализа экспериментальных данных по задержкам воспламенения в потоке, в движущейся детонационной волне и за отраженной ударной волной [3]

$$\tau = 6 \cdot 10^{-10} p^{-2} f_{\text{O}_2}^{-1,3} e^{\frac{15200}{T}} \text{ сек.} \quad (3)$$

Формула (3) несколько отличается от приведенной в [3]; это связано с тем, что при получении аппроксимирующей формулы (3) были скорректированы данные по задержкам, полученные Вагнером в движущейся детонационной волне.

Поступила в редакцию
9/VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Westenberg, M. Fristrom. J. Phys. Chem., 1961, 65, 591.
2. J. Longwell, M. Weiss. Ind. Eng. Chem., 1955, 47, 1634.
3. В. Л. Зимонт, Ю. М. Трушин. ФГВ, 1967, 3, 1.
4. Ю. М. Трушин. «Передовой научно-технический опыт». Сер. «Приборы для исследования физических свойств газов, жидкостей и контроля теплоэнергетических параметров». М., ГОСИНТИ, 1962, 8.
5. Н. Ф. Дубовкин. Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания. М., Госэнергоиздат, 1962.
6. A. Clarke, A. Harrison, J. Odgers. 7-th Symposium on Combustion, 1959.
7. Г. И. Козлов. ИФЖ, 1958, 1, 7.