

При больших навесках и скоростях нагрева значительная часть газообразных продуктов не успевает до вспышки покинуть пределы зоны реакции, что приводит к некоторому повышению давления в массе образца и диспергированию в процессе горения. При меньших скоростях нагрева процесс газификации и фильтрации происходит постепенно, в результате чего к моменту вспышки значительная часть вещества выгорает. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению T_{\max} и падению температуры при движении фронта реакции вдоль оси пробирки. Значительный отвод продуктов разложения в газовую фазу способствует достижению критического значения скорости реакции в пародымовой фазе при меньших температурах, что приводит к уменьшению температуры вспышки.

Авторы благодарны И. И. Яковлеву за советы и обсуждение работы.

Поступила в редакцию 15/XII 1976,
после доработки — 26/V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1946, XX, 7, 613.
2. К. К. Андреев. Докл. АН СССР, 1946, 54, 39.
3. А. И. Гольбиндер.— В сб.: Теория взрывчатых веществ. М., «Оборонгиз», 1963.
4. Б. Н. Кондриков.— В сб.: Теория взрывчатых веществ. М., «Оборонгиз», 1963.
5. А. А. Ковальский, Э. В. Конев, Б. В. Красильников. ФГВ, 1967, 3, 4.
6. К. Хуггет.— В сб.: Жидкие и твердые ракетные топлива. М., ИЛ, 1959.
7. А. В. Николаев, Ф. Я. Гимельштейн, В. М. Зислин. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1974, 9, 4.
8. Г. О. Пилюян. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964.
9. В. В. Александров, С. С. Хлевной. ФГВ, 1970, 6, 4.
10. В. В. Александров и др. ФГВ, 1973, 9, 1.

О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ ДИФФУЗИОННОМ ГОРЕНИИ

Ю. Я. Бурико, В. Р. Кузнецов

(Москва)

Исследованию возникновения NO_x посвящена обширная литература. В этих работах основное внимание уделено кинетике окисления азота. Однако смешение и теплоотвод могут оказывать заметное, а иногда и решающее воздействие на образование NO_x , о чем, в частности, свидетельствуют экспериментальные данные [1, 2], полученные при исследовании осесимметричного затопленного турбулентного диффузионного факела водорода. Опыты [1] проведены при $\text{Fr} = u_0^2/gd = \text{const}$ (u_0 — скорость истечения из сопла, d — диаметр сопла, $g = 9,80 \text{ м/с}^2$). Опыты [2] приведены при $\text{Re} = u_0 d/\nu = \text{const}$ (ν — коэффициент кинематической вязкости). Результаты опытов приведены на рис. 1 в виде зависимости $\lg S$ от $\tau = d/u_0$ ($S = c_{\max}/\tau$, c — концентрация NO_x , c_{\max} — максимальная концентрация NO_x на оси факела). Видно, что по мере увеличения характерного времени пребывания в факеле τ концентрация окислов азота и величина S убывают.

Эти результаты не тривиальны и, как будет видно ниже, их нельзя объяснить в рамках предположений, традиционных для теории

турбулентного диффузионного горения. Объяснение наблюдающихся в опытах закономерностей содержится в [3]. Оно опирается на предположение о том, что в зоне горения концентрация атомарного кислорода существенно больше термодинамически равновесной. Естественно, что при увеличении τ состав приближается к термодинамически равновесному, т. е. уменьшается концентрация атомов O. Тогда по механизму Я. Б. Зельдовича [4] уменьшается скорость окисления азота. Цель настоящей работы — проанализировать теоретически и проверить экспериментально выдвинутую в [3] гипотезу и выявить наиболее вероятный механизм образования NO_x .

Для того чтобы подчеркнуть нетривиальность наблюдающихся в опыте закономерностей, оценим c_{max} в традиционных для теории диффузионного факела предположениях: 1) температура и состав (за исключением NO_x) находятся из условия термодинамического равновесия, 2) процессы тепло- и массопереноса подобны, 3) концентрация NO_x существенно меньше термодинамически равновесной, 4) окисление азота описывается механизмом Я. Б. Зельдовича [4]. Предположение 3 с хорошей точностью выполняется в указанных выше опытах. В литературе (например, [5]) отмечается, что окисление азота происходит по механизму Зельдовича в смесях водорода с воздухом любого состава, а также в бедных и не слишком богатых смесях углеводородов с воздухом. Оценки проведем для турбулентного диффузионного горения водорода и пропана в осесимметричной затопленной струе. Влияние сил плавучести не учитывается.

В принятых предположениях уравнение для концентрации имеет вид

$$\Delta(c) = \rho \frac{\partial c}{\partial t} + \rho u_i \frac{\partial c}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \rho D \frac{\partial c}{\partial x_i} = \rho W, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1)$$

$$W = 2k\rho M M_O^{-1} M_N^{-1} c_{\text{O}} c_{\text{N}}, \quad k = k_1 \exp(-E_1/RT).$$

Здесь ρ — плотность; T — температура; c , c_{O} , c_{N} — массовые концентрации NO, O, N_2 ; t — время; \vec{x} — координата; \vec{u} — скорость; D — коэффициент молекулярной диффузии; M , M_{O} , M_{N} — молекулярные веса NO, атомарного кислорода и молекулярного азота; k — константа скорости реакции $\text{O} + \text{N}_2 = \text{NO} + \text{N}$; $k_1 = 1,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E_1 = 7,5 \cdot 10^4 \text{ кал/моль}$. Выражение для скорости образования NO (W) и значения k_1 и E_1 заимствованы из [6].

Введем величину $z = (Lc_{\text{T}} - c_{\text{OK}} + 1)/(1 + L)$ — восстановленную концентрацию горючего, где c_{T} , c_{OK} — массовые концентрации горючего и окислителя, L — стехиометрический коэффициент. Величина z удовлетворяет уравнению $\Delta(z) = 0$, т. е. ее можно интерпретировать как концентрацию инертной примеси. В силу предположения 1 величины ρ , T , W зависят только от z . Осредним уравнение (1) и проинтегрируем полученное соотношение по сечению $x = \text{const}$

$$2\pi \frac{d}{dx} \int_0^{\infty} \langle \rho u c \rangle r dr = 2\pi \int_0^{\infty} \int_0^1 W(z) \rho(z) P(z) r dr dz. \quad (2)$$

Здесь x — расстояние до сопла; r — расстояние до оси; $P(z)$ — плотность распределения вероятностей величины z .

В [7] выдвинута гипотеза о том, что распределение средних ско-

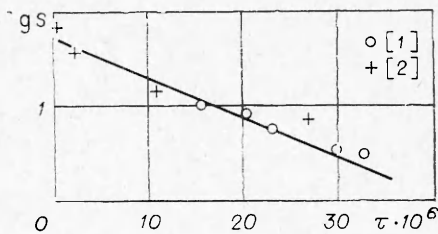


Рис. 1. Максимальная концентрация NO_x на оси водородного факела.

ростей и концентрации инертной примеси в диффузионном факеле такое же, как и в негорящей струе горячего, вытекающего в пространство, заполненное продуктами сгорания стехиометрической смеси. Принятое предположение подтверждается измерениями длины диффузионного

факела и расхода в струе $G = 2\pi \int_0^{\infty} \langle \rho u \rangle r dr$ [7]. С помощью сформулированной гипотезы можно обобщить данные измерений средней концентрации и пульсаций концентрации [8], расхода [9] и средней скорости [10], полученные в струях без горения:

$$\begin{aligned} \langle z_m \rangle &= 5,4 d_e/x, \quad \sigma_m = 1,2 \cdot d_e/x, \quad G = 0,31 G_0 \cdot x/d_e, \\ \langle u_m \rangle &= 6,4 u_0 d_e/x, \quad d_e = d \sqrt{\rho_0/\rho_s}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь индекс m относится к оси факела, 0 — к соплу, s — к продуктам сгорания стехиометрической смеси, $\sigma^2 = \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle$. В дальнейшем также потребуется выражение для скалярной диссипации $\langle N \rangle = \langle D(\partial z / \partial x_i)^2 \rangle$. В [11] при обработке экспериментальных данных [12] (струя без горения) установлено, что $\langle N_m \rangle = -m \langle u_m \rangle \sigma_m d\sigma_m/dx$, ($m \approx 1$). При горении величина N изменяется, что ясно из традиционного для полуэмпирических теорий турбулентности соотношения $\langle N \rangle = D_i \sigma^2/l^2$, D_i — коэффициент турбулентной диффузии. Экспериментальные данные [13, 14] свидетельствуют о том, что при горении коэффициент турбулентной диффузии возрастает примерно в 2,5 раза. Поэтому в оценках можно принять $m = 2,5$. Тогда, используя (3), находим

$$\langle N_m \rangle = 23 u_0/d_e \cdot (x/d_e)^{-4}, \quad d_e = d \sqrt{\rho_0/\rho_s}. \quad (4)$$

Проанализируем теперь уравнение (2). Термодинамические расчеты, из которых найдены зависимости $T(z)$ и $\rho(z)$, свидетельствуют о том, что функция $W(z)$ имеет острый максимум при $z = z_s = 1/(1+L)$. Поэтому

$$\int_0^1 W(z) \rho(z) P(z) dz = \rho_s P(z_s) \omega; \quad \omega = \int_0^1 W(z) dz. \quad (5)$$

Установлено, что $\omega = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для пропана и $\omega = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для водорода (давление и начальная температура нормальные). Найдем теперь $P(z_s)$. Заметим, что на большей части факела фронт пламени располагается на краю струи, в области, где существенна перемежаемость, т. е. случайные колебания границы струи, разделяющей турбулентную и нетурбулентную жидкости. По обе стороны от границы свойства жидкости сильно отличаются. Например, в нетурбулентной жидкости примесь, вытекающая из сопла, отсутствует. Интенсивность пульсаций концентрации в турбулентной жидкости порядка 50% [8]. Однако суммарная интенсивность пульсаций концентрации, полученная при осреднении как по турбулентной, так и по нетурбулентной жидкости, высока (400% и более [8]). Таким образом, основной вклад в пульсации концентрации вносят колебания границы струи. Представляется целесообразным учесть только этот эффект и пренебречь пульсациями в турбулентной жидкости. Для более точных расчетов можно воспользоваться выражением для $P(z)$, полученным в [11]. В рамках принятого упрощения в каждой точке на краю струи возможны только два значения концентрации: $z = 0$ (концентрация в нетурбулентной жидкости) и $z = \langle z \rangle/\gamma$ (средняя концентрация в турбулентной жидкости, γ — коэффициент перемежаемости, т. е. вероятность наблюдения турбулентной жидкости). Поэтому имеем

$$P(z) = (1-\gamma) \delta(z) + \gamma \delta(z - \langle z \rangle/\gamma). \quad (6)$$

При оценке левой части (2) предположим, что характерные значения концентрации NO_x равны $c = 0,5 C$, где C — максимальное значение

Горючее	d, см	$u_0 \cdot 10^{-4}$, см/с	$c_m \cdot 10^6$, [г/г]	
			расчет	эксперимент
Водород [1]	0,159	0,98	900	180
	0,635	1,96	1 900	110
	0,048	8,8	32	40
Водород [2]	0,33	1,3	1 500	190
	0,3	0,25	1 900	39
Пропан	0,6	0,05	19 000	33

$\langle c \rangle$ в данном сечении. Тогда $\langle \rho u c \rangle = 0,5 C \langle \rho u \rangle$ и $2\pi \int_0^\infty r \langle \rho u c \rangle dr = 0,5CG$.
Из (2), (5), (6) получаем

$$C = \frac{52\omega}{x d_e u_0} \int_0^x \int_0^\infty r \gamma \delta (z_s - \langle z \rangle / \gamma) dr dx. \quad (7)$$

На основном участке струи течение автомодельно (даже если происходит горение). Поэтому $\gamma = \gamma(r/x)$, $\langle z \rangle / \gamma = \langle z_m \rangle \varphi(r/x)$. Примем, что сечение, в котором $C = C_m$, находится в конце факела, т. е. при $x = x_m$, где x_m определяется формулой $\langle z_m \rangle = z_s$. Это предположение удовлетворительно согласуется с опытом. Из (7) можно показать, что такое предположение занижает величину c_m . Из (3), (7) имеем

$$c_m = \frac{52\omega a_c^2}{x_m u_0} \beta_0, \quad \beta_0 = 5,4^3 z_s^{-4} \int_0^\infty \eta \gamma(\eta) \varphi^3(\eta) d\eta \simeq 0,41 z_s^{-4}. \quad (8)$$

При оценке β_0 использовались экспериментальные данные [8]. Из (8) находим, что

$$c_m = 69d/u_0 = 69\tau \quad (9)$$

при горении в затопленной струе водорода и

$$c_m = 16d/u_0 = 16\tau \quad (10)$$

при горении в затопленной струе пропана. В (9) и (10) размерность величин: d — см, u_0 — см/с, τ — с. Как видно из рис. 1, формула (9) качественно не согласуется с результатами опытов [1]. Это обстоятельство связано только с предположениями 1—4 и не является следствием принятых аппроксимаций, которые могут повлиять только на численный множитель в (9), (10). Результаты оценок представлены в таблице, из которой видно, что измеренные значения c_m в несколько десятков раз меньше, чем расчетные.

Приведенная оценка не согласуется с выдвинутой в [3] гипотезой о решающем влиянии на окисление азота сверхравновесной концентрации O. Действительно, если эта гипотеза справедлива, то оценки, основанные на термодинамически равновесных значениях (т. е. заниженных) концентрации O, должны давать заниженные, а не завышенные значения c_m . Для дополнительной проверки выдвинутой в [3] гипотезы проведены опыты с диффузионным факелом пропана. В этом случае, как свидетельствуют расчеты процесса горения смеси пропана с воздухом в адиабатических условиях, концентрация O также может быть существенно выше термодинамически равновесной [15]. Поэтому следовало бы ожидать, что результаты опытов с пропаном не должны качественно отличаться от экспериментальных данных, полученных при исследовании водородного пламени.

Изучался диффузионный турбулентный факел, возникающий при истечении струи пропана вертикально вверх в неподвижный воздух. Использовался технический сжиженный пропан (объемный состав: C_3H_8 — 83,5%, C_2H_6 — C_2H_4 — 5,31%, C_3H_6 — 2,94%, iC_4H_{10} — 2,64%, nC_4H_{10} — 4,98%, iC_4H_8 — 0,14%, *цис*- C_4H_8 — 0,23%, C_4H_6 — 0,21%). Профиль скорости на выходе из сопла равномерный. Применялись сопла диаметром 3 и 6 мм. Материал и конструкция газоотборника выбраны с учетом методических исследований [1, 28, 29]. В [28] установлено, что материал отборника (кварц, нержавеющая сталь) не влияет на суммарную концентрацию окислов азота в пробе. Однако стенки отборника могут являться катализатором окисления NO в NO_2 . В данной работе основной интерес представляла суммарная концентрация окислов азота, поэтому отборник выполнен из нержавеющей стали. Кончик отборника — цилиндр с заостренной кромкой с внутренним диаметром 1,0 мм, внешним — 1,2 мм. Корпус отборника неохлаждаемый, скорость падения температуры вдоль отборника достаточно высока (10^5 град/с), чем обеспечивалась неизменность концентрации продуктов реакции в пробе. Магистраль, соединяющая отборник с пипеткой, в которую отбирались продукты реакции, не обогревалась. При этом вода, содержащаяся в продуктах сгорания, могла конденсироваться на стенках. Таким образом, существовала возможность растворения окислов азота в пристеночной пленке воды. Однако этот фактор, по видимому, не играл существенной роли, так как установлено, что изменение длины магистрали в пределах 50 ÷ 300 мм не повлияло на концентрацию окислов азота. Концентрация NO_x определялась методом Зальцмана [30] с точностью $(1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ [г/г]. Концентрация остальных компонентов смеси измерялась хроматографическим методом.

Скорость пропана на срезе горелки для сопла диаметром 3 мм изменялась в пределах 15 ÷ 25 м/с, для сопла 6 мм — 5 ÷ 10 м/с. В экспериментах с соплом 3 мм при скорости больше 25 м/с пламя отрывалось, а при скорости меньше 15 м/с пламя было ламинарным. Для сопла диаметром 6 мм устойчивое турбулентное пламя существовало в диапазоне скоростей 5 ÷ 10 м/с. Поэтому не удалось провести эксперимент с постоянным числом Фруда, но различным диаметром сопел.

Радиальные профили концентрации окислов азота c и двуокиси углерода c_1 [г/г] в турбулентном факеле пропана для сопел диаметром 3 и 6 мм представлены на рис. 2, а, б соответственно. На рис. 3 приведены распределения концентраций NO_x и CO_2 вдоль оси пропанового пламени. Скорость истечения горючего газа из сопла 3 мм — 20,8 м/с, 6 мм — 7,5 м/с. Видно, что максимальное значение концентрации окис-

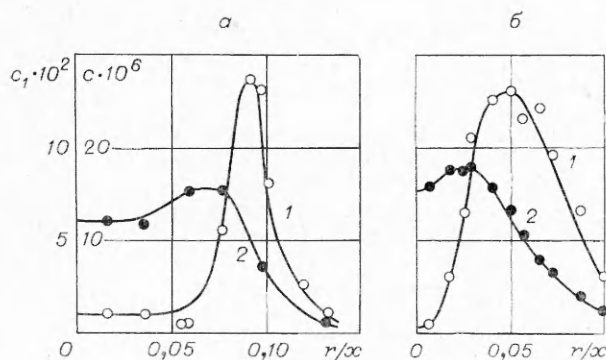


Рис. 2. Радиальные профили концентрации NO_x (1) и CO_2 (2); $x/d=80$.

лов азота смещено в «бедную» область пропанового факела, т. е. находится дальше от оси струи и от среза сопла, чем максимальное значение концентрации продуктов реакции. В то же время по данным [1, 16], в водородном пламени наблюдается обратная тенденция: максимум концентрации NO_x расположен в «богатой» области факела.

На рис. 4, а, б представлены результаты

измерения концентрации окислов азота на оси факела при различных значениях скорости истечения горючего газа из сопла. Как видно из этих графиков, с увеличением скорости истечения пропана концентрация окислов азота на оси струи возрастает. Однако в этих опытах изменялось и число Фруда, что влекло за собой некоторое изменение геометрической формы пламени.

Чтобы сопоставить экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, с опытами [1], максимальные значения концентрации NO_x на оси пропанового факела (c_m) для сопел диаметром 3 и 6 мм экстраполировались к одинаковому числу $\text{Fr} = 6,4 \cdot 10^3$. Результаты такой экстраполяции приведены на рис. 5. Экстраполяция изображена штрихом. Поскольку c_m линейно зависит от u_0 (см. рис. 5), экстраполяция проводится достаточно точно. В результате получаем $c_m = 26 \cdot 10^{-6}$ для сопла с $d = 3$ мм, $c_m = 44 \cdot 10^{-6}$ для сопла с $d = 6$ мм.

Очевиден совершенно различный характер зависимости концентрации NO_x от диаметра сопла при $\text{Fr} = \text{const}$ в пропановых и водородных диффузионных пламенах. Увеличение d ($\text{Fr} = \text{const}$) приводит к значительному уменьшению концентрации окислов азота на оси водородного факела [1] (см. рис. 1) и к увеличению — на оси пропанового пламени. По-разному изменяется также и величина $S = c_m/\tau$: при увеличении d в водородном пламени c_m/τ сильно убывает, а в пропановом — слабо возрастает. Таким образом, гипотеза о влиянии сверхравновесной концентрации O на образование NO_x не подтверждается не только проведенными выше оценками, но и результатами экспериментального исследования факела пропана.

Проанализируем влияние других факторов на образование NO_x . Эти факторы могут быть связаны либо с тем, что скорость химической реакции конечна, либо с отсутствием подобия в процессах тепло- и массопереноса. При конечной скорости реакции не только состав (и в частности, концентрация O), но и температура отличается от термодинамически равновесной.

Этот эффект зависит от критерия J , характеризующего отношение нагрузки на диффузионный фронт j к предельно допустимой нагрузке j_m . Величину j оценим в диффузионном приближении. Тогда получаем $j = D \cdot \partial c_r / \partial n = L(1+L)^{-1} D \cdot \partial z / \partial n$ (n — нормаль к поверхности $z = z_s$). Характерные значения $\partial z / \partial n$ даются скалярной диссипацией, т. е. $\partial z / \partial n \sim \sqrt{\langle N \rangle} / D$. Отсюда $j \sim \sqrt{\langle N \rangle} / D$. Согласно [17], величина j_m

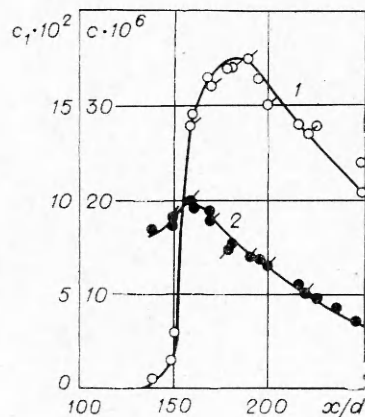


Рис. 3. Распределение концентрации NO_x (1) и CO_2 (2) вдоль оси; $d = 3$ мм.

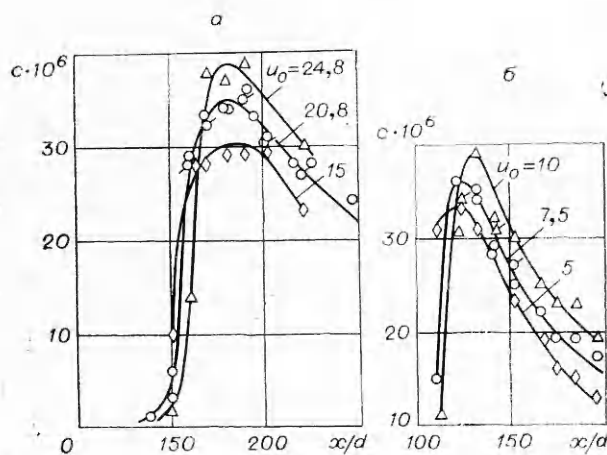


Рис. 4. Распределение концентрации NO_x вдоль оси при диаметре 3 (а) и 6 мм (б).

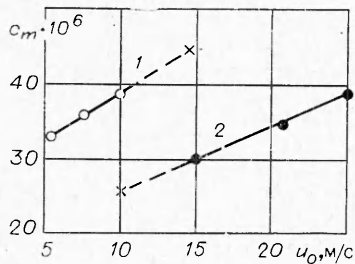


Рис. 5. Зависимость максимальной концентрации NO_x на оси пропанового факела от скорости истечения при диаметре 6 (1) и 3 мм (2).

примерно такая же, как в нормальном фронте пламени, распространяющемся в стехиометрической смеси со скоростью u_n , т. е. $j_m = z_s u_n$. Используя (5), находим

$$J = j/j_m \sim (1 + L)^2 \cdot L^{-1} u_n^{-1} u_0^{1/2} D^{1/2} d_e^{-1/2} \cdot (x/d_e)^{-2}.$$

Чем меньше критерий J , тем ближе температура и концентрации к термодинамически равновесным. В опытах [1] имеем $\text{Fr} = \text{const}$, $u_0 \sim d_e^{1/2}$, $\tau \sim d^{1/2}$ и, следовательно, $J \sim d_e^{-1/4}$ ($x/d = \text{const}$). Поэтому в сходственных точках с увеличением диаметра сопла температура возрастает, приближаясь

к T_s . Величина S должна возрастать, что противоречит данным, приведенным на рис. 1. Следовательно, изменение температуры, которое происходит из-за увеличения нагрузки на фронт пламени, не может решающим образом сказываться на образовании NO_x .

Отметим, что в опытах с водородом [1] при увеличении диаметра сопла ($\text{Fr} = \text{const}$) концентрация O уменьшается, приближаясь к равновесному значению. Следовательно, уменьшается S , что, казалось бы, объясняет результаты опытов [1]. Однако такой вывод не согласуется с данными, полученными при исследовании диффузионного горения пропана, и противоречит проведенным выше оценкам.

Проанализируем теперь влияние различия в процессах тепло- и массопереноса. Очевидно, что эти процессы подобны, если коэффициенты молекулярного переноса равны, а излучение пламени мало.

Рассмотрим первый фактор. Известно, что если коэффициент температуропроводности a больше коэффициента диффузии D , то $T_f < T_s$; если $a < D$, то $T_f > T_s$ (T_f — неосредненная температура пламени). Первый случай соответствует горению пропана, второй — горению водорода. Количественно этот эффект зависит от числа Рейнольдса. Исходя из теоретических соображений [18, 19], можно ожидать, что в развитом турбулентном потоке увеличение числа Рейнольдса ослабляет эффекты, связанные с процессами молекулярного переноса, в силу чего $|T_f - T_s| \rightarrow 0$ при $\text{Re} \rightarrow \infty$. Этим можно объяснить влияние диаметра сопла на величину c_m при $\text{Fr} = \text{const}$ в диффузионных пламенах водорода и пропана. Однако $T_f > T_s$ при горении водорода, в силу чего оценка, в которой этот эффект не учитывается, должна давать сильно заниженные, а не сильно завышенные (по сравнению с экспериментом) значения c_m . Кроме того, если исходить из определяющего влияния процессов молекулярного переноса, то в опытах [2], которые проведены при $\text{Re} = \text{const}$, величина S не должна меняться, что противоречит данным, приведенным на рис. 1.

Проанализируем влияние излучения. Этот процесс приводит к уменьшению температуры пламени. Рассмотрим сначала диффузионное горение водорода. Здесь излучение обусловлено парами воды. Поскольку излучение очень сильно зависит от температуры, основные потери тепла происходят в очень узком слое, который находится вблизи поверхности $z = z_s$, описывающей положение фронта пламени. В первом приближении можно считать, что толщина этого слоя гораздо меньше радиуса кривизны и, следовательно, этот слой можно рассматривать как плоский. Оценки также показывают, что в условиях анализируемых опытов длина пробега излучения велика (порядка нескольких метров), в силу чего предполагается, что каждая молекула H_2O излучает независимо от других молекул и не поглощает излучения.

Для оценок воспользуемся данными [20], где приведена эффективная степень черноты ε воды при лучистом теплообмене между полусферой, заполненной парами воды, и центральным элементом ее основания. Если значение pl_0 (p — парциальное давление паров воды, l_0 — радиус сферы) мало, то справедлива формула $\varepsilon = K(T)pl_0$, где $K(T)$ — некоторый коэффициент, который, как показала обработка данных [20], хорошо аппроксимируется выражением $K = K_1 - K_2 \cdot T$. Здесь $K_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ат}^{-1}$, $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ат}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Согласно тем же данным для плоского слоя толщиной n , следует положить $n = 4l_0$. С учетом этого обстоятельства получаем

$$\varepsilon = 4K(T)pl_0. \quad (11)$$

Рассмотрим две поверхности $z = z_1$ и $z = z_1 + dz$ ($z_1 \sim z_s$). Толщина слоя, заключенного между этими поверхностями, есть $dn = dz / (\partial z / \partial n)$. Энергия, излучаемая единицей поверхности, есть $dI = \sigma T^4 d\varepsilon$ ($d\varepsilon = 4K(T)pdn$, $\sigma = 1,38 \cdot 10^{-12} \text{ кал} / (\text{см}^2 \cdot \text{с})$). Так как каждый слой излучает независимо, то полный поток излучения, приходящийся на единицу поверхности фронта пламени, равен

$$I = \int dI = 4 \int \sigma T^4 K(T) pdn = \frac{h}{\partial z / \partial n}. \quad h = 4\sigma \int_0^1 K(T) p T^4 dz. \quad (12)$$

Поскольку ожидается, что лучистый поток мал, то профили $p(z)$ и $T(z)$ вычислим, пренебрегая потерями. Расчет, в котором используются зависимости $p(z)$ и $T(z)$, полученные из условия термодинамического равновесия, а также (11) и вторая формула (12), дает $h = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ кал} / (\text{см}^9 \cdot \text{с})$. Теперь можно найти температуру пламени T_f . Поток водорода к фронту пламени равен $D\rho_s(1+L^{-1}) \cdot \partial z / \partial n$, а подводимая с горючим энергия есть $e = QD\rho_s(1+L^{-1}) \cdot \partial z / \partial n$, где $Q = 2,8 \cdot 10^4 \text{ кал} / \text{г}$ — теплотворная способность водорода. Если лучеиспускания нет, то энтальпия H дается формулой: $H/H_s = z/z_s$, при $z < z_s$, $H/H_s = (1-z)/(1-z_s)$ при $z > z_s$, где H_s — энтальпия продуктов сгорания. Очевидно, что при малом лучистом потоке эта зависимость сохраняется, т. е. $H = H_f \cdot z/z_s$ при $z < z_s$, $H = H_f(1-z)/(1-z_s)$ при $z > z_s$, где H_f — энтальпия фронта пламени — величина слабо отличающаяся от H_s . Отсюда следует, что отводимая с помощью теплопроводности энергия есть $e_c = \rho_s c_p T_f D \cdot \partial z / \partial n [z_s^{-1} + (1+z_s)^{-1}]$ (первый член характеризует отвод тепла в сторону окислителя, а второй — в сторону горючего). Поскольку $e = e_c + I$, то

$$QD\rho_s(1+L^{-1}) \cdot \partial z / \partial n = \rho_s c_p D T_f z_s^{-1} (1-z_s)^{-1} \cdot \partial z / \partial n + \frac{h}{\partial z / \partial n}.$$

Учитывая, что $T_f = T_s$ при $h = 0$, получаем

$$(T_s - T_f) / T_s = h / \rho_s Q \cdot 1 / (1 + 1/L) \cdot 1/N, \quad N = D(\partial z / \partial n)^2 = D(\partial z / \partial x_i)^2. \quad (13)$$

В (13) входят неосредненные параметры, при этом следует учитывать, что осреднение случайной величины N необходимо проводить условным образом при $z = z_s$. В связи со сказанным сошлемся на работу [11], в которой из теоретических соображений [18, 19] выдвинута гипотеза о статистической независимости N и z . Следствия из этой гипотезы подтверждаются различными опытными данными. Поэтому результат условного и безусловного осреднения совпадает. Следует также учесть, что распределение вероятностей величины N дается логарифмически нормальным законом [21]. Отсюда легко показать, что $\langle N^{-1} \rangle < (\langle N \rangle)^{-1}$. Таким образом, если пренебречь пульсациями скалярной диссипации (что и сделано ниже), то лучистый поток тепла будет занижен. Из (4) и (13) находим

$$(T_s - T_f) / T_s = \beta \cdot d / u_0 \cdot (x/d)^4, \quad \beta = h / 23 \rho_s (1 + L^{-1}) Q (\rho_0 / \rho_s)^{3/2}, \quad (14)$$

где $\beta = 4 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$. Строго говоря, формула (14) пригодна для оценки температуры фронта пламени только в тех случаях, когда этот фронт находится на оси. Последнее связано с тем, что использовалась формула (4), справедливая лишь для описания $\langle N_m \rangle$. Однако известно [8, 22], что величины, осредненные по турбулентной жидкости, в каждом сечении меняются не очень сильно. Поэтому значения $\langle N \rangle$ и $\langle N_m \rangle$ отличаются слабо.

Из формулы (14) легко оценить общие потери тепла излучением Q_p от всего факела. Если H — количество энергии, подводимое к пламени с горючим, то

$$Q_p/H = x_s^{-1} \int_0^{x_s} (T_s - T_f) T^{-1} dx,$$

где x_s — длина факела. Полагая в формуле (3) $\langle z_m \rangle = z_s$, имеем $x_s = 160 d$. Тогда $Q_p/H = 5,2 \cdot 10^4 d/u_0$. Сравним эту оценку с экспериментальными данными [31]. В этой работе измерялось излучение диффузионного факела водорода, образующегося при истечении струи со звуковой скоростью из сопел различного диаметра. Для сопел диаметром $d = 0,3; 1,0; 1,7$ см приведенная формула дает значения $Q_p/H = 0,013 (0,018); 0,042 (0,036); 0,07 (0,045)$ (в скобках указаны экспериментальные значения Q_p/H , полученные в [31]). Таким образом, проведенные выше оценки удовлетворительно согласуются с данными измерений.

Полученный результат косвенно подтверждается данными измерения максимального значения средней температуры $\langle T_m \rangle$ на оси спутного диффузионного факела [16]. Прежде чем анализировать эти данные, отметим, что даже при отсутствии излучения $\langle T_m \rangle < T_s$. Указанный эффект обусловлен пульсациями концентрации. Оценим его в предположении, что $P(z)$ описывается нормальным законом. Принятое предположение опирается на теоретические [11] и на экспериментальные [23] данные. В расчетах использовалась зависимость $T(z)$, полученная из предположения о термодинамическом равновесии смеси. Полагалось, что $\sigma_m/\langle z_m \rangle = 0,25$, т. е. использовалась зависимость [24], полученная для спутной изотермической струи с приблизительно таким же соотношением скоростей спутного потока и газа, вытекающего из сопла, как и в работе [16]. В расчете установлено, что $\langle T_m \rangle = 2300 \text{ К}$ ($T_s = 2400 \text{ К}$). Экспериментальные данные [16] дают значительно меньшую величину $\langle T_m \rangle = 2100 \text{ К}$, что косвенно подтверждает влияние излучения на $\langle T_m \rangle$. Таким образом, можно предположить, что из-за излучения температура T_f снижается на 200 К.

Проанализируем, как повлияет излучение на образование окислов азота при диффузионном горении водорода. Из (14), видно, что по мере увеличения $\tau = d/u_0$ температура в сходственных точках уменьшается и, следовательно, уменьшается $S = c_m/\tau$. Приведенные рассуждения объясняют экспериментальные данные [1, 2] (см. рис. 1). Из (14) следует, что с удалением от сопла температура пламени понижается. Отсюда вытекает, что максимум концентрации NO_x должен находиться ближе к соплу, чем максимум концентрации H_2O . При увеличении $\tau = d/u_0$ этот эффект усиливается и максимум концентрации NO_x приближается к соплу. Сделанные выводы качественно согласуются с экспериментальными данными [1, 16].

Перейдем к количественным оценкам. Поскольку в проведенных выше расчетах излучение не учитывалось, то их результаты должны быть завышенными, что и подтверждается (см. таблицу). Известно [25], что если принять предположение 1, то скорость образования NO $W \sim \exp(E/RT)$, где $E = 1,15 \cdot 10^5$ кал/моль. Так как $T_f < T_s$, то в формулу (9) следует ввести поправочный множитель $\theta = \exp(-E/RT_f +$

$+E/RT_s$), т. е. положить, что $c_m=69 \theta \tau$. Для оценки величины θ воспользуемся формулой (14). Определенную трудность представляет изменение температуры фронта пламени вдоль длины факела. Чтобы обойти эту трудность, осредним формулу (14) по длине от среза сопла до максимума концентрации NO_x , т. е. предположим, что в первом прибли-

жении $\delta = (T_s - T_f)/T_s = x_N^{-1} \int_0^{x_N} \beta \tau (x/d)^4 dx$, где x_N — расстояние вдоль

оси до максимума концентрации NO_x (в соответствии с [3] $x_N=85 d$). Тогда имеем $\delta=4,2 \cdot 10^3 \tau$, $\theta = \exp(-E/RT_f + E/RT_s) \approx \exp(-E\delta/RT_s) = \exp(-\mu\tau)$, $\mu=10^5 \text{ с}^{-1}$. С учетом поправочного множителя формула (9) приобретает вид $S=69 \cdot \exp(-\mu\tau)$. Эта зависимость изображена на рис. 1 сплошной линией. Видно, что она удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [1, 2].

При диффузионном горении пропана следует ожидать еще большего влияния излучения, так как в этом случае образуются частицы сажи. Косвенным подтверждением этому служат результаты измерений величины $\langle T_m \rangle$ при горении метана в затопленной струе [26], где установлено, что $\langle T_m \rangle=1700 \text{ К}$, т. е. на 600 К ниже, чем T_s . Расчет, аналогичный проведенному выше, свидетельствует о том, что из-за пульсаций концентрации средняя температура снижается всего на 150 К. Прямые измерения лучистого потока тепла свидетельствуют о том, что 20% энергии, выделяющейся в диффузионном факеле пропана, теряется на излучение [27].

Из-за наличия частиц сажи формула (14) не пригодна. В [27] установлено, что поток лучистой энергии пропорционален расходу горючего и не зависит от диаметра сопла. Отсюда ясно, что при вариации u_0 и d температура пламени не меняется. Это позволяет объяснить результаты измерений концентрации NO_x в пропановом пламени. Из опытов видно, что значения S при $\text{Fr}=\text{const}$ и разных диаметрах сопла близки друг другу. Так как 20% энергии отводится излучением, то в первом приближении можно считать, что температура пламени снижается на $0,2 \cdot T_s=450 \text{ К}$. Тогда поправочный множитель θ равен $7,7 \cdot 10^{-3}$. Учитывая в формуле (10) этот поправочный множитель, т. е. предполагая, что $c_m=16\theta\tau$, получаем $c_m=15 \cdot 10^{-6} \text{ [г/г]}$ при $u_0=2,5 \times 10^3 \text{ см/с}$, $d=0,3 \text{ см}$. Этот результат согласуется с экспериментальными данными, приведенными на рис. 3 ($c_m=39 \cdot 10^{-6}$). Таким образом, учет излучения позволяет объяснить результаты измерения концентрации NO_x в турбулентном диффузионном пламени пропана. Хотя и проведенные выше рассуждения и оценки носят правдоподобный характер, они, разумеется, не являются прямым доказательством решающего влияния излучения на образование NO_x в диффузионных пламенах. Сделанное заключение следует рассматривать как гипотезу, нуждающуюся в дальнейшей проверке.

Авторы выражают благодарность Л. А. Клячко и А. Д. Рекину за ценные советы и замечания, сделанные при обсуждении работы.

Поступила в редакцию 27/1 1977,
после доработки — 30/V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Bilger, R. E. Beck. Technical Note F—67, Univ. Sydney, 1974.
2. G. A. Zovoie, A. F. Schlader. Combust. Sci. Technol., 1974, 8, 215—224.
3. R. W. Bilger. Combust. and Flame, 1976, 26, 115.
4. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. М., Изд-во АН СССР, 1947.
5. D. Iverach, K. S. Basden, N. Y. Kirov. Fourteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1973, p. 767.

6. C. P. Fenimore. Thirteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1971, p. 373.
7. H. Kremer, VDI—Berichte, 1966, 95.
8. H. A. Becher, H. C. Hottel, G. C. Williams. J. Fluid. Mech., 1967, 30, 2.
9. F. P. Ricou, D. B. Spalding. J. Fluid Mech., 1961, 6, 21.
10. I. O. Hinze, van der Hegge Zijnen. Appl. Sci. Res., 1949, 1, 435—461.
11. В. Р. Кузнецов. Изв. АН СССР, МЖГ, 1972, 5.
12. S. Corrsin. M. S. Uberoi, 1951, NACA Rept., № 1040.
13. R. Gunter. Chemie—Ingenieur—Technick, 1969, 41, 315—322.
14. N. A. Chigier, V. Strokin. Combust. Sci. Technol., 1974, 9, 111—118.
15. I. H. Ay, M. Sichel. Combust. and Flame, 1976, 26, 1.
16. I. H. Kent, R. W. Bilger. Fourteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1973, p. 615.
17. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, 19, 9.
18. А. Н. Колмогоров. Докл. АН СССР, 1941, 30, 4.
19. А. М. Обухов. Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., 1949, 13, 1.
20. М. А. Михеев. Основы теплопередачи. М., Госэнергоиздат, 1949.
21. А. С. Монин, А. М. Яглом. Статистическая гидромеханика. Ч. 2. М., «Наука», 1967.
22. А. А. Таунсенд. Структура турбулентного потока с поперечным сдвигом. М., ИЛ, 1959.
23. В. Р. Кузнецов. Изв. АН СССР, МЖГ 1971. 2.
24. R. A. Antonia, A. Prabhu, S. E. Stephenson. J. Fluid. Mech., 1975, 72, 3.
25. И. Я. Сигал, А. В. Марковский и др. Теплоэнергетика, 1971, 4.
26. F. C. Zockwood, A. O. O. Odidi. Fifteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1975.
27. G. H. Markstein. Combust. and Flame, 1976, 27, 1.
28. I. D. Allen. Combust. and Flame, 1975, 24, 1.
29. Ch. England, I. Houseman, D. P. Teixeira. Combust. and Flame, 1973, 20, 3.
30. I. D. Allen. J. Inst. of Fuel, 1973, 23, 4.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕГРУЗОК НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СОСТАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДО 80% АЛЮМИНИЯ

А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин

(Москва)

В настоящей работе изучено влияние перегрузок до 1000g на скорость горения составов на основе перхлората аммония (ПХА) без металла и содержащих от 10 до 80% алюминия. До сих пор в поле перегрузок изучалось горение составов, содержащих до 20% алюминия [1—8].

Составы без металла состояли из 75% ПХА и 25% связки (полиформальдегид (ПФ) или полиметилметакрилат (ПММА)). В этих опытах технический ПХА перекристаллизовывался из воды и полученный продукт рассеивался по фракциям 160—250, 63—120 и меньше 63 мкм. На основе каждой из этих фракций готовились смеси либо с ПФ, либо с ПММА. Металлизированные составы содержали 10, 30, 45, 60 и 80% алюминия марки АСД-1 (среднемассовый размер частиц 15 мкм), 5% связки (ПФ) и остальное ПХА. Исследовался также состав из 80% алюминиевой пудры, 5% парафина и 15% ПХА.

Результаты опытов

Опыты проводились на центрифуге с плечом 4,5 см, ориентированной в бомбе постоянного давления [2, 9]. Образцы длиной 1,5 см и с площадью поперечного сечения 0,5 см² бронировались толстым