

**ИССЛЕДОВАНИЕ НОРМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ
ПЛАМЕНИ МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

В. С. Бабкин, Л. С. Козаченко
(Новосибирск, Москва)

Исследованию нормальной скорости пламени при высоких давлениях посвящено ограниченное число работ, хотя работы в этом направлении представляют большой интерес в связи с развитием теории распространения пламени и развитием техники, например, разработкой газотурбинных и парогазовых установок. Основная причина такого положения состоит в технических и принципиальных трудностях и в связанном с ними отсутствии специальных методов определения нормальных скоростей. Известные же методы, используемые при низких давлениях, при высоких давлениях и температурах оказываются или непригодными или ограниченными.

Одним из перспективных методов изучения нормальной скорости при высоких давлениях является метод начального участка распространения пламени в бомбе постоянного объема, когда повышением давления в бомбе можно пренебречь [1—3]. Здесь для определения нормальной скорости S_u необходимо знать только видимую скорость пламени S , в общем случае легко определяемую экспериментально, и коэффициент расширения продуктов сгорания E_i , который вычисляется по термодинамическим данным или может определяться экспериментально [4]

$$S_u = S/E_i. \quad (1)$$

Здесь $E_i = \sum m_b T_b / \sum m_i T_i$ ($\sum m_b, T_b$ и $\sum m_i, T_i$ — общее число молей и температура соответственно продуктов сгорания и свежей смеси).

Метод начального участка был применен в работе [3] при исследовании влияния давления на нормальную скорость пламени метано-воздушных смесей при 16°С в диапазоне 1—60 атм. В настоящей работе предпринято более обстоятельное исследование нормальной скорости в этих смесях при одновременном изменении в широком диапазоне параметров: давления 1—70 атм, температуры 50—200°С и процентного содержания метана 6—13%.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методика определения нормальной скорости в основном аналогична применявшейся ранее [3]. Нормальная скорость рассчитывалась по формуле (1). Видимая скорость пламени определялась на начальном участке

после искрового воспламенения смеси в центре стального сферического сосуда диаметром 183 мм. Коэффициент расширения рассчитывался в предположении химического и термодинамического равновесий. Для расчета температуры и молекулярного веса продуктов сгорания использовались обобщенные графики Х. Хоттеля и др. [5]. Регистрация пламени производилась барабанной камерой с вертикальной осью вращения с помощью оптической шпирен-системы, состоящей из искрового разрядника — датчика световых импульсов, конденсора, диафрагмы, двух объективов с фокусным расстоянием 750 мм и ножа. При давлении 1—4 атм в качестве ножа применялся круглый экран. При более высоких давлениях из-за сильного свечения пламени и продуктов сгорания вместо экрана использовалось отверстие.

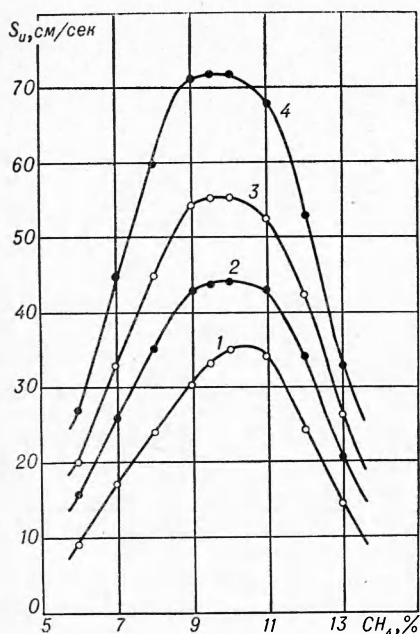


Рис. 1. Зависимость S_u от температуры и содержания метана в смеси при $p_i = 1$ атм.
1 — 50°; 2 — 100°; 3 — 150°; 4 — 200°.

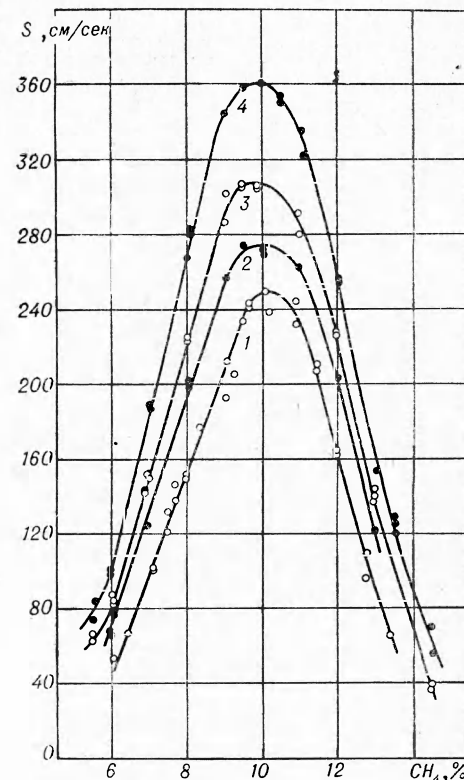
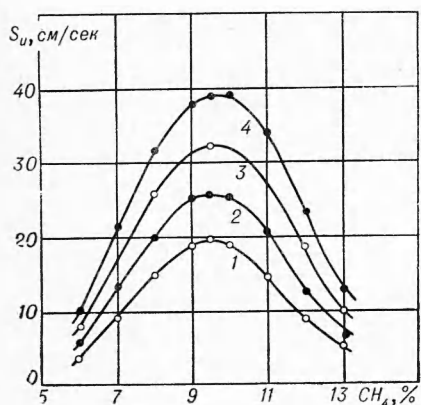


Рис. 3. Зависимость видимой скорости пламени от температуры и содержания метана в смеси при $p_i = 1$ атм.
1 — 50°; 2 — 100°; 3 — 150°; 4 — 200°.

Рис. 2. Зависимость S_u от температуры и содержания метана в смеси при $p_i = 8$ атм.
1 — 50°; 2 — 100°; 3 — 150°; 4 — 200°.

После первой серии опытов [3] установка была дополнена выхлопной трубой, выбрасывающей за пределы лаборатории газовую смесь из бомбы после разрыва предохранительной мембраны. Это устройство также значительно снизило шум при выхлопе. За счет увеличения обогреваемой поверхности был обеспечен более равномерный нагрев бомбы. Неравномерность нагрева контролировалась двумя термомпарами, расположенными в местах предполагаемого максимально неравномерного нагрева, и составляла $\pm 2\%$ от температуры бомбы.

Во всех опытах использовалась смесь метана с 1,33% N_2 , 0,32% CO_2 , 0,033% O_2 (природный газ без дополнительной очистки), которая в дальнейшем будет именоваться словом «метан». Стехиометрической смеси с воздухом соответствует 9,65% данного газа. Для опытов при давлении 1 атм смесь готовилась в газометре и через $CaCl_2$ и P_2O_5 подавалась в эвакуированную бомбу. При давлениях выше 1 атм смесь составлялась непосредственно в бомбе по парциальным давлениям. Перемешивание смеси, кроме естественного перемешивания при наполнении и выдержке, осуществлялось магнитной мешалкой.

На рис. 1, 2, 4—6 приведены кривые нормальной скорости горения этой смеси; представленные здесь точки рассчитаны по средним значениям видимой скорости горения. Результаты измерения последней в каждом отдельном опыте даны на рис. 3.

Заметим, что видимая скорость пламени на начальном участке имеет самостоятельное значение, поскольку определяется только составом и состоянием смеси. При этом имеется в виду, что изменением видимой скорости из-за кривизны пламени, а также в результате повышения давления можно пренебречь. Поэтому значения видимых скоростей наряду с нормальными скоростями могут быть использованы при сравнении результатов разных авторов.

На рис. 4 в логарифмических координатах приведены зависимости нормальной скорости от начального давления и начальной температуры в смесях с содержанием метана 9,5 и 8%. Представление результатов в логарифмических координатах позволяет легко анализировать зависимость от давления в виде $S_u \sim p^n$, где n — барический показатель степени, равный тангенсу угла наклона соответствующей кривой. Во всем

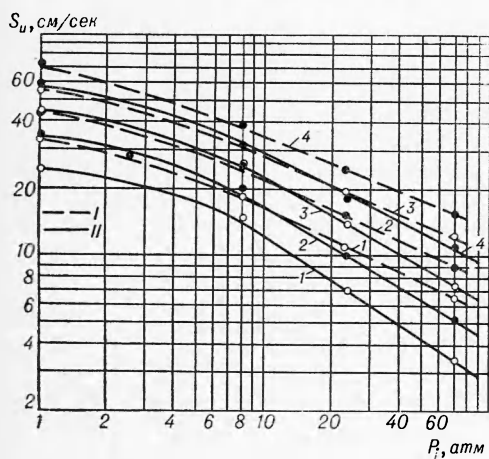


Рис. 4. Зависимость S_u от давления и температуры смеси с содержанием 9,5 (I) и 8% (II) метана.
1 — 50°; 2 — 100°; 3 — 150°; 4 — 200°.

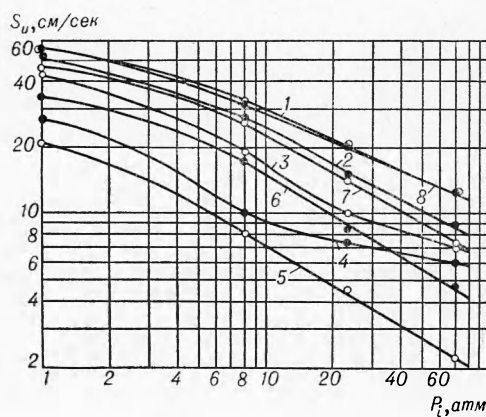


Рис. 5. Зависимость S_u от давления и содержания метана в смеси при $T_i = 150^\circ C$.
1 — 1%; 2 — 11%; 3 — 12%; 4 — 13%; 5 — 6%;
6 — 7%; 7 — 8%; 8 — 9,5%.

диапазоне давлений нормальная скорость уменьшается с ростом давления. Для данной смеси и температуры при 1—8 атм наблюдается плавное уменьшение показателя n , при 10—70 атм показатель можно считать постоянным. Легко видеть, что при одинаковых температурах сме-

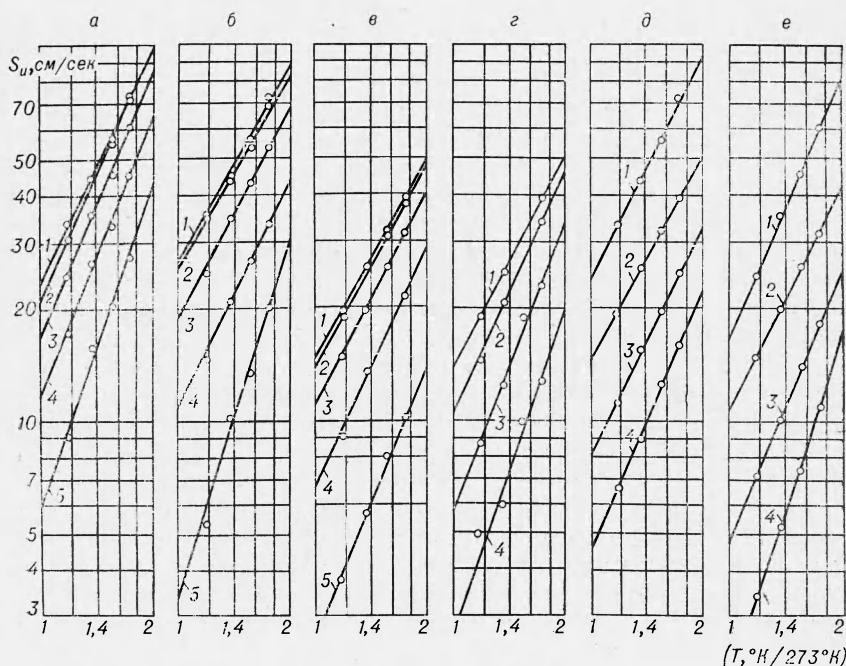


Рис. 6. Влияние температуры содержания метана (j) и давления на S_u .
 а — $p_i = 1$ атм; $j = 1 - 9,5\%$, 2 — 9%, 3 — 8%, 4 — 7%, 5 — 6%; б — $p_i = 1$ атм; $j = 1 - 10\%$,
 2 — 11%, 3 — 12%, 4 — 13%, 5 — 14%; в — $p_i = 8$ атм; $j = 1 - 9,5\%$, 2 — 9%,
 3 — 8%, 4 — 7%, 5 — 6%; г — $p_i = 8$ атм; $j = 1 - 10\%$, 2 — 11%, 3 — 12%, 4 — 13% CH_4 ;
 д — $f = 9,5\%$, $p_i = 1 - 1, 2 - 8, 3 - 23, 4 - 70$ атм; е — $f = 8\%$; $p_i = 1 - 1, 2 - 8, 3 - 23,$
 4 — 70 атм.

сям с 8% метана соответствуют более низкие показатели n , чем смесям с 9,5% метана. Наиболее сильная зависимость нормальной скорости от давления наблюдается в бедных и богатых смесях, а наиболее слабая — в смесях, близких по составу к стехиометрическим (рис. 5). В очень богатых смесях зависимость n принимает нерегулярный характер.

С изменением состава меняется также зависимость нормальной скорости от начальной температуры смеси. Представляя температурную зависимость в виде $S_u \sim T^m$, можно отметить, что более сильное влияние температуры проявляется в бедных и богатых смесях (рис. 6, 7). В смесях, близких к стехиометрическим, температурный показатель m имеет минимальное значение ~ 2 .

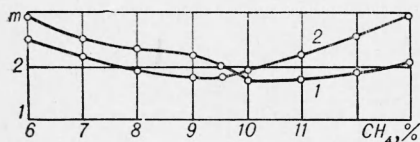


Рис. 7. Изменение m с изменением состава смеси.
 1 — 1; 2 — 8 атм.

Давление слабо влияет на показатель m для смеси данного состава (табл. 1). В диапазоне 1—70 атм показатель возрастает для смеси с 9,5% метана приблизительно от 2 до 2,3, а для смеси с 8% метана — от 2,3 до 3. Заниженное значение m при 8 атм, по-видимому, нужно отнести к недостаточной точности опре-

деления нормальной скорости горения при данном давлении. Тенденция к возрастанию m с давлением проявляется также в уменьшении барического показателя в диапазоне 10—70 атм с понижением температуры (рис. 4): для смеси с 9,5% метана от —0,41 при 200°С до —0,48 при 50°С, для смеси с 8% метана от —0,52 при 200°С до —0,66 при 50°С.

Таблица 1

Показатель m средний в диапазоне	CH ₄ , %	p_i , атм			
		1	8	23	70
50—200 °С	9,5	1,98	1,78	2,05	2,31
	8,0	2,32	1,95	2,44	3,01

Анализ изменения нормальной скорости с давлением и температурой позволяет установить для практических целей некоторые эмпирические зависимости. Для смеси с содержанием 9,5% метана при 323—473°К и 1—23 атм:

$$S_u = \left(\frac{T}{100}\right)^2 (3,18 - 1,53 \lg p),$$

в диапазоне 23—70 атм:

$$S_u = 9,06 \left(\frac{T}{100}\right)^{1,47} p^{-0,646 + 0,509 (T/1000)}.$$

Для смеси с содержанием 8% метана при 323—473°К в диапазоне 1—23 атм:

$$S_u = \left(\frac{T}{100}\right)^{2,4} (1,48 - 0,763 \lg p)$$

и в диапазоне 23—70 атм:

$$S_u = 11 \left(\frac{T}{100}\right)^{1,41} p^{-0,968 + 0,933 (T/1000)}.$$

Средние отклонения значений нормальных скоростей, рассчитанных по приведенным формулам, от экспериментальных составляют соответственно 1,6; 0,8; 3,2; 1,8%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим полученные результаты в свете цепочно-тепловой теории распространения пламени, развитой в [6], где из анализа уравнений теплопроводности и диффузии активных центров был получен ряд соотношений для нормальной скорости пламени. В частности, для неразветвленной цепной реакции с одним активным центром

$$S_u = \varphi \psi \frac{1}{z \rho_i} (n_b K_m D_{pm})^{1/2}, \quad (2)$$

где

$$\varphi = 2 \sqrt{\frac{2q}{\kappa} \left(1 - \frac{2q}{\kappa}\right)}; \quad \psi \sim \left(1 + \frac{2q}{\kappa} \cdot \frac{W_m}{K_m}\right)^{-1/2};$$

$$K_m = Z \frac{1}{\nu_p} \rho_m^2 \exp(-E/RT_m); \quad D_p \sim T^a;$$

$$q = \frac{\nu_i}{\nu_m} \left(\frac{T_i}{T_m}\right)^{a-1}; \quad \kappa = \frac{C_p \rho_i D_{pi}}{\lambda_i}.$$

Здесь φ — коэффициент, определяющий основную зависимость S_u от коэффициентов теплопроводности и диффузии активного центра; ψ — коэффициент, учитывающий гибель активных центров в результате рекомбинации; n — относительная весовая концентрация активного центра при температуре горения T_b ; K_m — константа скорости реакции при температуре $T_m = (T_b + T_i)/2$; W_m — константа скорости рекомбинации; ρ — плотность; D_p — коэффициент диффузии активного центра; C_p — теплоемкость; λ — коэффициент теплопроводности; μ — молекулярный вес. Индексы i, b, m относятся соответственно к состояниям в свежей смеси, сгоревшему газу и состоянию, отвечающему максимальному градиенту температуры в зоне пламени.

Будем рассматривать не абсолютные значения нормальных скоростей, а их отношения, соответствующие двум различным состояниям данной смеси 1 и 2. Тогда из (2) можно получить [6]:

$$\frac{S_{u_2}}{S_{u_1}} = \frac{\varphi_2 \psi_2}{\varphi_1 \psi_1} \left(\frac{n_{b_2}}{n_{b_1}}\right)^{1/2} \frac{T_{i_2}}{T_{i_1}} \left(\frac{T_{b_1} + T_{i_1}}{T_{b_2} + T_{i_2}}\right)^{\frac{3-a}{2}} \times \exp\left\{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{b_1} + T_{i_1}} - \frac{1}{T_{b_2} + T_{i_2}}\right)\right\}. \quad (3)$$

В соотношении (3) предполагается, что $\nu_i = \nu_{i_2}$, $\nu_m = \nu_{m_2}$, $\nu = \nu_m$, $Z_1 = Z_2$.

Изменение температурного показателя. По соотношению (3) для условий опытов (метано-воздушная смесь при $p_i = 1$ атм, $T_{i_1} = 50^\circ \text{C}$, $T_{i_2} = 200^\circ \text{C}$) был вычислен температурный показатель степени $m = \lg(S_{u_2}/S_{u_1})/\lg(T_{i_2}/T_{i_1})$. Результаты расчета по активным цент-

Таблица 2

СН, %	Н			О			ОН			
	$\sqrt{\frac{n_{b_2}}{n_{b_1}}}$	φ_2/φ_1	m	$\sqrt{\frac{n_{b_2}}{n_{b_1}}}$	φ_2/φ_1	m	$\sqrt{\frac{n_{b_2}}{n_{b_1}}}$	φ_2/φ_1	m	$m_{\text{экс}}$
6,0	2,261	1,096	4,20	1,789	0,883	2,74	1,410	0,795	1,77	2,90
7,0	1,844	1,103	3,52	1,547	0,921	2,38	1,275	0,852	1,60	2,51
8,0	1,613	1,108	3,07	1,406	0,945	2,03	1,220	0,890	1,53	2,32
9,5	1,252	1,117	2,27	1,244	0,971	1,69	1,133	0,926	1,34	1,98

рам Н, О и ОН приведены в табл. 2. В этих и дальнейших расчетах показатель a принят равным 1,9, коэффициенты переноса, необходимые для расчета φ взяты по [7], энергии активации реакций активных центров с молекулой метана $E_H = 13$ ккал/моль, $E_{ОН} = 8,5$ ккал/моль,

$E_0=8,0$ ккал/моль. Дополнительно в расчетах предполагалось, что $\psi_1 = \psi_2$. Концентрация активных центров рассчитывалась методом последовательных приближений при слабой диссоциации [8] по температурам пламени, предварительно определенным, как указывалось, методом [5].

Как видно из табл. 2, по всем трем активным центрам изменение показателя m соответствует опытной зависимости: с обеднением смеси (по отношению к стехиометрии) температурный показатель растет. При этом наблюдается количественное согласие с опытными данными, особенно, по атому О. Существующее расхождение можно объяснить приближенным характером (2), а также раздельным расчетом показателя по каждому активному центру.

Как отмечает Л. А. Ловачев [6], влияние начального подогрева должно выражаться через изменение T_b и соответственно n_b . Действительно, как показывает расчет, изменение m определяется в основном выражением

$\sqrt{n_{b_2}/n_{b_1}}$. При обеднении смеси, в результате увеличивающегося прироста температуры пламени при подогреве $\sqrt{n_{b_2}/n_{b_1}}$ и соответственно m растут (табл. 2). При приближении к стехиометрии наблюдается обратная картина: в результате того, что при повышении температуры пламени большая доля энергии подогрева идет на диссоциацию продуктов сгорания, эффективность подогрева уменьшается, приводя к падению $\sqrt{n_{b_2}/n_{b_1}}$ и m . Этот вывод иллюстрирует данные расчета θ в интервале $50^\circ \text{C} \leq T_i \leq 200^\circ \text{C}$ (табл. 3), где величина $\theta = \Delta T_b / \Delta T_i$ характеризует эффективность подогрева свежей смеси. Если при подогреве смеси с 6% метана на 1 градус температура пламени увеличивается на 0,77 градуса, то в смеси с 9,5% метана она увеличивается только на 0,52 градуса. При обогащении смеси величина θ растет в соответствии с наблюдаемым на опыте ростом показателя m .

Таблица 3

CH ₄ , %	θ при	
	$p=1$ атм	$p=8$ атм
6,0	0,77	0,76
7,0	0,71	0,73
8,0	0,65	0,71
9,5	0,52	0,57
10,0	0,58	0,63
11,0	0,62	0,68
12,0	0,64	0,70
13,0	0,66	0,69
14,0	0,68	0,69

Таблица 4

Показатель	Давление, атм					
	1	8	70	1	23	70
	8 % CH ₄			9,5 % CH ₄		
m_H	3,07	3,30	3,31	2,28	2,55	—
m_O	2,03	2,23	2,24	1,70	2,09	—
m_{OH}	1,53	1,71	1,73	1,39	1,57	—
$m_{экс}$	2,32	1,95	3,01	1,98	2,05	2,31
θ	0,65	0,71	0,72	0,52	0,59	0,61

Характер изменения m , обусловленный влиянием T_i на h_b , позволяет объяснить повышение показателя m с ростом давления. В табл. 4 приведены результаты расчета m и θ при различных давлениях, откуда видно, что с повышением давления в результате уменьшения степени диссоциации θ и m несколько увеличиваются. Это качественно согла-

суется с наблюдаемым на опыте повышением m при $p_i = 8-70$ атм. Здесь можно отметить и некоторое несоответствие с расчетом. Наибольший рост m , согласно расчета, получается при $p_i = 1-8$ атм, а при $p_i > 8$ атм рост замедляется, тогда как на опыте влияние T_i заметно только при $p_i > 8$ атм. Это несоответствие можно объяснить недостаточной точностью экспериментальных данных при сравнительно слабом изменении m . На это указывает выпадающее из общей зависимости экспериментальное значение m при 8 атм (см. табл. 1, 4).

Изменение барического показателя. Возрастание температурного показателя m с давлением должно приводить к увеличению барического показателя n при повышении температуры. С целью выяснения этого эффекта по соотношению (3) был выполнен расчет показателя $n = \lg(S_{u_2}/S_{u_1}) / \lg(p_2/p_1)$ в диапазонах 1—8 и 8—70 атм для смеси 8% метана с воздухом. Предполагалось, что ϕ и ψ — константы (табл. 5). Расчет показал, что, как и раньше, основной переменной величиной, определяющей показатель n , является $\sqrt{n_{b_2}/n_{b_1}}$. Из таблицы видно, что в соответствии с изменением m происходит некоторое повышение n , особенно в диапазоне 1—8 атм. С другой стороны, на опыте заметное повышение n наблюдается в диапазоне 8—70 атм. Выше уже указывалось на это несоответствие и его возможную причину.

Сравнение экспериментальной зависимости барического показателя n от состава исходящей смеси при 150°С (для 6÷9,5% метана) с расчетом (табл. 6) показало, что по расчету в соответствии с опытными данными, этот показатель уменьшается при обеднении смеси, а для смеси, близкой к стехиометрической, — уменьшается с ростом давления. Однако в очень бедных смесях (когда T_b практически не изменяется) по расчету показатель не зависит от давления, тогда как на опыте наблюдается наиболее сильное его изменение с давлением. Кроме того, если в диапазоне 1—8 атм при расчете по атому Н получено хорошее количественное согласие значений показателя n , то в диапазоне 8—70 атм экспериментальные показатели значительно ниже расчетных.

Последнее несоответствие покажем на примере стехиометрической метано-воздушной смеси при комнатной температуре. Экстраполяция нормальной скорости по вышеприведенным формулам к комнатной температуре, наши ранние опыты и опыты других авторов, проведенные на порелке [3], дают в диапазоне 8—70 атм барический показатель около —0,5. Расчет по соотношению (3) — значение $n = -0,3$.

Указанное расхождение объясняется, по-видимому, тем, что не учитывается коэффициент ψ , ответственный за квадратичный обрыв цепи. Поскольку $W \sim \rho^3$, $K \sim \rho^2$, то при увеличении давления коэффициент ψ должен убывать, а показатель n — уменьшаться. Это означает, что относительное количество активных центров, принимающих участие в реакции, при повышении давления уменьшается в результате рекомбинации; в связи с этим уменьшается и скорость пламени. Как показал Л. А. Ловачев [6], особенно сильное уменьшение n имеет место при низких T_b , т. е. там, где наблюдается явное расхождение расчета с опытом — в бедных смесях и при низких T_i . Отсутствие данных по константам K и W не позволяет ввести поправку, которая, возможно, сняла бы отмеченное несоответствие. Строгое количественное сопоставление опытных и расчетных данных возможно только при более полном учете всех факторов, определяющих распространение пламени, в частности коэффициентов ϕ , ψ , коэффициента, определяющего линейный обрыв цепи, а также фактора совместного участия активных центров Н, О и ОН.

ВЫВОДЫ

1. Определены нормальные скорости пламени метано-воздушных смесей с содержанием метана 6—13% при давлениях 1—70 атм и температурах 50—200°С.

2. Показано, что барический показатель степени n является функцией состава смеси, температуры и давления. С ростом давления при $p_i=1-8$ атм показатель уменьшается, при $p_i=8-70$ атм показатель практически постоянен. С изменением состава смеси показатель n уменьшается при обеднении и обогащении смеси. Максимальное значение он имеет в смесях, близких по составу к стехиометрическим. С изменением начальной температуры n при $p_i=1-8$ атм практически не изменяется, а при $p_i=8-70$ атм слабо растет с повышением температуры. В очень богатых смесях наблюдается нерегулярное изменение этого показателя.

3. Показано, что температурный показатель m является функцией состава и давления. С изменением состава смеси он увеличивается при обеднении и обогащении смеси. Минимальный показатель ≈ 2 наблюдается в смесях, близких по составу к стехиометрическим. С ростом давления m растет.

4. По цепочечно-тепловой теории распространения пламени Л. В. Ловачева выполнены расчеты барического и температурного показателей n и m . Расчеты показали качественное, а в некоторых случаях и количественное согласие с теорией. Положения теории о роли теплового и диффузионного потоков в распространении пламени и, особенно, роли диффузии активных центров в зону реакции позволили объяснить опытные зависимости.

Поступила в редакцию
5/III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Розловский. ЖФХ, 1956, 30, 4.
2. J. T. Agnew and L. V. Graiff. Combustion and Flame, 1961, 5, 3.
3. В. С. Бабкин, Л. С. Козаченко, И. Л. Кузнецов. ПМТФ, 1964, 3.
4. В. С. Бабкин, А. В. Вьюн, Л. С. Козаченко. ФГВ, 1966, 2.
5. H. C. Hottel, G. C. Williams, C. N. Satterfield. Thermodynamic charts for combustion processes. N.-Y.—London, 1956.
6. Л. А. Ловачев. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 10; 1960, 2; 1960, 3; 1960, 4.
7. В. Клингман, Р. Броко и Р. Пиз. 4-й Симпозиум (Международный) по вопросам горения и детонационных волн. М., Оборонгиз, 1958.
8. А. М. Гурвич и Ю. Х. Шаулов. Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения. М., Изд. МГУ, 1955.