

содержащих промоторов является действие двуокиси азота, образующейся либо при непосредственном распаде промотора, либо в ходе последующих превращений. Действие NO_2 основано на ускорении окисления метильных радикалов $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$, причем регенерация NO_2 происходит в результате окисления окиси азота перекисными радикалами.

Автор благодарен Г. И. Скачкову за полезное обсуждение работы и ценные советы.

Поступила в редакцию 16/II 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Борисов, Б. Е. Гельфанд, Е. В. Драгалова и др. Хим. физ., 1983, 6, 838.
2. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, М. Г. Иейгауз. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, 1, 42.
3. А. А. Борисов, Е. В. Драгалова, В. М. Заманский и др. Хим. физ., 1982, 4, 536.
4. З. И. Каганова, Б. В. Новожилов. Кинетика и катализ, 1980, 21, 6, 1373.
5. П. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
6. D. E. Jensen, C. A. Jones. Comb. Flame, 1978, 32, 1, 1.
7. J. Peeters, G. Mahnen. Fourteenth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, Pennsylvania, 1972.
8. I. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. G. Philiposyan e. a. Comb. Flame, 1974, 22, 2, 153.
9. B. Veyret, R. Lesclaux. J. Phys. Chem., 1981, 85, 13, 1918.
10. B. R. Baldwin, R. W. Walker. Seventeenth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, Pennsylvania, 1978.
11. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, О. Ю. Березин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, 9, 1986.
12. S. W. Benson. Oxidation Communications, 1982, 2, 3—4, 169.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
14. P. Benedek, A. Laszlo, A. Nemeth e. a. Hungar. J. Industr. Chem., 1977, 5, 133.
15. G. F. Adams, G. D. Bent, G. D. Purvis e. a. J. Chem. Phys., 1979, 71, 9, 3697.
16. Е. М. Кегеян, И. А. Варданын, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ, 1977, 18, 4, 823.
17. И. С. Заслонко, Т. И. Кочергина, Ю. К. Мукосеев и др. Хим. физ., 1983, 8, 4060.
18. M. W. Slack, A. R. Grillo. Comb. Flame, 1981, 40, 2, 155.
19. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин и др. Кинетика и катализ, 1972, 13, 5, 1113.
20. J. J. Marigian, J. G. Anderson. Paper presented at 13-th Informal Conference on photochemistry. Clearwater Beach, Florida, January 1978.
21. L. Batt, G. N. Rattray. Int. J. Chem. Kin., 1979, 11, 11, 1183.
22. А. П. Баллод, Т. А. Титарчук, В. Я. Штерн. Хим. физ., 1983, 3, 383.
23. T. A. Vrabbs, R. S. Brocaw. Fifteenth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1975.
24. В. В. Лисянский. Канд. дис. М.: ИХФ АН СССР, 1982.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ

С. И. Потышняков, В. С. Бабкин, Ю. М. Лаевский, В. И. Дробышев
(Новосибирск)

Процесс фильтрационного горения газов в инертных пористых средах рассматривался в [1—4]. Исследованы скоростные характеристики, режимы, предельные явления, роль теплофизических свойств пористой среды и горючего газа в процессе распространения волн фильтрационного горения газов. Показано, что закономерности процесса в значительной степени определяются интенсивностью внутреннего и внешнего теплообмена. Это обстоятельство послужило основанием для построения двухтемпературной математической модели процесса.

В настоящей работе предпринято экспериментальное изучение тепловой структуры волны фильтрационного горения газов: поперечного

распределения температуры в каркасе, продольного распределения температуры в газе и каркасе в зависимости от скорости фильтрации смеси и диаметра реакционной трубки. Ввиду особенностей задачи — наличия внутреннего теплообмена в условиях больших температурных градиентов и химической реакции — значительное внимание уделяется методическим вопросам.

Методика исследования

Пористая среда с нерегулярной структурой затрудняет измерение температур зоны горения такими традиционными методами, как оптическая пирометрия, спектроскопия и т. д. Для исследования тепловой структуры волны фильтрационного горения газов выбран термопарный метод как наиболее прямой и достаточно хорошо разработанный применительно к измерениям локальных температур.

Наличие двух температур обуславливает разные требования к термопарам для измерений в газе и твердой фазе. В случае, когда термопара находится в газовой фазе в условиях значительных градиентов температур, необходимо, чтобы время релаксации термопары было меньше времени ее пребывания в градиентной зоне. В условиях стационарного распространения волны фильтрационного горения газов время пребывания термопары $\tau_{\text{пр}} = l/u$, где u — скорость волны, l — характерный размер зоны пламени. Если u известна из эксперимента, то величина l подлежит дополнительному определению. В отличие от гомогенного газового пламени распределение температур в зоне подогрева волны фильтрационного горения газов описывается не одной, а двумя экспонентами. Для газовой фазы оно имеет вид: $(T - T_0)/(T_{\text{max}} - T_0) = a \exp(\mu_1 \xi) + b \exp(\mu_2 \xi)$, причем более крутому участку зоны отвечает экспонента с большим собственным числом μ_2 [4]. Поэтому в качестве размера зоны пламени можно принять $l = L/\mu_2$, где L и μ_2 зависят от скоростных, структурных и теплофизических характеристик пористой среды и газа. Согласно оценкам, $l \sim 1$ мм, что примерно на два порядка больше, чем зона ламинарного пламени. Расчетные параметры в оценках принимались близкими к экспериментальным: $v = 1$ м/с, $d_3 = 0,5$ мм, $T_b = 1500$ К. Соответственно время пребывания $\tau_{\text{пр}} \sim 10$ с (при характерных скоростях $u \sim 0,1$ мм/с), что значительно больше времени релаксации 10-микронных термопар $\tau_p = 5 \cdot 10^{-3}$ с.

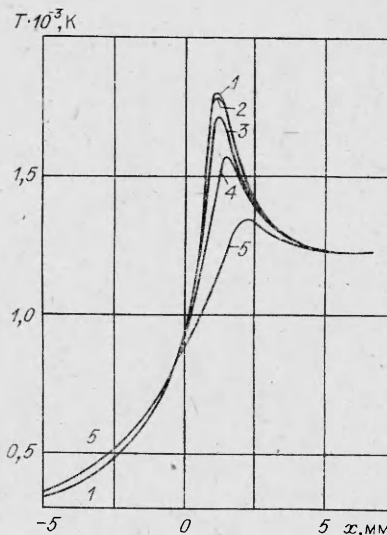
Кроме требований к временным характеристикам термопары, очевидно, необходимо выполнить условие пространственного разрешения исследуемой структуры $d_t \ll l$, где d_t — диаметр термопары. Из приведенных оценок видно, что это условие тоже выполняется.

На рис. 1 приведены температурные профили в газовой фазе, полученные с помощью термопар разного диаметра. Видно, что показания термопар диаметром 10 и 20 мкм слабо отличаются. Соответствующие им максимальные температуры равны 1800 и 1780 К. Для термопар с $d_t = 30, 50$ и 100 мкм эти величины составляют 1720, 1590 и 1350 К соответственно. Для $d_t = 10$ мкм поправка на излучение, по нашим оценкам, составит 20 К при температурах термодатчика и пористой среды 1800 и 1200 К соответственно.

Уменьшение показаний термопар с увеличением диаметра может быть обусловлено теплопотерями в плечи термопары. Оценки, сделанные по методике [5] для использованных в опытах термопар с $d_t = 10$ мкм и длиной плеч 1,5—2,0 мм, показывают, что погрешность не превышает 1%. Она растет с увеличением d_t .

С целью выяснения требований к измерениям температуры твердой фазы сначала определим режим прогрева отдельного зерна пористой среды, для чего оценим число Био: $Bi = \alpha_0 d_3 / \lambda_3$. При вычислении α_0 использовалась формула [6]: $Nu = 0,395 \cdot Re^{0,64} Pr^{1/3}$. Теплопроводность зерна принималась равной 4 Вт/(м·К) [7], диаметр $d_3 = 1$ мм. Оценки показывают, что в диапазоне скоростей потока смеси 0,5—3 м/с $Bi =$

Рис. 1. Профили температуры в газе, полученные с помощью термопар разного диаметра; $v = 1,5$ м/с, диаметр трубки $d = 26$ мм.
 d_T , мкм: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 50, 5 — 100.



$= 0,03 \div 0,1$, т. е. распределение температуры внутри зерна почти равномерное. В этом случае требование к измерениям температуры пористой среды состоит в том, чтобы термодатчик моделировал элемент пористой структуры по размеру и теплофизическим свойствам.

Эксперименты проводили в кварцевых трубках с внутренним диаметром 7, 9, 15, 26 и 40 мм, которые заполняли зернистым карборундом. Пористая среда, образованная фракцией зерна 1,0–1,25 мм, имела пористость $m = 0,51 \pm 0,03$. Горючую смесь комнатной температуры подводили с нижнего, а иницирование осуществляли с верхнего открытого конца трубки. Во всех опытах использовали водородно-воздушную смесь с 65% H_2 , которую готовили заранее в смесителе. Температуру измеряли вольфрамрениевыми термопарами ВР 5/20. Сигнал с термопар регистрировали самописцами с входным сопротивлением ~ 1 МОм.

Температуру пористой среды измеряли термодатчиками двух типов. В одном случае в качестве термодатчика служила термопара диаметром 50 мкм, спай которой впаивали в зерно кварца размером ~ 1 мм. Размер, форма и теплофизические свойства такого датчика позволяли имитировать элемент исследуемой пористой среды. Термодатчик помещали в реакционную трубку так, чтобы плечи термопары были перпендикулярны направлению движения волны горения. В другом случае термодатчик представлял собой кварцевый капилляр диаметром 1 мм с каналом $\sim 0,1$ мм, в котором размещалась подвижная термопара диаметром 50 мкм. Капилляр перпендикулярно приваривали к стенкам реакционной трубки. Такая конструкция датчика позволяет легко заменять вышедшие из строя термопары и проводить измерения температуры в плоскости волны. Пригодность термодатчика проверяли в сравнительных опытах с датчиком первой конструкции.

Для измерения температуры газа в волне горения использовали термопары диаметром 10 и 15 мкм. С целью защиты от окисления и уменьшения возможного каталитического эффекта термопары покрывали слоем кремния $\sim 2-3$ мкм по методике [8]. Во избежание контакта с поверхностью зерна карборунда она крепилась в специальном каркасе, моделировавшем пору. Такой каркас готовили следующим образом. Кварцевый или керамический капилляр с внешним диаметром 1,0–1,6 и внутренним 0,3–0,4 мм пропиливали с торца. В пропиленой ширине 0,5 и глубине 0,6–1,0 мм крепили термопару таким образом, чтобы ее спай находился во внутреннем канале капилляра. Капилляр распиливали на фрагменты с характерным размером элемента пористой среды. При этом фрагменты оставались соединенными тонкими перемычками.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены характерные распределения температур в волне фильтрационного горения. За начало координат принималось положение максимальной температуры на T -профиле. Видно, что для T -профиля характерны высокие значения температурных градиентов ($\sim 10^3$ К/мм). Поэтому для получения правильного распределения температур в зоне горения необходима высокая точность размещения тер-

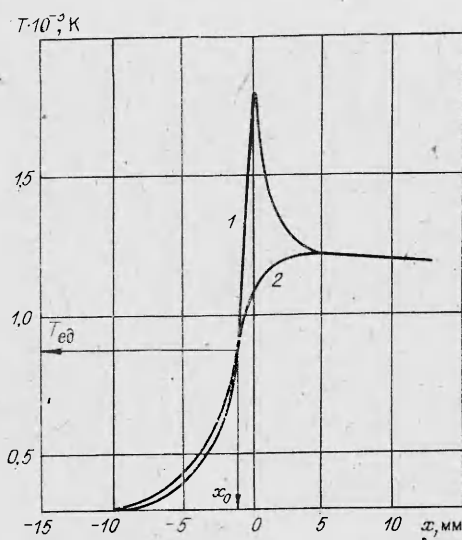


Рис. 2. Профили температуры в волне горения в газе (1) и пористой среде (2); $v = 1,5$ м/с, $d = 26$ мм.

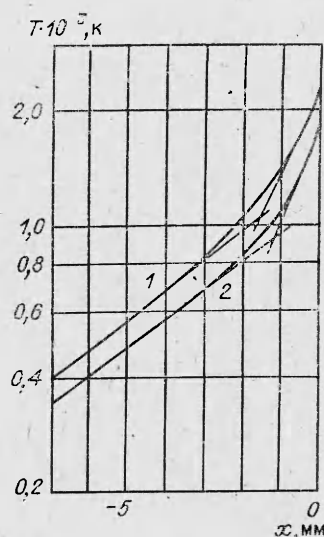


Рис. 3. Профили температуры в газе; $d = 26$ мм. v , м/с: 1 — 3,0, 2 — 1,5.

модатчиков в плоскости волны горения, что трудно осуществимо. Профили температур газа и пористой среды совмещали по равенству температур в характерной точке T -профиля, обусловленной сменой механизма теплопередачи в зоне подогрева волны горения. Как уже указывалось, зона подогрева описывается двумя экспонентами, отвечающими за доминирующие процессы: межфазного и кондуктивного теплообмена в газовой фазе. Эта особенность проявляется при обработке T -профилей в координатах $\lg T$, x . Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются двумя прямыми, пересечение которых дает характерную точку (рис. 3). Аналогичная характерная точка может быть определена из теоретического анализа T -профиля: она с высокой точностью совпадает с точкой, в которой $T = \Theta = T_{eq}$. Это обстоятельство и использовалось для совмещения T - и Θ -профилей.

В соответствии с теорией процесса целесообразно характерные зоны определить таким образом: первая зона подогрева от точки x_0 , где $T = T_{eq}$, до точки, где $T = (T_{eq} - T_0)/e$, вторая зона подогрева от точки, где $T = T_{eq}$, до $T = T_{max}$, зона внутренней тепловой релаксации от $T = T_{max}$ до $\Theta = \Theta_{max}$, зона внешней тепловой релаксации от $\Theta = \Theta_{max}$ до $\Theta = \Theta_{max}/e$.

Из рис. 2 видно, что в первой зоне ($-4 \leq x \leq -1$ мм) температура газа T меньше температуры пористой среды Θ , во второй зоне подогрева ($-1 \text{ мм} \leq x \leq 0$) $T > \Theta$. После достижения максимального значения при $x = 0$ температура газа резко снижается за счет внутреннего межфазного теплообмена ($0 \leq x \leq 4$ мм), а Θ соответственно повышается и достигает значения Θ_{max} . Далее, в зоне внешней тепловой релаксации ($x > 4$ мм), где $T = \Theta$, обе температуры постепенно релаксируют к температуре окружающей среды.

Таким образом, описанная структура волны содержит все предсказанные теорией [4] особенности тепловой обстановки процесса: температурную гетерогенность структуры, наличие пика в зоне химической реакции и двух характерных зон с противоположными знаками тепловых потоков на границе газ — пористая среда. Температурная гетерогенность в зоне волны, согласно теории, обуславливает рекуперацию тепла в цикле: продукты сгорания — пористая среда — свежий газ — продукты сгорания. В свою очередь, рекуперация тепла определяет формирование пика температуры в зоне химической реакции с максимальной температурой ниже, выше или равной равной адиабатической температуре данной сме-

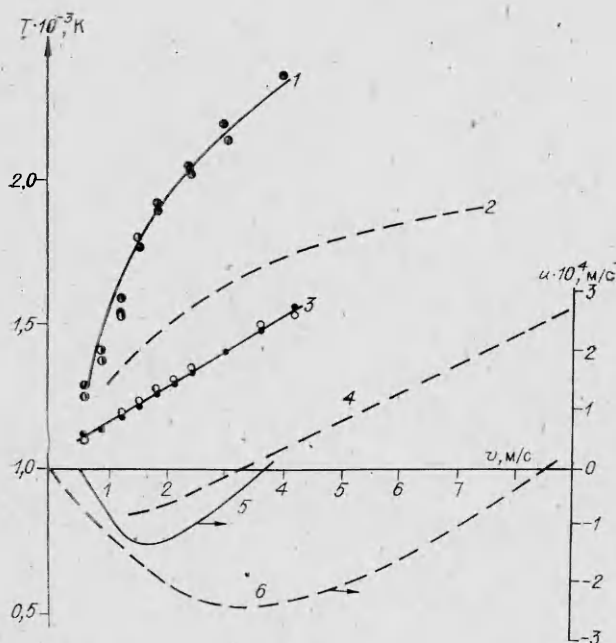


Рис. 4. Зависимости $T_{\max}(v)$, $\theta_{\max}(v)$ и $u(v)$.
 1, 2 — T_{\max} экспериментальная и расчетная; 3 — θ_{\max} экспериментальная: \circ — термодатчик «капилляр», \bullet — термодатчик «зерно»; 4 — θ_{\max} расчетная; 5, 6 — u экспериментальная и расчетная.

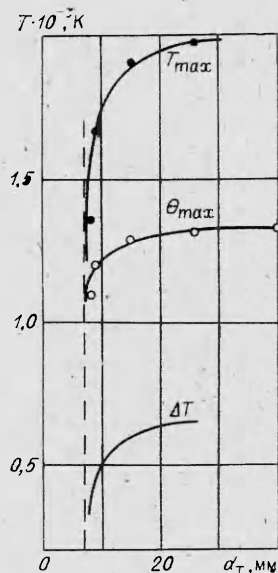


Рис. 5. Зависимости T_{\max} , θ_{\max} и $\Delta T = T_{\max} - \theta_{\max}$ от диаметра трубки; $v = 2,1$ м/с.

си T_b . В условиях опыта, результаты которого приведены на рис. 2, реализуется второй случай: $T_{\max} = 1800$ К, $T_b = 1480$ К.

Визуальные наблюдения показывают, что при увеличении скорости фильтрации смеси процесс горения интенсифицируется: растет свечение из области фронта, ярче светится пористая среда за фронтом. Это свидетельствует о том, что в зоне горения повышаются температуры газа и пористой среды. На рис. 4 представлены зависимости максимальных температур газа и пористой среды от скорости фильтрации v . Видно, что при v , соответствующих минимальной скорости волны горения и состоянию стоячей волны, существенных изменений в зависимостях T_{\max} и θ_{\max} не наблюдается. Для 26-миллиметровой трубки скорость фильтрации на пределе распространения волны горения $v^* \approx 0,5$ м/с. Вблизи этой точки $T_{\max} \approx 1350$ К и $\theta_{\max} \approx 1100$ К, в состоянии стоячей волны $T_{\max} \approx 2270$ К, $\theta_{\max} = 1485 \pm 15$ К. Наибольшие значения температур, зафиксированные в опыте, соответствуют спутному распространению волны в направлении фильтрации газа: $T_{\max} \approx 2400$ К и $\theta_{\max} = 1530$ К при $v = 4,2$ м/с.

Для сравнения на рис. 4 приведены теоретические зависимости $T_{\max}(v)$, $\theta_{\max}(v)$ и $u(v)$, полученные по модели [4], где приняты следующие значения параметров: $d_3 = 1$ мм, $T_b = 1500$ К, $m = 0,5$. Из рисунка видно, что характер экспериментальных зависимостей качественно согласуется с расчетными.

В [3] теоретически и экспериментально исследованы условия распространения волны фильтрационного горения газов при наличии теплопотерь. Показано существование пределов распространения волны горения. Установлено, что поведение скорости волны фильтрационного горения газов как на пределе, так и вдали от предела определяется не только кинетическими и теплофизическими свойствами реагирующей фазы, но и теплофизическими свойствами инертной пористой среды. В связи с этим, в настоящей работе исследовалась тепловая обстановка при выходе волны горения на предельное состояние при уменьшении диаметра реакционной трубки и скорости фильтрации.

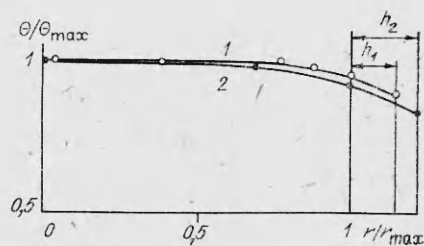
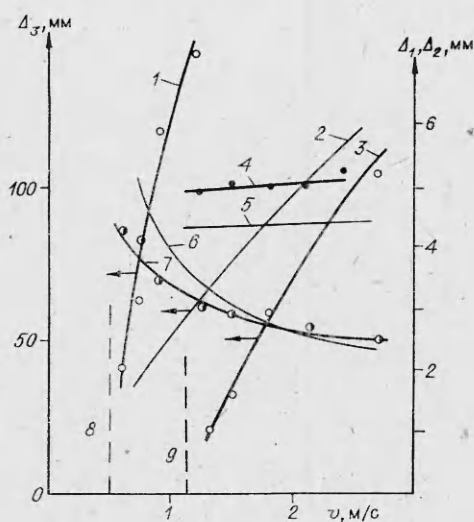


Рис. 7. Поперечное распределение температур в пористой среде для трубок диаметром 26 (1) и 9 мм (2).

Рис. 6. Зависимости $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ от скорости потока v .

1, 3 — Δ_3 экспериментальная для трубок диаметром 26 и 9 мм соответственно; 4, 7 — экспериментальные Δ_2 и Δ_1 , $d=26$ мм; 2, 5, 6 — расчетные $\Delta_3, \Delta_2, \Delta_1$ соответственно, $\alpha_m = 5000$ Вт/(м³·К); 8, 9 — значения критических скоростей для трубок с $d=26$ и 9 мм соответственно.

На рис. 5 приведены результаты измерений максимальных температур газа и пористой среды в зависимости от d . Видно, что при $d \geq 15$ мм температура пористой среды практически не зависит от диаметра, при $d \leq 15$ мм она прогрессирующе падает. Аналогичные тенденции наблюдаются и для газа. Для данной смеси и $v = 2,1$ м/с критический диаметр $d^* \approx 7$ мм [3]. Вблизи пределов измеренные температуры $T_{\max} \approx 1380$ К, $\Theta_{\max} \approx 1100$ К, величина $T_{\max} - \Theta_{\max}$ также уменьшается при приближении к пределу.

Физически это означает, что увеличение интенсивности внешнего теплообмена (уменьшение d) приводит к снижению температуры пористой среды в реакционной зоне, что, в свою очередь, должно привести к уменьшению T_{\max} при неизменном коэффициенте внутреннего теплообмена α_o . Снижение T_{\max} ведет к резкому падению скорости реакции из-за высокой температурной чувствительности w . Уменьшение Qw снижает теплоотвод в пористую среду (уменьшается $\alpha_o(T - \Theta)$, что следует из уравнения баланса тепла для газа в системе (1) [3]). При постоянном α_o это означает уменьшение разности $T - \Theta$, что и наблюдается на опыте.

Таким образом, при подходе к пределу интенсивность внутреннего теплообмена уменьшается при возрастании внешнего, но не до нуля: для стационарного случая невозможно осуществить ситуацию при $u \leq 0$, когда интегральный поток тепла из пористой среды в окружающее пространство превышает поток тепла из газа в пористую среду. Следовательно, существует критическое значение теплопотерь во внешнее пространство, при котором распространение волны горения становится невозможным.

Из теории [3] следует, что при постоянном α_o и увеличении α_m разница между Δ_3 и Δ_1 уменьшается и на пределе становится близкой к нулю. На рис. 6 приведены результаты измерений размеров характерных зон волны горения — первой, зоны подогрева Δ_1 (кривая 7), зоны внутренней Δ_2 (кривая 4) и внешней Δ_3 (кривая 1) тепловой релаксации в зависимости от скорости фильтрации. Видно, что при уменьшении v зона внешней тепловой релаксации резко сужается, а зона внутренней тепловой релаксации практически не изменяется, т. е., как и в теории, $\Delta_3 \rightarrow \Delta_1$. На рис. 7 представлены распределения температуры по радиусу, температуры и радиусы отнесены к их максимальным значениям. Видно, что имеются небольшие градиенты температур, обусловленные теплопотерями в окружающее пространство. В трубке диаметром 9 мм градиент температуры больше, чем в трубке с $d = 26$ мм: средние вели-

чины соответственно равны 30 и 8 К/мм. В целом поперечные градиенты температур невелики и можно считать распределение температуры практически плоским.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что волна фильтрационного горения газов имеет сложную тепловую структуру, обусловленную конечным межфазным теплообменом. Этой структуре присущи такие специфические особенности, как температурная гетерогенность, наличие температурного пика в зоне химической реакции и двух характерных зон с противоположными знаками тепловых потоков на границе фаз. Максимальные температуры газа и пористой среды являются функциями процесса и могут принимать значения ниже, выше или равные температуре гомогенного пламени данной смеси в зависимости от значений начальных параметров.

Теплопотери существенно влияют на тепловую структуру волны горения. Рост интенсивности внешнего теплообмена имеет своим следствием уменьшение интенсивности теплообмена внутреннего. В результате при приближении к пределу размер зоны внешнего теплообмена уменьшается, а внутреннего увеличивается. Результаты эксперимента находятся в качественном согласии с теорией.

Поступила в редакцию 12/VII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Бабкин, В. И. Дробышев и др. Докл. АН СССР, 1982, 265, 5.
2. В. С. Бабкин, В. И. Дробышев и др. ФГВ, 1983, 19, 2.
3. С. И. Погытняков, Ю. М. Лаевский, В. С. Бабкин. ФГВ, 1984, 20, 1.
4. Ю. М. Лаевский, В. С. Бабкин и др. ФГВ, 1984, 20, 6.
5. А. А. Зенин. Докт. дис. ИХФ АН СССР, М., 1976.
6. М. Э. Аэров, О. М. Тодес, Д. А. Наринский. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Л.: Химия, 1979.
7. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. акад. Н. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
8. W. E. Kaskan. 6-th Symp. (Intern.) on Combustion. N. Y., 1957.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ВОЛН ГОРЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В. А. Вольперт, И. Н. Меграбова, С. П. Давтян
(Черноголовка)

При изучении волн горения и полимеризации представляет интерес вычисление скорости фронта и зависимость ее от параметров системы. Обзор способов решения задачи и обширная библиография приведены в [1]. Основное место в этих исследованиях занимает метод узкой зоны реакции [2—6], который дает хорошее приближение для скорости во многих задачах горения. Существуют различные модификации, которые приводят к близким результатам. Для исследования фронтальной полимеризации он использовался в работах [7, 8]. Асимптотические методы [1, 9], применяемые для нахождения скорости волны, также основаны на наличии в задаче малого параметра. При их реализации возникает существенная сложность в обосновании сходимости и так же, как и в случае метода узкой зоны, — в определении точности полученных результатов.

В некоторых расчетах удается получить точные оценки скорости фронта. Большинство из имеющихся результатов относится к задачам, описываемым одним уравнением (в горении — подобие полей температуры и концентрации) [1, 10—12]. Для системы уравнений, описывающей распространение волны горения в конденсированной среде, получена оценка скорости снизу [13].