

Рис. 3. Зависимости от темпа нагрева максимальной удельной скорости тепловыделения q_{\max} (1) и соответствующих ей T_{\max} (2) и η_{\max} (3).

Опыты показали, что увеличение скорости нагрева до 150 К/с приводит к росту максимальной скорости тепловыделения и температуры, при которой этот максимум достигается. Зависимость $\eta_{\max}(\omega)$ при $\omega = 10 \div 150$ К/с представляет собой слабо убывающую функцию в интервале $\eta = 0,55 \div 0,40$ (рис. 3). С повышением скорости нагрева большая скорость разложения достигается при более высокой температуре и ей соответствует меньшая глубина превращения.

Начальная скорость тепловыделения ($\eta = 0,2$) реакции разложения нитроцеллюлозы в вакууме при $T = 250 \div 300^\circ\text{C}$ характеризуется энергией активации $E = 44$ ккал/моль и предэкспоненциальным множителем $Qk_0 = 9,4 \cdot 10^{19}$ ккал/(г·с). Хорошее соответствие рассчитанного теплового эффекта реакции ($Q \approx 170$ ккал/г), температурной зависимости теплоемкости нитроцеллюлозы в области температур 20—200°C ($c_p(T) = 0,32 + 1,3 \cdot 10^{-3} (T - 293)$ ккал/(г·К)) и кинетических констант реакции E и Qk_0 с данными работ [2, 6, 10] позволяет рекомендовать этот метод для исследований кинетики реакций в конденсированных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Григорьев.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
2. В. В. Александров, С. С. Хлевной. ПМТФ, 1970, 4, 158.
3. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевной. ПМТФ, 1969, 5, 149.
4. В. В. Александров, Н. С. Буфетов, Т. В. Пастухова и др. ФГВ, 1973, 9, 1, 75.
5. Б. К. Лаптенков, А. Э. Аверсон, Ю. М. Григорьев.— В кн.: Физика горения и методы ее исследования. Чебоксары, 1983.
6. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевной. ФГВ, 1970, 6, 1, 103.
7. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1, 4.
8. Г. О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1965.
9. В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов. НТПГВ, 1965, 1, 2, 62.
10. В. Н. Вилюнов. Теория зажигания конденсированных систем. Новосибирск: Наука, 1984.

Поступила в редакцию 18/VII 1984,
после доработки — 11/V 1986

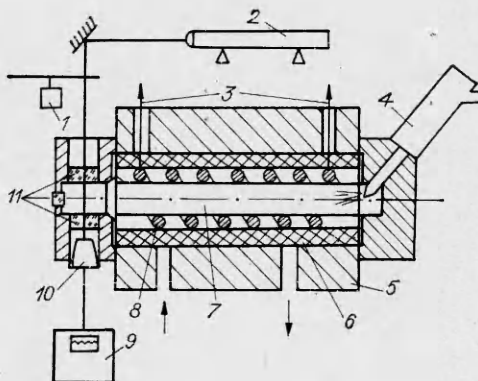
ВЛИЯНИЕ АНТИДЫМНЫХ БАРИЕВЫХ ПРИСАДОК НА ОБРАЗОВАНИЕ И СГОРАНИЕ САЖИ

С. К. Орджоникидзе, Н. Г. Федотов, М. Г. Шейнин

(Москва)

Для снижения дымности отработавших газов дизелей применяются антидымные присадки к топливу; наиболее эффективны металлсодержащие, в частности, барийорганические: ИХП-702, ИХП-706, Парадайн-12, Любризол, ССА, СЛД и др. Анализ имеющихся данных [1, 2] о действии присадок показывает, что до сих пор остаются неясны вопросы о диапазоне температур, в котором присадки эффективны; какое именно соединение бария обуславливает снижение дымности; существует ли барий или его соединения на стадии дожигания в дизельном двигателе в газовой фазе или он сконцентрирован в сажевых частицах. Ответы на эти вопросы позволили бы выделить тот канал окисления сажи, скорость реакции в котором увеличивается под действием бария или его

Рис. 1. Устройство бомбы для моделирования и изучения превращений сажи. 1 — электромотор с диском-модулятором; 2 — лазер He—Ne типа ЛГ-38; 3 — тоководы печи в изоляционных пробках; 4 — форсунка; 5 — корпус бомбы постоянного объема; 6 — асбестовая теплоизоляция; 7 — рабочая полость бомбы; 8 — стальная спираль печи; 9 — запоминающий осциллограф С8-13; 10 — фотодиод; 11 — кварцевые окна.



соединений; указать, наконец, реакцию, объясняющую действие барийорганических присадок. В этой связи значительный интерес могли бы представить прямые опыты по определению барийсодержащих продуктов в зоне горения топлива, а также кинетические исследования окисления сажи в присутствии присадок. Такие исследования и явились целью данной работы.

Опыты проведены в бомбе постоянного объема (рис. 1), присоединенной к пневмосистеме, которая обеспечивает точную дозировку газов до давления 3 МПа, а также отбор газовых проб для анализа. Бомба оснащена тремя кварцевыми окнами для оптического зондирования ее рабочей полости, выполненной в виде кварцевой трубки с внутренним диаметром 10, длиной 150 мм. Газ в рабочей полости нагревали с помощью печи до температуры 500—1100 К. Температура газа в торце кварцевой трубки не превышала 450 К даже при максимальной температуре в центре печи. Система впрыска топлива содержала серийно производимую дизельную форсунку и ручной насос, причем в рабочую полость бомбы, примерно вдоль ее оси, направлена топливная струя из одного соплового отверстия, а остальные заглушены. Форсунка отрегулирована так, что впрыск топлива происходил при подъеме давления в топливной системе до 17,5 МПа.

Изменение прозрачности газовой среды в большей части опытов фиксировали по поглощению луча He—Ne-лазера с длиной волны $\lambda = 0,63$ мкм, направленного перпендикулярно оси рабочей полости через два противоположных окна. Интенсивность луча измеряли фотодиодом ФД-2. Так как на фотодиод попадает и свет от пламени при сгорании топлива, то для выделения сигнала поглощения луч лазера прерывали с частотой 1 кГц вращающимся диском с прорезями. Сигнал с фотодиода, пропорциональный сумме интенсивности свечения пламени в объеме $\sim 0,5$ см³, просматриваемом через окна (диаметр открытой их части 5 мм), и модулированного излучения лазера, прошедшего сквозь тот же объем, регистрировали на экране запоминающего осциллографа С8-13. Одновременно с прозрачностью и свечением среды регистрировали ее разогрев термопарой медь—константан. Спай термопары разместили в оптически зондируемой части бомбы, так что лазерный луч проходил вблизи него. Съемку спектров свечения пламен производили спектрографом низкой дисперсии ИСП-51.

Исследование спектров свечения пламен в бомбе показало, что оно обусловлено образованием в зоне горения раскаленных сажевых частиц и не зависит от наличия присадки в топливе. В ходе этих опытов варьировали концентрацию кислорода в газовой среде перед впрыском в интервале 20—50%, что приводило к изменению температуры пламени $T_{пл}$, определяемой по спектральному распределению интенсивности свечения «двухцветным» методом, от 1500 до 3000 К. Необходимо особо подчеркнуть, что ни при какой величине $T_{пл}$ в этих опытах не удалось зафиксировать линии атомов Ва или полосы его соединений, хотя практически на всех спектрах виден дуплет Na с $\lambda = 0,5890 \div 0,5896$ мкм, присутствующего в топливе в качестве примеси. Таков же спектр пламени фитильной горелки даже в том случае, когда фитиль пропитан

смесью топлива с барийорганической присадкой ИХП-706 до 50% по объему.

Однако при использовании октана вместо дизельного топлива и горелки, где в зону горения подается струя паров топлива, перемешанных с воздухом, имеет место совершенно иной спектр. Кроме полос C_2 и CN , наблюдаемых в случае чистого октана, при использовании барийорганической присадки в пламени горелки четко фиксируются линии органической присадки в пламени горелки четко фиксируются линии атомов Ва и полосы, отмечаемые при горении пиротехнических составов, содержащих соли Ва [3]. Эти полосы принадлежат соединениям бария ВаО и ВаОН.

Отсутствие указанных полос и линий в спектрах коптящих пламен позволяет сделать вывод, что в зоне горения нет свободных атомов Ва и молекул его окисленных форм. Естественно предположить, что металлический барий и его окислы в таких пламенах содержатся в частицах аэрозоля.

Как показали опыты, схема изменения прозрачности среды после впрыска в исследованных условиях такова: сразу после впрыска уменьшается прозрачность, часто до нуля. Этот процесс идет с ускорением, которое тем резче выражено, чем выше температура газа в опыте. При $T_0 \leq 700$ К этот процесс может длиться несколько десятых долей секунды, что значительно больше времени впрыска (несколько миллисекунд) и времени релаксации движений в газе, вызванных впрыском (до 0,1 с). Это позволяет исследовать влияние на кинетику прозрачности среды давления воздуха в бомбе, а при использовании модельных смесей — порционного давления кислорода и инертных добавок.

При выполнении условий самовоспламенения после периода задержки следует вспышка со сплошным спектром свечения, типичным для сажистых пламен. Измерения яркостной температуры этого свечения показали, что по мере увеличения доли кислорода в смеси от 20 до 50% она растет от 1500 до 3000 К. Во время вспышки прозрачность резко убывает, а по ее окончании улучшается, причем в отдельных опытах значительно, но затем по мере остывания среды постепенно вновь снижается. Характерное время улучшения прозрачности после вспышки составляет 0,1—0,5 с. В дальнейшем прозрачность падает, как правило, медленно: 0,2—1 с и более.

Характерный ход изменения прозрачности в различных условиях опыта иллюстрируется рис. 2. Так, на рис. 2, а приведена осциллограмма при использовании азотно-кислородных смесей с содержанием кислорода 30% и общим давлением 1,8 МПа при наличии и без антидымной присадки ИХП-706 в топливе. Как видно, действие присадки в этих условиях проявляется в практически полном восстановлении прозрачности среды после сгорания. Снижение давления смеси до 1,4 МПа приводит к переходу через предел самовоспламенения. Действие антидымной присадки наблюдается и в этом случае (см. рис. 2, б, г), однако оно выражено заметно слабее. Полного восстановления прозрачности при наличии присадки фиксировать не удается.

При использовании воздуха образование сажи усиливается, что проявляется в относительном увеличении свечения во вспышках при одновременном снижении яркостной температуры. Зафиксировать изменение прозрачности после вспышки в этих условиях не удастся из-за низкой прозрачности среды во время и после сгорания. Действие присадки проявляется в таких опытах в увеличении продолжительности видимого сгорания в бомбе (см. рис. 2, д, е). При наличии присадки в топливе виден ряд перекрывающихся вспышек во времени. Фотографии спектров свечения вспышек показали, что средняя яркостная температура при наличии и без присадки практически одинакова. На рис. 2, ж проиллюстрирован предельный переход от множественных вспышек (см. рис. 2, е) к обычной одиночной (см. рис. 2, д) при понижении давления в бомбе перед впрыском, когда возникают две вспыш-

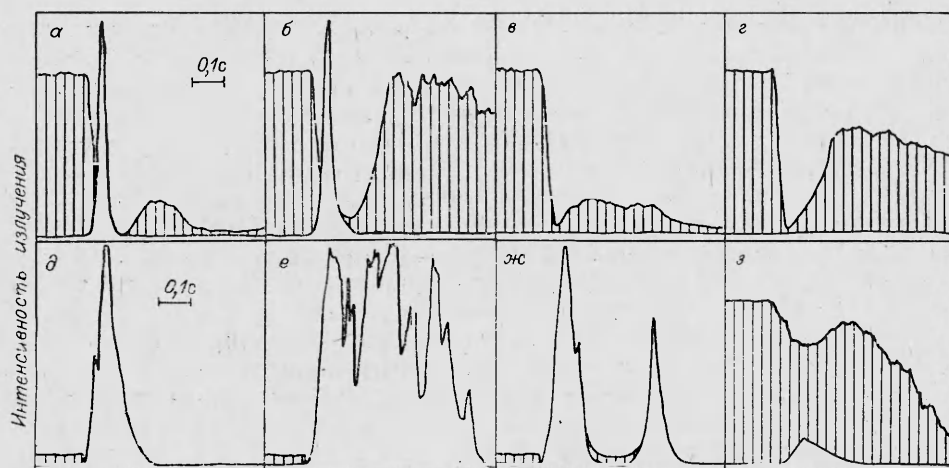


Рис. 2. Изменение свечения и прозрачности при сгорании в бомбе.
 а) топливо без присадки, $p=1,8$ МПа, 30% O_2 ; б) топливо с ИХП-706, $p=1,8$ МПа, 30% O_2 ;
 в) топливо без присадки, $p=1,4$ МПа, 30% O_2 ; г) топливо с ИХП-706, $p=1,4$ МПа, 30% O_2 ;
 д) топливо без присадки, $p=1,8$ МПа, воздух; е) топливо с ИХП-706, $p=1,8$ МПа, воздух;
 ж) топливо с ИХП-706, $p=1,6$ МПа, воздух; з) $p=1,8$ МПа, 10% O_2 , независимо от наличия присадки.

ки, разделенные четко фиксируемой паузой. Важно отметить практически полную прозрачность среды между вспышками в этом опыте. При дальнейшем снижении давления вспышки при наличии и в отсутствие присадки неотличимы, как и при повышении температуры, когда вспышки во всех случаях носят множественный характер. На рис. 2, е приведен пример осциллограмм, записанных при использовании азотно-кислородных смесей с содержанием кислорода 10%. Здесь вспышки слабые, сфотографировать спектр их свечения не удается. Изменение прозрачности полностью соответствует приведенной выше схеме. В этих условиях не удастся обнаружить действия антидымной присадки на прозрачность среды ни во время, ни после вспышки.

Для объяснения приведенных экспериментальных фактов важно отметить, что падение прозрачности до самовоспламенения, особенно отчетливо проявляющееся в опытах с длительным периодом задержки, отмечалось ранее в работах по пиролизу жидких углеводородных горючих в нагретых трубках [3], конструктивно аналогичных рабочей полости бомбы в данной работе. Оно, вероятно, обусловлено образованием тех же веществ, что приводит к полной непрозрачности зоны конуса диффузионных коптящих пламен, непосредственно прилегающей к зоне ярко светящейся сажи со стороны горючего, и объясняется, как принято считать, накоплением тяжелых углеводородных молекул [4].

Характеризуя действие антидымной присадки ИХП-706, необходимо отметить, что наблюдать ее влияние на изменение прозрачности среды до самовоспламенения не удалось. При наличии самовоспламенения присутствие присадки эффективно улучшает прозрачность среды после вспышки лишь при достаточно высокой температуре сажи (ср. рис. 2, б и з) и способствует увеличению глубины выгорания исходного горючего за счет роста времени видимого горения (ср. рис. 2, д и е). Интересен предельный характер перехода от вспышек, показанных на рис. 2, д, к множественным вспышкам (см. рис. 2, е), причем достижение этого предела заметно обеспечивается наличием антидымной присадки в топливе, что можно объяснить более высокой температурой по окончании вспышки за счет интенсификации окисления сажи. Этот вывод подтверждается относительно медленным снижением температуры после вспышек топлива с присадкой. Обнаружение при наличии присадки вблизи предела самовоспламенения узкой промежуточной области, когда наблюдаются две отдельные вспышки (причем среда после первой из них про-

зрачна, а после второй полностью непрозрачна), позволяет сделать вывод, что вторая вспышка нечувствительна к присадке. Если принять во внимание, что во второй вспышке могут сгорать только пары топлива (в отличие от первой, когда в исследуемой зоне могут присутствовать и капли топлива), то из указанного факта следует, что присадка ИХП-706 способна уменьшить выход сажи только при диффузионном сгорании капель топлива и неэффективна при сгорании испарившегося топлива, что соответствует отмеченному выше отсутствию бария в газовой фазе коптящих пламен. По-видимому, присадка сгорает вместе с каплями, в которых она содержится. Наличие капель и является одной из причин значительных выбросов сажи в дизелях.

Ослабление эффективности присадки при отсутствии самовоспламенения (см. рис. 2, в, г) и полная ее неэффективность при использовании обедненной кислородом газовой смеси (см. рис. 2, з) могут быть связаны с тем, что в этих случаях в среде развивается незначительная температура, ее воздействие на капли топлива недостаточно для появления сажевых частиц, окисление которых может быть ускорено с помощью присадки.

Проведенное исследование позволяет сделать следующий практический важный вывод: барийорганические присадки ускоряют окисление и выгорание сажи, образующейся при диффузионном горении капель топлива, и не влияют на окисление сажи при сгорании предварительно испарившегося топлива. Поэтому следует ожидать максимальной эффективности при их применении в форсированных дизелях, работающих на топливах с повышенным содержанием высококипящих фракций, на режимах с небольшим углом опережения впрыска, когда к моменту воспламенения испаряется лишь незначительная доля топлива. С помощью присадок может быть эффективно уменьшено дымление дизелей, отличающихся недостаточной легкостью распыла топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. З. Махов. Труды МАДИ, № 92. М., 1975.
2. C. D. Turley e. a. Air Poll. Contr. Assoc., 1973, 23, 9, 783.
3. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. М.: ИЛ, 1959, 382.
4. В. S. Haynes, N. G. Wagner. Progr. in Energy and Comb. Sc., 1981, 7, 4, 229.

*Поступила в редакцию 12/VII 1985,
после доработки — 1/IX 1986*

О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ТЕПЛОГО ВЗРЫВА В РАСПРЕДЕЛЕННЫХ СИСТЕМАХ С ЦЕПНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

*В. Т. Гонтковская, И. С. Гордополова, А. Н. Перегудов
(Черноголовка)*

Классическая теория теплового взрыва дает возможность оценить основные характеристики явления самовоспламенения (например, положение предела) для простых реакций нулевого, первого и второго порядков и автокаталитических реакций. В работах [1, 2] такие оценки получены для класса разветвленных цепных реакций в предположении отсутствия градиентов температуры и концентраций в реакционном объеме.

В данной работе изучается влияние тепло- и массообмена на критические условия теплового взрыва в системах с цепными реакциями.

Постановка задачи. Рассматривается обобщенная кинетическая модель, предложенная в [3]:

$$a_3 + a_4 \xrightarrow{h_1} a_1 + a_2 + a_5,$$