

Величина физических констант в уравнении (12)

индивидуальные вещества	Пламегаситель		D, К	$k_t \cdot 10^{-3}, c$
	промотированные катализаторы			
SiO ₂	—		3700	7,40
NaCl	—		4000	8,30
—	KCl : NaCl : FeCl ₂ — 55 : 44,8 : 0,2		4400	7,80
—	NaCl : KOH — 99 : 1		5450	4,08
—	NaCl : MgF ₂ — 92 : 2		5700	3,68

получен, если эффективность пламегасящего действия солей характеризовать температурным коэффициентом, величина которого действительно возрастает с активностью ингибитора (см. таблицу).

В заключение отметим, что использование предэкспонента k_t в качестве критерия активности солей [11] в общем случае — пересечение кривых $\tau(1/T)$ — не совсем оправдано, так как при реальных температурах величина τ определяется углом наклона кривых.

Поступила в редакцию
22/XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Рыжик, Б. С. Лимонов, В. С. Махин.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 12. Киев — Одесса, «Вища школа», 1975.
2. А. Б. Рыжик, В. С. Махин, Б. С. Лимонов.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 15. Киев — Одесса, «Вища школа», 1977.
3. П. Ф. Похил и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
4. Л. В. Дубнов, Н. С. Бахаревич, А. И. Романов. Промышленные взрывчатые вещества. М., «Недра», 1973.
5. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
6. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1969, 5, 1, 129.
7. В. И. Лисицын, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1971, 7, 1, 3.
8. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1971, 201, 1, 144.
9. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
10. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1960.
11. Л. В. Дубнов. Предохранительные взрывчатые вещества в горной промышленности. М.—Л., Углетехиздат, 1953.

ПРЕДЕЛ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СВЕТЯЩЕГОСЯ ПЛАМЕНИ ПО ДАВЛЕНИЮ

И. М. Гололобов, Э. А. Грановский

(Северодонецк)

Для пламен, распространяющихся в газовых смесях и образующих сажу, характерны значительные радиационные теплотери. В работах [1—3] на примере пламени распада ацетиленов исследована зависимость радиационных потерь от давления. Увеличение доли потерь излучением при уменьшении давления приводит к существованию предела распространения пламени по давлению. В дальнейшем удалось показать [4], что

излучение определяет предел по давлению и в богатых пламенах углеводородов с кислородом. Причем здесь уменьшение доли радиационных потерь с ростом давления приводит к расширению области распространения пламени по концентрации. Однако неполное горение и термический распад избыточного горючего, влияющие на ход реакции и тепловые процессы в пламени, не позволяют строго связать изменение радиационных теплотерь с затратами тепла на нагрев избыточного компонента. Пламя распада ацетилена, разбавленного инертным веществом,— наиболее удобная модель для изучения этого вопроса.

Методика экспериментов

В работе исследовался процесс ламинарного распространения пламени в бинарных смесях ацетилена с водородом — продуктом реакции распада ацетилена. В опытах измерялась температура пламени, нормальная скорости его распространения, и удельная поверхность образующейся сажи. Для предельных смесей оптическими методами оценивалась средняя истинная температура сажевых частиц, ответственная за тепловые потери излучением из зоны реакции.

Опыты проводились методом открытой трубы, описанным в работах [3, 4]. Температура горения измерялась вольфрам-рениевой термопарой ВР 5/20 с диаметром проволочек 25 мкм. Термопары натягивались по диаметру трубы параллельно фронту распространяющегося пламени. Нормальная скорость пламени определялась с помощью трех фотодиодов ФД-8К, установленных на окошках по образующей трубы на базовом расстоянии 20 см друг от друга. Сигналы от фотодиодов поступали через специальный усилитель на частотомеры-хронометры Ф-5080. Стационарность распространения пламени достигалась установкой различных диафрагм на верхнем конце трубы и контролировалась постоянством скорости на двух измеряемых участках.

Кривизна фронта пламени, влияющая на отличие видимой скорости от нормальной, оценивалась следующим образом. Через четыре отверстия в образующей трубы, расположенных на одном уровне, натягивались крест-накрест две вольфрамовые проволоки диаметром 0,5 мм параллельно фронту пламени. Через нижний торец трубы, заглушенный стеклом, проводилась киносъемка распространяющегося пламени кинокамерой «Красногорск» со скоростью 50 кадр/с. Кривизна фронта оценивалась по равномерности поглощения проволочек пламенем.

Яркостная температура пламени также измерялась через заглушенный оптическим стеклом нижний торец трубы на длине волны $\lambda = 579$ нм с помощью фотоумножителя ФЭУ-29, калиброванного по стандартной вольфрамовой ленточной лампе накаливания СИ 10-300. Излучение лампы контролировалось оптическим пирометром ЛОП-72. Удельная поверхность образовавшейся сажи определялась хроматографическим методом низкотемпературной десорбции аргона [5].

Результаты и обсуждение

Измеренная с помощью киносъемки кривизна поверхности пламени позволила оценить ошибку в определении нормальной скорости. Полагая, что искривленная поверхность имеет форму шарового сегмента, получим площади поверхностей плоского и реального пламени

$$A_{пл} = \pi r^2; A_p = \pi(r^2 + h^2).$$

где r — радиус трубы; h — высота шарового сегмента. Поскольку видимая скорость пламени $u_v \sim A_p$, то ошибка измерения нормальной скорости в данном случае находится из соотношения

$$\delta = [(A_p - A_{пл}) / A_{пл}] \cdot 100\% = (h/r)^2 \cdot 100\%.$$

Эта величина составляла в данных опытах 0,2% при скорости пламени 5 см/с и 0,8% при скорости 10 см/с. В целом ошибка величины скорости пламени находилась главным образом с точностью измерения базового расстояния и составляла $\pm 2\%$.

Для осциллограмм температуры горения характерно (в данных опытах) постоянство температуры за фронтом пламени в течение продолжительного времени. Это «плато» заканчивается лишь на расстоянии 8 ÷ ÷ 10 см от фронта, где появляется градиент температур $\sim 200^\circ\text{C}/\text{с}$. Это происходит благодаря тому, что слой раскаленной сажи, взвешенный за фронтом пламени, полностью запирает излучение в сторону продуктов реакции, в результате чего единственно возможным остаются потери излучением из фронта вперед, в сторону прозрачной исходной смеси. Погрешность оценки конечной температуры процесса вольфрамовыми термопарами составляет $\pm 1,5\%$ [3].

При определении удельной поверхности сажи использовалась эталонная сажа с удельной поверхностью 87 м²/г; погрешность составляла $\pm 10\%$.

На рис. 1 приведены результаты измерения температуры пламени, его нормальной скорости и удельной поверхности образующейся сажи для смесей ацетилен — водород, содержащих (по объему) 60 и 75% C₂H₂. Для сравнения там же приведены эти параметры для пламени распада чистого ацетилена [3].

Зная конечную температуру процесса, можно по разнице энтальпий исходных и конечных продуктов рассчитать величину тепловых потерь излучением:

$$Q_{из} = \alpha (\Delta H + I_{\text{C}_2\text{H}_2}^0) + \beta I_{\text{H}_2}^0 - 2\alpha I_{\text{C}}^{\text{II}} - I_{\text{H}_2}^{\text{II}}, \quad (1)$$

где α и β — доли ацетилена и водорода в смеси соответственно; ΔH — теплота образования ацетилена; $I_{\text{C}_2\text{H}_2}^0$, $I_{\text{H}_2}^0$ — энтальпии ацетилена и водорода при начальной температуре; I_{C}^{II} , $I_{\text{H}_2}^{\text{II}}$ — энтальпии твердого углерода и водорода при температуре продуктов реакции.

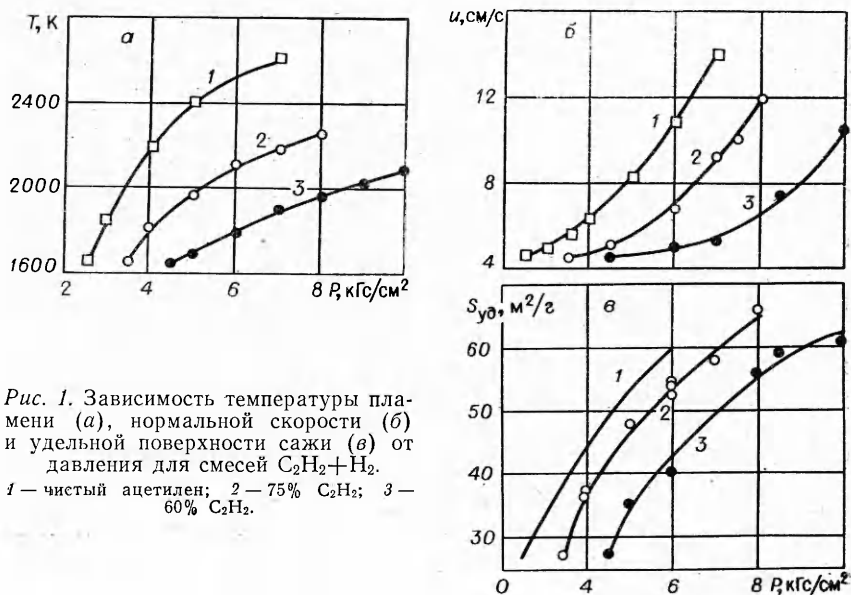
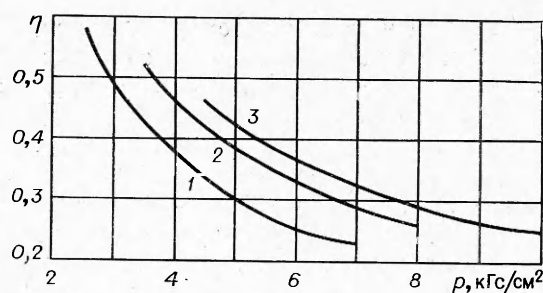


Рис. 1. Зависимость температуры пламени (а), нормальной скорости (б) и удельной поверхности сажи (в) от давления для смесей C₂H₂+H₂.
1 — чистый ацетилен; 2 — 75% C₂H₂; 3 — 60% C₂H₂.

Рис. 2. Зависимость радиационных теплотерь пламени от давления.

1 — чистый ацетилен; 2 — 75% C_2H_2 ; 3 — 60% C_2H_2 .



На рис. 2 приведены результаты расчетов доли радиационных потерь, представляющих собой отношение абсолютной величины теплотерь излучением к тепловыделению:

$$\eta_p = Q_{\text{из}}/Q_p.$$

Расчет показывает, что для смесей заданных составов доля радиационных потерь убывает с ростом давления. Это и приводит к повышению температуры горения (см. рис. 1). Растет с повышением давления и удельная поверхность образующейся сажи. Зависимость от давления здесь, правда, кажущаяся, так как на самом деле удельная поверхность растет вследствие увеличения температуры процесса [6, 7].

Для микрогетерогенного механизма распространения пламени при протекании реакции на поверхности сажевых частиц скорость реакции увеличивается из-за повышения удельной поверхности сажи и температуры по аррениусовской зависимости [7]. Эти факторы и определяют рост нормальной скорости, наблюдаемый в экспериментах.

На рис. 3 показано, что по мере разбавления ацетилена водородом предельное давление распространения пламени возрастает. Во всем исследованном диапазоне давлений на пределе сохраняется постоянство температуры пламени, его нормальной скорости и удельной поверхности образующейся сажи: $T_{\text{пр}} = 1650\text{K}$, $u_{\text{пр}} = 4,5\text{ см/с}$, $S_{\text{пр}} = 28\text{ м}^2/\text{г}$. В то же время яркостная температура пламен предельных смесей падает по мере разбавления водородом (рис. 4).

Следует отметить, что, во-первых, образование сажи начинается при температуре существенно более низкой, чем температура горения [3, 7], вследствие чего излучение самых горячих слоев сажи будет частично экранировано. Поэтому здесь речь идет о некоторой эффективной яркостной температуре пламени, ответственной за радиационные потери из зоны реакции. Во-вторых, весьма высокая концентрация сажевых частиц в пламени ($N \approx 10^{14}\text{ 1/см}^3$ [7]) вследствие самопоглощения приводит к тому, что пламя распада ацетилена можно считать абсолютно черным излучателем [8]. Поэтому при

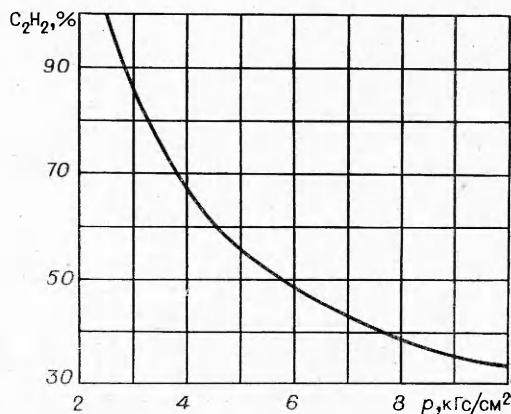


Рис. 3. Предельное давление ламинарного распространения пламени распада смесей $C_2H_2 + H_2$.

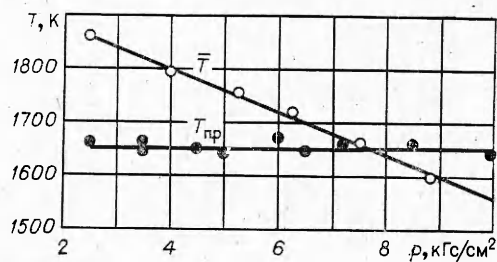


Рис. 4. Влияние давления на \bar{T} и $T_{\text{пр}}$ для предельных смесей.

определении яркостной температуры пламени фактически измеряется средняя истинная температура сажевых частиц. В этом случае для расчета тепловых потерь излучением проведено использование закона Стефана — Больцмана

$$Q_{\text{из}} = \sigma T^4 / \rho, \quad (2)$$

где σ — константа Стефана — Больцмана; ρ — плотность смеси; T — средняя истинная температура сажевых частиц, ответственная за радиационные теплопотери из фронта пламени. Результаты расчета тепловых потерь на пределе по уравнениям (1), (2) практически полностью совпали. Это говорит о том, что именно потери излучением определяют предел распространения светящегося пламени.

Затраты выделяемого тепла на нагрев разбавителя также могут рассматриваться как теплопотери. Их относительная величина определяется выражением

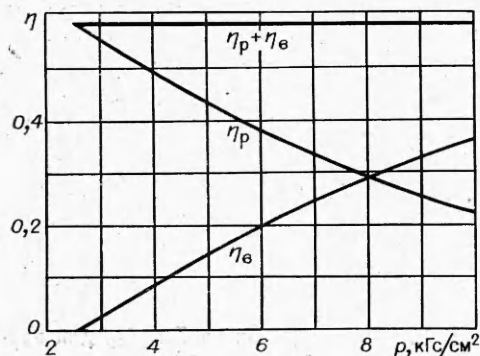
$$\eta_{\text{в}} = \frac{\beta (I_{\text{Н}_2}^{\text{п}} - I_{\text{Н}_2}^0)}{Q_{\text{в}}}.$$

На рис. 5 показано, что потери излучением убывают на пределе с ростом давления, тогда как тепловые затраты на нагрев разбавителя увеличиваются, причем таким образом, что постоянно компенсируют уменьшение радиационных теплопотерь, в результате чего сумма этих величин все время остается постоянной. Фактически это иллюстрирует постоянство реальной температуры пламени на пределе. В то же время средняя температура частиц во фронте пламени на пределе, измеренная оптически, для чистого ацетилена значительно превышает температуру газовой фазы ($T_{\text{пр}}$). Факт превышения температуры сажевых частиц над термодинамической уже отмечался ранее [9] при исследовании горения смесей ацетилен — воздух и бензол — воздух. По мере разбавления ацетилена водородом температура частиц сажи убывает и при значительном разбавлении становится меньше $T_{\text{пр}}$, измеренной термопарой. Такое изменение температуры можно объяснить, если предположить, что реакция на поверхности сажевых частиц происходит в диффузионном режиме и имеет место каталитический разогрев поверхности, определяемый соотношением [10]

$$T_2 - T_1 \sim D/a \cdot (T - T_1),$$

где T — адиабатическая температура реакции; T_1 — температура в объеме; T_2 — температура поверхности; D , a — коэффициенты диффузии и температуропроводности соответственно.

Отношение D/a для чистого ацетилена больше единицы, но по мере разбавления ацетилена водородом оно убывает и стремится к единице



при значительном разбавлении, что и приводит к уменьшению температуры сажевых частиц.

Различие температур частиц и газа в зоне реакции не сказывается на результатах расчета по (1). Согласно [9, 11, 12], тепловое равновесие в нереагирующем газе устанавливается очень быстро из-за малости размера ча-

Рис. 5. Тепловые потери пламен предельных смесей $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$.

стиц сажи. По завершению реакции температуры частиц и газа выравниваются, и T_{\max} , зафиксированная термопарой, полностью характеризует состояние продуктов реакции распада, в то время как потери излучением определяются температурой частиц сажи во фронте пламени.

Несмотря на определяющую роль температуры поверхности частиц, поведение скорости пламени на пределе будет сложным. Скорость пламени распада ацетилена при неизменной удельной поверхности образующейся сажи от давления не зависит [7]. Можно предположить, что наблюдаемое в опытах постоянство $u_{\text{пр}}$ объясняется тем, что уменьшение скорости реакции, связанное с падением температуры частиц, компенсируется увеличением температуропроводности смеси, также влияющей на скорость распространения пламени. Этим полученные результаты существенно отличаются от наблюдавшегося в работе [4] уменьшения предельной скорости с ростом давления для смесей углеводородов с кислородом, где $u_{\text{пр}} \sim P^{-1/2}$.

Установленное постоянство реальной температуры пламени на пределе здесь и ранее для богатых пламен углеводородно-кислородных смесей [4] не следует путать с постоянством адиабатической температуры пламени предельных смесей различных углеводородов с воздухом [13], где эти температуры просто близки между собой. Здесь же речь идет о постоянстве предельной температуры в данной системе при изменении одного из параметров состояния — давления. При этом на пределе с ростом давления уменьшение радиационных теплотерь в точности компенсируется увеличением затрат тепла на нагрев разбавителя. Это обстоятельство позволяет связать предельные состав и давление, что важно для расчета концентрационных пределов при повышенных давлениях.

В заключение авторы выражают благодарность В. Н. Гудковичу за полезные дискуссии.

Поступила в редакцию
10/VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Cammings, A. R. Mc. D. Hall, R. A. Straker. VIII-th Symposium (International) on Combustion, Williams a. Wilkins. Co. 1962, p. 503.
2. М. А. Гликин. Канд. дис., ГИАП. М., 1967.
3. Э. А. Грановский и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
4. Э. А. Грановский, В. Н. Гудкович, Б. Г. Пискунов. ФГВ, 1976, 12, 1.
5. К. А. Печковская. Сажа как усилитель каучука. М., «Химия», 1968.
6. П. А. Теснер, Б. А. Шраер и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
7. Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре, П. А. Теснер. ФГВ, 1976, 12, 5.
8. V. R. Stull, G. N. Plass. J. Opt. Soc. Am., 1960, 50, 121.
9. H. Behrens, F. Rossler. Z. Elektrochemie, 1957, 61, 610.
10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
11. A. Schack. Z. techn. Phys., 1925, 6, 530.
12. R. C. Millikan. J. Opt. Soc. Am., 1961, 51, 538.
13. А. И. Розловский. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М., «Химия», 1972.