

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТИ НА ЦЕПНЫЕ РАЗВЕТВЛЕННЫЕ РЕАКЦИИ В УСЛОВИЯХ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ

В. В. Замаскиков, В. А. Бунев

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, bunev@kinetics.nsc.ru

Экспериментально показано, что в режиме низкой скорости распространения пламени при фильтрации горючей газовой смеси в узких трубках имеются бедный и богатый концентрационные пределы. Значения пределов зависят от внутреннего диаметра трубки. С помощью воздействия ингибитора на концентрационные пределы распространения волны горения в трубке в режиме низкой скорости было показано, что в волне фильтрационного горения протекают цепные разветвленные реакции и, следовательно, концентрации активных центров превышают равновесные значения. В режиме низкой скорости поверхность узкой кварцевой трубки незначительно снижает роль активных центров в распространении волны горения.

Ключевые слова: фильтрационное горение газов, цепные реакции, ингибирование, пределы распространения пламени, режим низкой скорости.

ВВЕДЕНИЕ

Пористая среда, в которой происходит горение газов в режиме низкой скорости (НС), имеет развитую поверхность [1], которая может сильно воздействовать на скорость реакции как за счет каталитических гетерогенных реакций, так и за счет рекомбинации радикалов и атомов на поверхности. Активная роль поверхности твердых тел в процессе окисления и горения известна еще со времен Х. Дэви (1817 г.), который обнаружил эффект высокотемпературного разогрева платиновой проволоки в метановой смеси. Поэтому влияние поверхности пористой среды на цепные разветвленные реакции в условиях фильтрационного горения газов в пористой среде с развитой поверхностью не очевидно.

В работах [2–10] показано, что в ламинарных пламенах в широком диапазоне начальных параметров большую роль играют сверхравновесные активные радикалы и атомы. Это связано с тем, что в распространении волны горения кроме теплофизических факторов определяющую роль играют цепные разветвленные реакции. Основным критерием наличия цепных разветвленных реакций авторы этих работ считали эффективное изменение скорости распространения пламени или концентрационного предела при добавлении малых количеств третьего компонента. Согласно этому критерию теплофизические факторы не могут существенно изменять скорость или предел распространения. Существенно изменить

скорость волны или концентрационный предел [3] можно за счет эффективного уменьшения сверхравновесных концентраций активных радикалов и атомов, образующихся в результате цепных разветвленных реакций. Наиболее наглядно ингибирование проявляется для смесей водород — воздух. Активными ингибиторами для этой системы являются метан и пропан [2, 3]. Характерная особенность ингибирования состоит в наличии нелинейной зависимости предела распространения пламени от количества ингибитора [10]. Эта нелинейность связана с насыщающим свойством действия добавки, т. е. чисто химическое воздействие ингибитора на процесс обладает определенным пределом, называемым глубиной ингибирования [10].

Целью данной работы было выяснение наличия или отсутствия цепных разветвленных реакций при горении водородовоздушных смесей в режиме НС на модельной системе (узкая трубка, [11–13]). Критерием наличия цепных разветвленных реакций в режиме НС служили сильная зависимость концентрационного предела распространения волны горения от малых добавок третьего компонента и наличие нелинейного участка зависимости концентрационного предела распространения пламени от концентрации ингибитора.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Горючая смесь готовилась в смесителе с конвективным способом перемешивания по парциальным давлениям. Точность измерения

объемных концентраций основных компонентов 0,1 %, малых количеств ингибитора — 0,01 %. После полного перемешивания компонентов смесь подавалась в кварцевые горизонтальные трубки с внутренним диаметром 5,1; 3,6; 3,2; 2,7 мм и внешним диаметром соответственно 7,2; 5,9; 5,4; 4,9 мм. Толщина стенок всех трубок практически одинакова и составляет 1,1 мм. Такие трубки эквивалентны по удельной поверхности пористым средам, образованным свободной засыпкой сферическими шариками диаметром 5,6; 4; 3,5; 3 мм и являются «узкими», поскольку их внутренний диаметр близок к критическому. Расход горючего газа измерялся с помощью масляного расходомера, а регулировался с помощью натекателя. Эксперименты по определению концентрационных пределов распространения пламени в режиме НС проводились следующим образом. При определенном расходе горючего газа на срезе трубки устанавливался факел. Затем посредством прогрева стенки с помощью спиртовки факел вводился внутрь трубки. Далее спиртовка удалялась, и проводилось визуальное наблюдение за поведением пламени. Если режим НС невозможен, то пламя гасло. Такие операции выполнялись при всех расходах горючей смеси, при которых мог бы существовать режим НС для данной концентрации топлива. Далее состав смеси изменялся так, чтобы она становилась более активной, и опыты повторялись до тех пор, пока не реализовывался режим НС. Систематическая ошибка измерения расхода горючего газа, связанная с ошибкой получения градуировочной кривой расхода, составляла ± 15 %, случайная погрешность измерения расхода газа ± 3 %. Эксперименты проводили при температуре 20 °С и давлении 0,1 МПа. Концентрационные пределы распространения пламени в трубке в режиме высокой скорости распространения пламени определялись методом проскока. Готовая смесь подавалась по трубке и зажигалась на ее торце. Пламя либо проскакивало внутрь трубки, либо нет. Затем расход понижался, и смесь вновь поджигалась. В конце концов расход газа уменьшался до нулевого значения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [13] было показано, что для узкой трубки существуют пределы режима НС по расходу газовой смеси с определенной концентрацией пропана. Режим НС отсутствует при

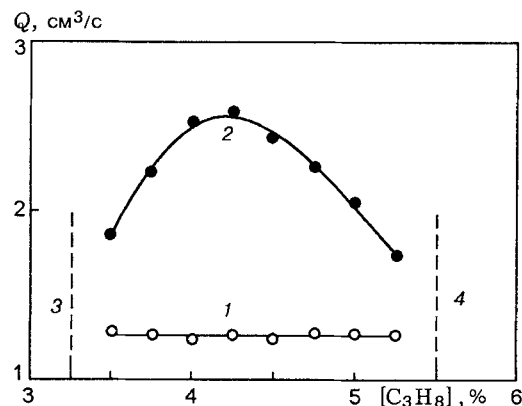


Рис. 1. Зависимость низкоскоростного (1) и высокоскоростного (2) пределов распространения пламени в режиме НС по расходу газа для смеси пропан — воздух:

3, 4 — концентрационные пределы в режиме НС; внутренний диаметр трубки 2,7 мм и внешний — 4,9 мм

низких расходах газа (нижний предел по расходу) и при высоких (верхний предел по расходу), и имеется область расходов, в которой режим НС реализуется. В данной работе для трубки с внутренним диаметром 2,7 мм (эквивалентной по удельной поверхности пористой среде со свободной засыпкой сферическими шариками диаметром 3 мм) показано, что при обеднении или обогащении смесей пропан — воздух пропаном область существования режима НС по расходу сокращается. При определенных концентрациях пропана она исчезает (рис. 1), т. е. существуют бедные и богатые концентрационные пределы распространения пламени в режиме НС. При концентрациях пропана ниже и выше этих предельных значений режим НС невозможен при любых расходах газа. В кварцевой трубке с внешним диаметром 4,9 мм и внутренним 2,7 мм режим НС не существует для смесей с содержанием пропана менее 3,25 % и более 5,5 % при любых скоростях потока горючей смеси. Внутренний диаметр этой трубки меньше критического для смесей пропан — воздух. В трубке с внутренним диаметром 5,1 мм концентрационные пределы режима НС равны 2,5 % для бедных смесей пропана с воздухом и 6,7 % — для богатых. То есть при увеличении внутреннего диаметра трубки происходит расширение области распространения волны горения в режиме НС.

На рис. 2 показаны зависимости бедного и богатого концентрационных пределов рас-

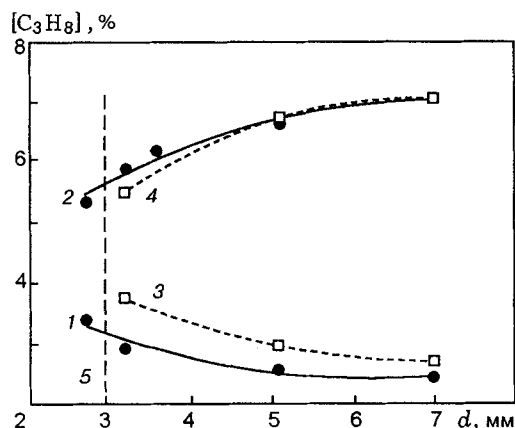


Рис. 2. Зависимость бедного (1) и богатого (2) концентрационных пределов распространения пламени в режиме НС от внутреннего диаметра трубки для смесей пропан — воздух: 3, 4 — концентрационные пределы распространения в трубке в режиме проскока, 5 — критический диаметр

пространения пламени в режиме НС от внутреннего диаметра трубки. С увеличением диаметра концентрационная область существования режима НС расширяется для бедных и для богатых смесей. Для сравнения на этом же рисунке приведены пределы распространения пламени в тех же трубках, определенные методом проскока пламени. Видно, что в режиме НС область существования пламени шире. Это связано с тем, что здесь большую роль играет перенос тепла из продуктов в зону подогрева за счет теплопроводности по твердому каркасу. С увеличением внутреннего диаметра трубки различие в значениях пределов уменьшается. Богатые пределы в режиме НС и в режиме проскока становятся равными при диаметрах трубки больше 4,5 мм. Бедные же пределы отличаются и при больших значениях диаметра. Следует отметить, что для богатых смесей водород — воздух это различие сохраняется и оно достаточно существенное. Это видно на рис. 3. Богатый предел в режиме проскока равен 65,7 % H_2 , а в режиме низкой скорости — 78,7 %, т. е. даже выше предела для ламинарных пламен в свободном пространстве (74 % [14]).

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по пределам фильтрационного горения в режиме НС (1) для смесей водород — воздух с добавками пропана (трубка диаметром 5,1 мм). Видно, что при малых добавках

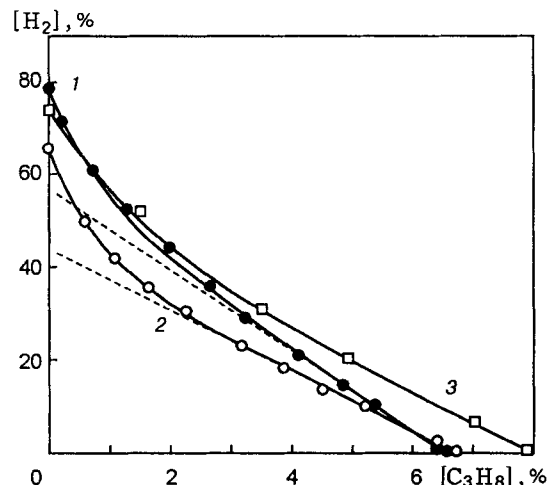


Рис. 3. Зависимость предела распространения пламени в смесях водород — воздух от концентрации пропана:

1 — режим НС, диаметр трубки 5,1 мм, 2 — режим проскока пламени в трубку диаметром 5,1 мм, 3 — режим ламинарных пламен [14]

пропана предел сильно изменяется. С увеличением концентрации добавки ее влияние уменьшается и предел начинает линейно зависеть от концентрации. В условиях фильтрационного горения в режиме НС, так же как и в случае ламинарных пламен, проявляется свойство насыщающего действия ингибитора на сверхравновесные концентрации активных атомов и радикалов. Кривая 2 представляет зависимость предела распространения пламени в режиме проскока пламени внутрь трубки. Кривая 3 соответствует ламинарным пламенам в свободном пространстве [14]. Для всех представленных на рис. 3 режимов распространения зависимость предела от концентрации пропана можно описать трехпараметрическим уравнением

$$\pi(D) = \pi_0[1 + \alpha D - \Delta(1 - \exp(-D/D_0))].$$

Здесь π — предел распространения пламени в режиме НС, проскока или в свободном пространстве, π_0 — предел при концентрации пропана, равной нулю, α — производная $(1/\pi_0)(d\pi/dD)$ на линейном участке зависимости $\pi(D)$, Δ — глубина ингибирования, D — концентрация пропана, D_0 — значение концентрации, характеризующее насыщающее свойство ингибитора. Линейная часть зависимости предела от концентрации добавки связана с проявлением теплофизических свойств ингибиторов, нелинейная часть — с вмеша-

тельством в химические процессы, протекающие в волне горения, путем взаимодействия со сверхравновесными активными атомами и радикалами [10]. Теплофизическое воздействие пропорционально концентрации добавленного вещества, химическое обладает свойством насыщения. Чисто химическое воздействие пропана на пределы определяется параметрами Δ и D_0 , теплофизическое воздействие — параметром α . Штриховые линии на рис. 3 представляют собой только линейную часть зависимости, и их пересечения с осью ординат определяют значения параметра Δ . Теплофизический параметр α для режима НС равен 0,109 1/%, для режима проскока — 0,099 1/%. Глубина ингибирования для режима НС равна 0,28, для режима проскока — 0,33 и отражает степень влияния сверхравновесных активных центров на скорость волны горения в том или ином режиме. Для ламинарных пламен в смесях водород — пропан — воздух глубина ингибирования равна 0,28 [10]. Отсюда следует, что в режиме НС вклад цепных разветвленных реакций в распространение волны горения такой же, как в ламинарных пламенах в свободном пространстве, когда поверхность экспериментального устройства не влияет на распространение пламени. Соответственно, можно сделать вывод о том, что поверхность кварцевой трубки с внутренним диаметром 5,1 мм в режиме НС не оказывает существенного влияния на подавление или инициирование активных центров в волне горения. Поверхность из других материалов, в принципе, может обладать другими свойствами, и предложенный метод определения глубины ингибирования в режиме НС позволит определять степень участия стенки трубки (или поверхности пористой среды) в подавлении или инициировании активных центров. В режиме проскока область распространения пламени со стороны богатых смесей существенно уже (рис. 3, линия 2). Для смесей более близких к стехиометрическим роль активных центров может быть больше. В этом случае глубина ингибирования также должна быть больше. Однако здесь необходимо отметить, что поверхность трубки в режиме проскока и в режиме НС имеет существенно различающуюся температуру. В режиме проскока поверхность трубки холодная, она имеет температуру окружающей среды. Свойства холодной и горячей поверхности с точки зрения образования или подавления активных центров в газо-

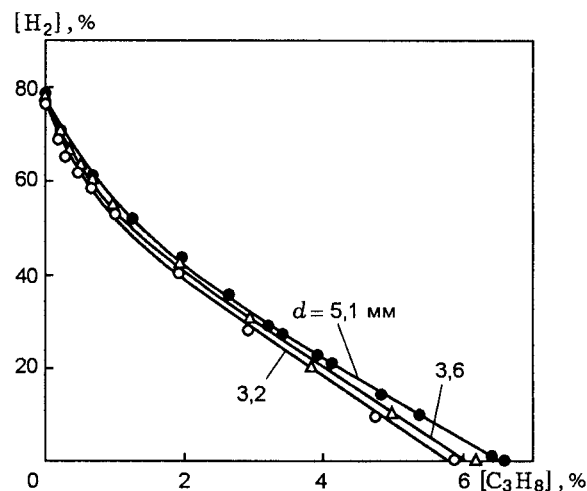


Рис. 4. Зависимость богатого концентрационного предела распространения пламени в режиме НС в смесях водород — воздух от концентрации пропана

вой фазе могут оказаться разными. И это необходимо учитывать, поскольку каталитические свойства материала зависят от температуры.

С уменьшением внутреннего диаметра трубки увеличивается удельная площадь поверхности. Если поверхность оказывает какое-то влияние на процесс, то это влияние должно быть заметнее для более узких трубок. На рис. 4 приведены зависимости богатого предела распространения пламени в смесях водород — воздух в режиме НС для трубок с внутренним диаметром $d = 5,1$; 3,6 и 3,2 мм. Для более узких трубок сохраняется характер зависимости предела от концентрации добавки пропана. Соответственно, сохраняются признаки ингибирования. Глубина ингибирования для более узких трубок меньше и равна 0,23. Это говорит о том, что уменьшение внутреннего диаметра трубки приводит к уменьшению роли цепных разветвленных реакций в процессе распространения волны горения в режиме НС, к сокращению уровня сверхравновесных концентраций активных атомов и радикалов.

На рис. 5 представлены зависимости расчетной адиабатической температуры пламени на пределах от концентрации пропана в смесях водород — пропан — воздух. Расчеты проводились по методу [15]. Эти зависимости можно описать такими же уравнениями, как и пределы. Для них можно также ввести параметры, аналогичные Δ , D_0 и α . Следует отметить, что

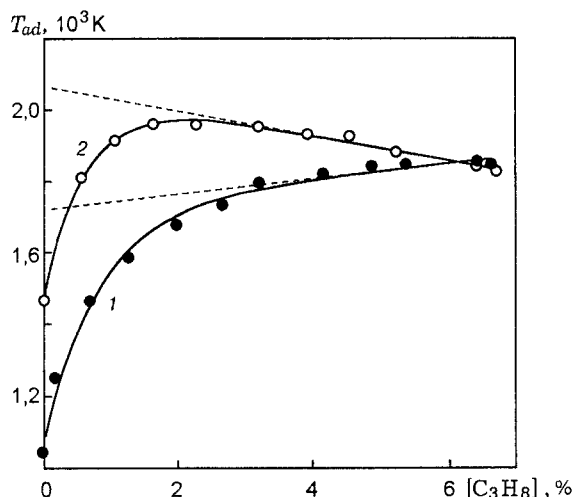


Рис. 5. Зависимость расчетной адиабатической равновесной температуры пламени на пределе от концентрации пропана:

1 — режим НС, 2 — режим проскока пламени в трубку; внутренний диаметр трубки 5,1 мм

добавление ингибитора приводит, с одной стороны, к уменьшению сверхравновесных активных атомов и радикалов и, с другой стороны, к повышению адиабатической температуры пламени на пределе. В режиме НС максимальное повышение составляет ≈ 700 К. Сплошные линии на рис. 3 и 5 — это рассчитанные по трехпараметрическому уравнению зависимости предела и предельной температуры от концентрации пропана.

Если ввести понятие «верхний предел распространения заингибированного пламени» для смеси водород — воздух (этот предел получается экстраполяцией прямолинейного участка зависимости π от концентрации добавки до нулевой добавки), то для этого «заингибированного» предела и верхнего предела пропана выполняется правило Ле-Шателье [5, 6]. Это значит, что при перемешивании таких предельных смесей в произвольном соотношении получится также предельная смесь.

Следует отметить, что пределы в режиме проскока определяются общими теплотериями из фронта пламени в стенки трубки. Для трубки радиусом r согласно тепловой теории [16, с. 102] возможность проскока пламени определяется условием

$$\frac{4eNu}{r^2} = \frac{u_n^2}{\alpha^2} \frac{RT_{ad}}{E} \frac{T_{ad}}{T_{ad} - T_0},$$

где Nu — число Нуссельта, u_n — адиабатичес-

кая нормальная скорость, T_{ad} — адиабатическая температура пламени, E — энергия активации, T_0 — начальная температура, α — коэффициент температуропроводности, R — универсальная газовая постоянная, e — основание натурального логарифма. В левую часть равенства перенесены все величины, которые слабо зависят от состава смеси и от температуры пламени. Величины $\frac{T_{ad}}{T_{ad} - T_0}$ и α не так сильно зависят от адиабатической температуры, как нормальная скорость $u_n \sim \exp\left(-\frac{E}{2RT_{ad}}\right)$. Отсюда следует, что на пределе должно выполняться условие $\frac{E}{RT_{ad}} \approx \text{const}$. То есть на пределе

и нормальная скорость u_n , и толщина фронта пламени α/u_n меняются слабо. Добавление ингибитора приводит к уменьшению сверхравновесных активных атомов и радикалов, что, в свою очередь, приводит к увеличению энергии активации E . Поэтому увеличение энергии активации должно вызывать повышение адиабатической температуры пламени на пределе, что и наблюдается на рис. 5 (кривая 2).

Понятно, что гибель радикалов на стенке трубки, если она имеет место, происходит только в области, непосредственно прилегающей к стенке. Гибель радикалов на стенке может привести к уменьшению размера пламени, сужению области существования пламени по сравнению со случаем, когда радикалы на стенке не гибнут. Однако в центральной части трубки должна наблюдаться хотя и пониженная, но сверхравновесная концентрация радикалов и активных атомов и добавка ингибитора должна вызывать качественно тот же эффект, что и в случае проскока, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 3 и 5, кривая 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для узкой кварцевой трубки экспериментально показано, что в режиме НС имеются бедный и богатый концентрационные пределы распространения пламени. При постоянной толщине стенки значение предела зависит от внутреннего диаметра трубки.

С помощью воздействия ингибитора на концентрационные пределы распространения волны горения в трубке в режиме НС было показано, что характер изменения пределов свидетельствует о наличии в волне горения цепных разветвленных реакций. Как и в случае

ламинарных пламен, наблюдается достаточно сильное изменение предела в режиме НС при небольших концентрациях ингибитора и ингибитор обладает эффектом насыщающего действия, когда дальнейшее увеличение концентрации добавки приводит к линейной зависимости предела от ее количества. Соответственно, во фронте пламени в режиме НС имеются сверхравновесные активные радикалы и атомы. В кварцевой трубке с достаточно большим внутренним диаметром глубина ингибирования для режима НС равна глубине ингибирования ламинарных пламен в свободном пространстве. Это говорит о том, что поверхность этой кварцевой трубки практически не участвует в подавлении или инициировании активных центров в волне горения смесей водород — пропан — воздух. Уменьшение внутреннего диаметра кварцевой трубки приводит к уменьшению глубины ингибирования. Это соответствует уменьшению роли цепных разветвленных реакций в процессе горения в режиме НС. В пористой среде с более развитой удельной поверхностью и в средах из других материалов можно ожидать увеличения степени подавления поверхностью сверхравновесных концентраций активных центров и уменьшения или увеличения роли цепных разветвленных реакций в распространении волны горения в режиме НС. Предложенный метод определения глубины ингибирования пределов распространения волны горения позволяет определить степень участия стенки в этом процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин В. С., Дробышев В. И., Лаевский Ю. М., Потытняков С. И. О механизме распространения волн горения в пористой среде при фильтрации газа // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265, № 5. С. 1157–1161.
2. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Калачев В. И. и др. Различные кинетические режимы горения водорода в области третьего предела воспламенения и роль разветвления цепей // Хим. физика. 1998. Т. 17, № 2. С. 117–126.
3. Денисов Е. Т., Азатян В. В. Ингибирование цепных реакций / Под ред. Ю. Д. Ситнянского. Черногловка, 1997.
4. Бабкин В. С., Вьюн А. В. Ингибирование водородно-воздушных пламен при высоких давлениях // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 8–13.
5. Бунев В. А., Бабкин В. С. О причинах отклонения от правила Ле-Шателье для пределов распространения пламени // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 1. С. 135–138.
6. Бунев В. А., Бабкин В. С. Об отклонениях от правила Ле-Шателье для пределов распространения пламени // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 4. С. 605–607.
7. Бабкин В. С., Вьюн А. В. О механизме распространения ламинарного пламени при высоких давлениях // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 2. С. 241–245.
8. Бабкин В. С., Вьюн А. В. Влияние брома на скорость метано-воздушного пламени при высоких давлениях // Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газовых реакций: Сб. науч. тр. / Под ред. Г. И. Ксандопуло. Алма-Ата, 1971. С. 172–176.
9. Noto T., Babushok V., Hamins A., Tsang W. Inhibition effectiveness of halogenated compounds // Combust. Flame. 1998. V. 112. P. 147–160.
10. Замащиков В. В., Бунев В. А. Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 4. С. 15–24.
11. Замащиков В. В. Горение газа в тонкостенной трубке малого диаметра // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 1. С. 23–25.
12. Замащиков В. В. Экспериментальное исследование закономерностей газового горения в узких трубках // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 1. С. 42–47.
13. Замащиков В. В. Особенности горения пропано- и водородовоздушных смесей в узкой трубке // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 6. С. 14–21.
14. Wierzbka I., Karim G. A., Cheng H., Hanna M. The flammability of rich mixtures of hydrogen and ethylene in air // J. of the Inst. of Energy. March, 1987. P. 3–7.
15. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics. Sandia National Laboratories SAND89-8009B, UC-706, 1989.
16. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др. М.: Наука, 1980.

Поступила в редакцию 21/I 2002 г.,
в окончательном варианте — 10/XI 2002 г.