

быть использовано преобразование А. А. Дородницына, позволяющее свести систему уравнений пограничного слоя сжимаемого газа к виду уравнений для несжимаемой жидкости. В этом случае расчет длины факела полностью совпадает с изложенным (в переменных  $\xi, \eta$ ). Что касается турбулентного факела, то здесь, так же как и в теории газовых струй, необходимо привлекать те или иные полуэмпирические методы расчета. Наиболее простые результаты могут быть получены на основе схемы  $\rho u^2$ , позволяющей в переменных  $U = \sqrt{\rho} \cdot u, V = \sqrt{\rho} \cdot v$  и т.д. свести задачу к аналогичной для несжимаемой жидкости и метода эквивалентной задаче теории теплопроводности [7].

Поступила в редакцию  
13/XI 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, XIX, 10.
2. В. Гауссори, Д. Унддел, Г. Хоттел. Сб. «Вопросы горения». Т. I, ИЛ, 1953.
3. Л. А. Вулис, Ш. А. Ершин, Л. П. Ярин. Основы теории газового факела. «Энергия», 1968.
4. Г. Н. Абрамович. Теория турбулентных струй. Физматгиз, 1960.
5. Ш. А. Ершин, Л. П. Ярин. Сб. «Прикладная теплофизика». Т. I, Изд. АН КазССР, 1964.
6. Браун, Пауэлл. Сб. «Вопросы горения». Металлургиздат, 1963.
7. Л. А. Вулис, В. П. Кашкаров. Теория струй вязкой жидкости. М., «Наука», 1965.
8. А. С. Гиневский. Сб. «Промышленная аэродинамика». Оборонгиз, 1959.
9. Л. А. Вулис, Ю. И. Михасенко, В. А. Хитриков. МЖГ, 1966, 6.

УДК 536.46+541.126

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ЛАМИНАРНОГО ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ

А. Д. Кокурин, Л. Г. Родыгина  
(Ленинград)

Многочисленные исследования процесса горения позволили вскрыть и понять многие стороны этого сложного многостадийного физико-химического процесса. Однако дальнейшее более глубокое проникновение в сущность процессов горения особенно различных углеводородных топлив немислимо без детального знания механизма этих высокотемпературных химических превращений в условиях пламени.

В данной работе впервые представлены исследования и некоторые обобщения химических превращений органических соединений различного агрегатного состояния в условиях ламинарного диффузионного пламени.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как известно, изучение процесса горения в диффузионном пламени проводилось многими исследователями. При этом измерение температуры в пламени и отбор продуктов пиролиза из него проводились с помощью пробоотборников, охлаждаемых водой, что приводило к значительному нарушению теплового и гидродинамического режима факела.

С целью устранения этих погрешностей отбор газа из внутренней части факела и измерение температуры в точках отбора газа проводились кварцевым пробоотборником и термопарой, вводимыми в основание факела вдоль оси горелки. Продукты пиролиза из верхней горячей

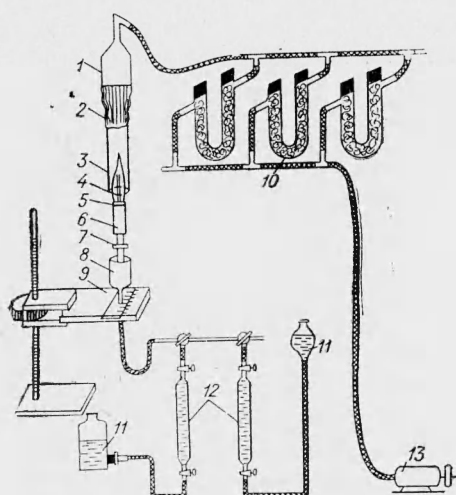


Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования диффузионного ламинарного пламени твердых органических соединений.

1 — холодильник с рубашкой; 2 — соединительный шланг; 3 — кварцевая трубка; 4 — кварцевый газоотборник; 5 — шашка сжигаемого вещества; 6 — горелка; 7 — подъемный винт; 8 — гидрозатвор; 9 — подъемный столик; 10 — сажелавливатели со стекловолокном; 11 — уравнительные склянки; 13 — насос.

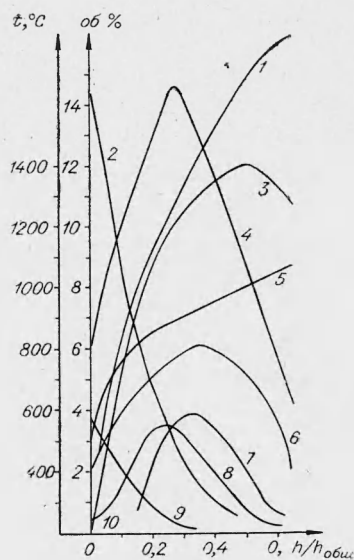


Рис. 2. Состав газа, отобранного по оси на различных высотах пламени городского газа, и температура в точках отбора газа.

1 — 0,2 N<sub>2</sub>; 2 — 0,2 CH<sub>4</sub>; 3 — t, °C;  
4 — H<sub>2</sub>; 5 — CO<sub>2</sub>; 6 — CO; 7 — C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>;  
8 — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 9 — C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 10 — C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>.

зоны попадали в нижнюю, более холодную, где происходило их охлаждение — закалка. При скорости отбора газа 0,1 мл/сек колебания пламени не наблюдалось. Изменение скорости отбора газа в несколько раз не приводило к заметному изменению состава газа, что указывало на хорошую закалку продуктов реакции. Отбор газа проводился через 5 мм по высоте факела. Высота факела для веществ различного агрегатного состояния составляла 75—80 мм при диаметре горелок 13—16 мм.

Твердые вещества сжигались в виде шашек с отверстием в центре для введения пробоотборника. Шашки укреплялись в трубке со стержнем для перемещения, конец трубки помещался в гидрозатвор. Анализ газа проводился химическим и хроматографическим методами. Для определения O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO использовался хроматограф ХЛ-3 с колонкой  $d=4$  мм и длиной 2 м, наполненной цеолитом 5А. В качестве газоносителя использовался гелий. Углеводородные компоненты газа и водород

определялись на хроматографе ХТ-2МУ с колонкой  $d=4$  мм и длиной 4 м, заполненной силикогелем. Газ-носитель — воздух. Температура измерялась с помощью термопары.

На рис. 1. показана установка для отбора газа из факела жидкого и твердого топлива, при горении которых выделялось большое количество сажи.

Из рис. 2 видно, что внутри диффузионного ламинарного факела городского газа происходят изменения в его составе. Снижается содержание предельных углеводородов (пропана, этана, метана), повышается содержание водорода, этилена, а также появляется ацетилен. Содержание водорода и ацетилена достигает максимума примерно на одной и той же высоте факела, а затем снижается при почти полном превращении метана. Одновременно во внутрь факела диффундируют  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и, по-видимому,  $H_2O$  из зоны реакции.

Основное количество  $CO$  и  $CO_2$  поступает в зону топлива в нижней части пламени, где температура факела невысока. После этого увеличение  $CO_2$  менее значительно, а содержание  $CO$  резко понижается. Эти изменения связаны со структурой факела. Температура у основания по оси факела около  $200^\circ C$ , а у основания факела в зоне реакции должна быть максимальной. Поэтому происходит быстрый прогрев в узкой зоне топлива, непосредственно прилегающей к зоне реакции, в которой превращение исходных и промежуточных продуктов идет с большой скоростью без заметного образования побочных высокомолекулярных продуктов. Поэтому в этой части факела многие исследователи обнаружили радикалы  $OH$ ,  $C_2$ ,  $CH$ . Последние два радикала и атомы водорода поступают как в зону реакции, так и особенно в зону топлива, где участвуют в развитии цепного процесса пиролиза исходных соединений. Одновременно в зону топлива поступает значительное количество продуктов горения, в силу чего пиролиз исходного топлива идет в более широкой зоне с образованием побочных высокомолекулярных жидких и твердых продуктов, образующих светящуюся зону. В этой части факела в зону реакции поступают в основном атомы и молекулы водорода и твердые частицы (кокс и сажа) как конечные продукты пиролиза, а также  $CO$  и  $H_2$  как продукты взаимодействия твердых частиц с  $H_2O$  и  $CO_2$ .

На рис. 3 приведен состав газа, отобранного по оси на различных высотах факела при сжигании толуола. В составе газа наряду с метаном обнаружено значительное количество водорода, а при более высоких температурах появляется ацетилен. Из зоны реакции внутрь факела диффундируют  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $CO$ . Состав газа и высокое содержание водорода в нем указывают на то, что происходит значительная конденсация ароматических ядер с образованием высокомолекулярных полициклических углеводородов и твердых продуктов (кокса и сажи), выделяющихся в больших количествах из пламени. Таким образом, состав продуктов пиролиза отражает строение и свойства исходного соединения.

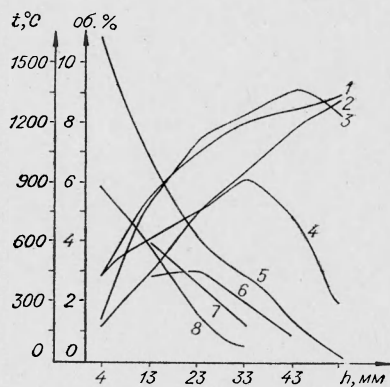


Рис. 3. Состав газа, отобранного по оси на различных высотах пламени толуола, и температура в точках отбора газа.

1 —  $CO_2$ ; 2 —  $N_2 \cdot 10^{-1}$ ; 3 —  $t, ^\circ C$ ; 4 —  $CO$ ; 5 —  $0,2 H_2$ ; 6 —  $C_2H_2$ ; 7 —  $C_2H_4$ ; 8 —  $0,2 CH_4$ .

Пиролиз уротропина показал влияние состава, строения и свойства исходного вещества на продукты пиролиза (рис. 4). Уротропин имеет шесть метиленовых групп, связанных через атом азота. В составе газа, отобранного у основания факела, содержатся предельные ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) и непредельные ( $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) углеводороды, водород и азот, а на поверхности шашки отлагается твердый продукт.

Начальный пиролиз уротропина происходит при сравнительно низкой температуре с образованием небольшого количества газообразных термически стойких углеводородов, значительного количества водорода и твердых отложений на шашке.

Изменение в составе газа по высоте факела происходит так же, как и при пиролизе городского газа.

Однако небольшое количество углеводородных газов и высокое содержание водорода в продуктах пиролиза при более значительной диффузии продуктов горения внутрь факела обеспечили более высокую температуру в зоне пиролиза. Это привело к большой скорости прогресса углеводородов, исключаяющей заметное образование высокомолекулярных жидких продуктов и кокса, а следовательно, зоны свечения углерода. Вследствие небольшого количества углеводородных компонентов в газе факел уротропина не выделяет заметного количества сажи. Наличие  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в верхней части факела (см. рис. 4) при отсутствии углеводородных компонентов в газе указывает на образование их при взаимодействии  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с углеродом сажи.

На рис. 5 показано отношение атомов водорода к атомам углерода в исходных веществах и в продуктах пиролиза. Здесь наиболее ярко прослеживается влияние состава, строения и свойства исследуемых соединений на выход и состав продуктов пиролиза. Наиболее высокое отношение  $\text{H}/\text{C}$  достигается в исходном газе и в газообразных продуктах пиролиза городского газа, которое до половины высоты факела мало изменяется. Это объясняется тем, что исходные продукты являются термически более стойкими. Дальнейшее повышение  $\text{H}/\text{C}$  объясняется почти полным превращением углеводородов.

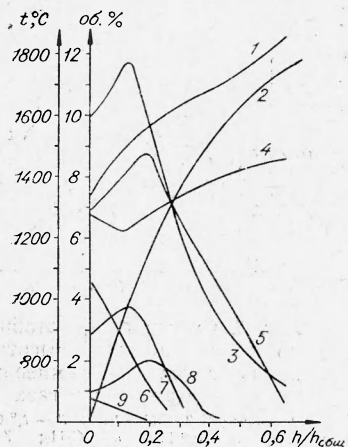


Рис. 4. Состав газа, отобранного по оси на различных высотах пламени уротропина, и температура в точках отбора газа. 1 —  $\text{CO}_2$ ; 2 —  $t, ^\circ\text{C}$ ; 3 —  $\text{H}_2$ ; 4 —  $\text{N}_2 \cdot 10^{-1}$ ; 5 —  $\text{CO}$ ; 6 —  $\text{CH}_4$ ; 7 —  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 8 —  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; 9 —  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

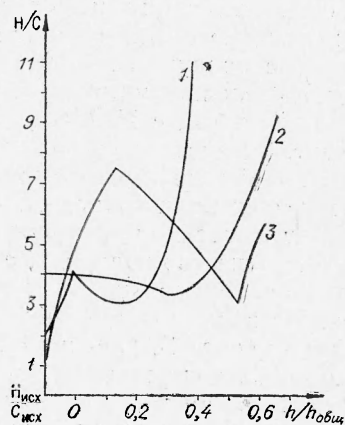


Рис. 5. Отношение атомов водорода к атомам углерода  $\text{H}/\text{C}$  в исходных продуктах и в газах пиролиза, отобранных по оси на различных высотах пламени.

1 — уротропин; 2 — городской газ; 3 — толуол.

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

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

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию  
10/VIII 1968

УДК 536.46

## О СУММАРНОЙ КИНЕТИКЕ ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГОРЮЧИХ

В. Л. Зимонт, Ю. М. Трушин  
(Москва)

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