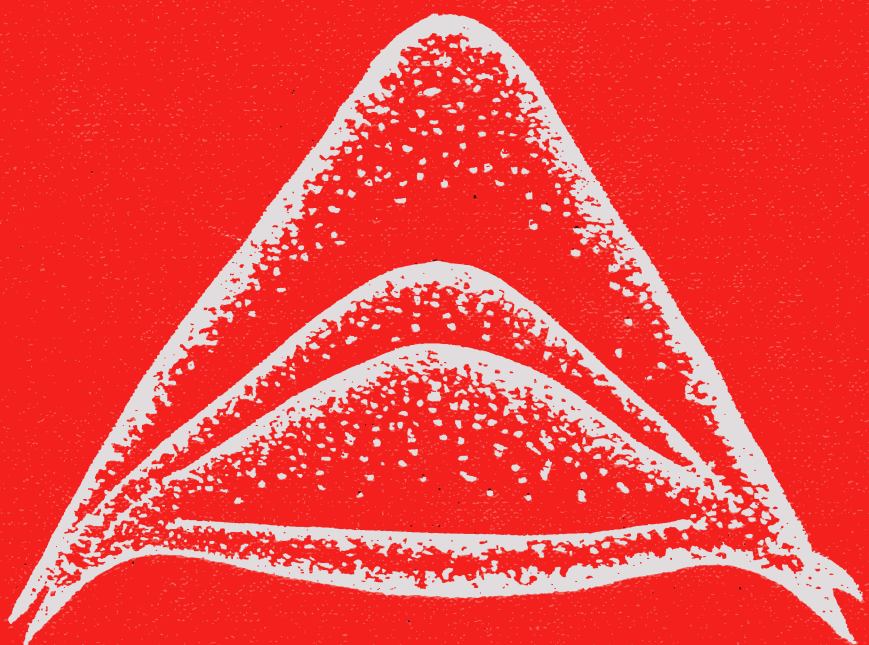


Р. М. ФРИСТРОМ, А. А. ВЕСТЕНБЕРГ



СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ

FLAME STRUCTURE

***R. M. Fristrom
A. A. Westenberg***

***McGraw-Hill
Book Company***

СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ

Р. М. Фристром,

А. А. Вестенберг



Издательство „Металлургия“

Москва 1969

УДК 669.1

Структура пламени. Ф р и с т р о м Р. М., В е с т е н б е р г А. А.
Перев. с англ. Изд-во «Металлургия», 1969, 364, с.

Рассмотрены основные физические и химические процессы, определяющие структуру пламени, и дано математическое описание одномерного ламинарного пламени, используемое при анализе экспериментальных данных. Подробно рассмотрены методы измерения параметров, оказывающих существенное влияние на структуру пламени, а также даны примеры физической и химической интерпретации экспериментально получаемых данных по структуре пламени. В книге приведен обширный справочный материал по кинетике и механизму реакций, протекающих в пламенах.

Книга может быть полезна для научных и инженерно-технических работников различных областей науки и техники, специализирующихся по вопросам горения, химической кинетики, химической физики, а также может быть использована студентами, изучающими дисциплины, связанные с теорией горения.

Илл. 114. Табл. 35. Библ. 416 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Вопросы химии и физики реагирующих систем, частный случай которых представляют собой пламена, методы измерения параметров, существенных для данного процесса, а также возможность математического описания данного явления и способы интерпретации получаемых экспериментальных данных представляют большой интерес для широкого круга исследователей различных областей науки и техники. Поэтому книга Р. М. Фристрома и А. А. Вестенберга несомненно вызовет интерес у читателя. Авторы взяли на себя нелегкий труд по обзору и обобщению результатов весьма многочисленных исследований пламен, сообщения о которых опубликованы к тому же главным образом в виде статей в различных журналах.

Несомненным достоинством книги является стремление авторов связать математическое описание процессов, протекающих в простейших пламенах, с результатами большого числа экспериментальных исследований.

С этой точки зрения представляется удачным раздельное рассмотрение основных физических и химических процессов, протекающих в пламенах, и использование полученных теоретических соотношений для анализа экспериментальных данных по структуре пламен. Приводимые авторами принципы обработки экспериментальных данных проиллюстрированы конкретными примерами.

Значительное место в книге отведено методам изучения пламен, включая измерение профилей аэродинамических параметров, температуры, концентрации

устойчивых и неустойчивых соединений и определение характеристик переноса. Особый интерес представляет сравнительная оценка описываемых методов с точки зрения получаемой при измерении погрешности и возможной области их применения при исследовании пламен.

В процессе перевода и редактирования рукописи переводчик и редактор стремились в максимально возможной мере сохранить стиль авторов.

Ю. П. Филимонов
Б. С. Мاستрюков

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Предисловия к большинству научных книг представляют собой попытку авторов оправдать пополнение уже переполненных библиотек мира и содержат благодарности различным лицам, сделавшим тем или иным образом вклад в заверченный труд. Это предисловие не исключение.

Эта книга была написана потому, что данный предмет интересует нас и, казалось, имеется достаточное количество исследований по проблеме структуры пламени для обоснованного обобщения и критической компиляции. Некоторые группы исследователей (в особенности химики, занимающиеся изучением кинетики реакций) склонялись к мнению о необходимости исключить пламена из рассмотрения, так как явления, происходящие в пламенах, казались им безнадежно запутанными для возможности плодотворного исследования в любом фундаментальном направлении. Мы полагаем, что достижения последних 10—15 лет опровергают пессимизм такой позиции, однако это требует документального обоснования. Эта задача представляется нам особенно актуальной, поскольку публикации, посвященные исследованиям структуры пламени, рассеяны по различным журналам. Имеющиеся сейчас результаты могут быть интересны не только с точки зрения химической кинетики, но также и с точки зрения высокотемпературной спектроскопии, характеристик переноса, термодинамики и проблем химического тепловыделения в движущемся потоке газа. Основная цель, которую преследовали авторы при написании книги, — представить материал в таком виде, чтобы был ясен путь дальнейшего исследования пламени.

Значительная часть книги представляет собой материалы исследований авторов и их коллег по лаборатории прикладной физики (ЛПФ) университета Дж. Гопкинса. Изучение пламени в ЛПФ было начато в 1951 г. по инициативе доктора В. Г. Авери. Авторы

благодарят его за конструктивные предложения и горячую поддержку в последовавшие годы.

В планировании разделов книги принимал участие доктор В. Г. Берл, и только большая загруженность помешала ему стать нашим соавтором. На различных этапах в исследованиях структуры пламени активное участие принимали сотрудники ЛПФ: П. Брейзахер, Н. де Хааз, С. Н. Фоунер, Е. Л. Гейхарт, Р. А. Хадсон, Л. Мончик, Дж. Т. О'Донован, Х. Л. Олсен, Р. Прескотт, С. Д. Рейзин, В. Е. Вильсон. Успешному завершению большей части лабораторных исследований авторы обязаны умелым рукам К. Грунфельдера. Обработка результатов и математическое программирование выполнено С. Февиним. Глубокой благодарности заслуживает Анна Оливер за помощь в подготовке и напечатании этой рукописи, а также наши жены, оказавшие нам моральную поддержку. Один из нас, Р. М. Фристром, пользовался помощью Уильяма С. Песона, позволившего проводить исследование структуры пламени и работать над книгой на факультете инженерной химии университета Дж. Гопкинса. Поэтому представляется необходимым поблагодарить У. С. Песона и его коллег за их стимулирующее гостеприимство. Приятно также принести благодарность директору лаборатории прикладной физики, доктору Р. Е. Гибсону за его постоянный интерес к нашей работе и сердечную поддержку при написании этой книги.

Мы не можем чувствовать удовлетворения без специального упоминания о чувстве признательности, которое мы (как и все исследователи структуры пламени) испытываем по отношению к другой книге и ее авторам — это «Молекулярная теория газов и жидкостей» Дж. О. Гиршфельдера, К. Ф. Картисса и Р. Б. Берда. Всеобъемлющие исследования по теории пламени и молекулярных процессов, охваченные в этой совершенно необходимой и сейчас классической работе, служили нам как бы путеводителем и оказали влияние на последующие исследования структуры пламени, что и будет видно из настоящей книги.

Мы будем удивлены, если эта книга окажется свободной от ошибок. Внимательный читатель сердечно приглашается предупредить такое удивление там, где вкрались неточности. Только время разрешит различие мнений.

*Р. М. Фристром
А. А. Вестенберг*

СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ СИМВОЛОВ

- a — площадь поперечного сечения трубки тока;
- A — отношение площадей трубки тока; предэкспоненциальный (частотный) множитель в константе скорости Аррениуса; параметр в экспоненциальном отталкивающем потенциале;
- C — теплоемкость при постоянном давлении;
- d — параметр в потенциале Сюзерленда; диаметр;
- D — коэффициент ординарной бинарной диффузии;
- D^T — коэффициент бинарной термодиффузии;
- E — энергия активации; термодинамическая внутренняя энергия;
- f — массовая доля химического соединения;
- G — массовая доля потока;
- H — энтальпия 1 моля;
- k — газовая постоянная Больцмана; удельная константа скорости реакции;
- K — общая молярная скорость реакции в единице объема; константа равновесия, определяемая через парциальное давление «продуктов», записанных в числителе;
- L — толщина зоны пламени; длина; общее число химических элементов в смеси;
- \dot{m} — массовая скорость потока;
- m — массовая скорость потока через единицу площади; масса молекулы;
- m_s — общая массовая скорость потока в сферическом пламени;
- M — молекулярная масса;
- n — число молекул в единице объема;
- N — число молей в единице объема;
- p — парциальное давление;
- P — статическое давление;
- P_s — стерический множитель;
- q — поток энергии;
- Q — скорость выделения тепла в единице объема (отрицательное число); объемная скорость потока;
- r — радиус; внутримолекулярное расстояние;
- R — молярная газовая постоянная;
- s — общее число химических соединений в смеси;
- t — время;
- T — статическая температура;
- v — средняя массовая скорость;
- v_0 — скорость пламени;
- V — объем; скорость диффузии;
- w — масса химического соединения в единице объема;

- W — работа;
 X — мольная доля;
 x, y, z — координаты;
 Z — число соударений;
 α — параметр в экспоненциальном отталкивающем и модифицированном бакинговском потенциалах;
 δ — параметр в потенциале Сюзерленда;
 ε — степень черноты; параметр в леннард—джонсовском и модифицированном бакинговском потенциалах;
 η — коэффициент внутреннего трения;
 γ — отношение теплоемкостей;
 λ — коэффициент теплопроводности;
 μ — показатель преломления;
 ν — число атомов элемента в молекуле;
 ω — угловая частота;
 Ω — интеграл соударения;
 \varnothing — внутримолекулярная потенциальная функция;
 ρ — плотность; параметр в экспоненциальном отталкивающем потенциале;
 σ — диаметр соударения; постоянная Стефана-Больцмана;
 θ — угол

Нижние индексы

- i, j — соединения в смеси;
 e — химический элемент;
 f — образование из элементов;
 m — смесь;
 0 — исходная точка (обычно холодная граница);
 ∞ — горячая граница;
 p — постоянное давление (обычно опускается);
 r — реакционная поверхность;
 R — радиация;
 s — сферическое пламя; постоянная энтропия;
 $-$ — обратная реакция

Верхние индексы

- $*$ — коэффициент многокомпонентной диффузии;
 \circ — стандартное состояние; моноатомный газ.

Глава первая

НАУКА О ГОРЕНИИ — ЕЕ ИСТОРИЯ, ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ И ЛИТЕРАТУРА

Горение представляется человеку основным источником энергии. С появлением ядерной энергии роль других источников энергии несколько уменьшилась, однако пройдет еще много лет, прежде чем горение потеряет свое ведущее положение.

Размышления о природе огня, несомненно, так же стары, как и мифы каменного века. Они сыграли важную роль в развитии многих религий, а также в рождении химии как науки. Несмотря на это, процесс горения еще не так хорошо изучен, как, например, ядерные процессы и фотосинтез.

Это отставание нельзя объяснить только отсутствием интереса или нежеланием приложить усилия, в основном это связано со сложностью процессов горения. Даже простейшее пламя представляет собой комплекс одновременно идущих реакций, сопровождаемых явлениями тепло- и массообмена. В последнее время каждый из этих процессов получил более детальное развитие [1], а техника проведения измерений на пламени достигла такого уровня, когда многие проблемы горения могут быть решены.

В предлагаемой книге сделана попытка обобщить материал и дать единый метод обработки данных для тех областей горения, которые наиболее изучены.

Это относится прежде всего к микроструктуре одномерного ламинарного предварительно перемешанного пламени, однако рассмотрены также и более сложные пламена.

1. ИСТОРИЯ ГОРЕНИЯ *

Археологи установили, что люди стали пользоваться огнем 600 000 лет назад, а научились получать огонь 30 000 лет назад, в эру палеолита [3]. Огню отводится значительное место в ранних мифах и легендах, как например в греческой легенде о Прометее.

Первые научные мысли относительно пламени были высказаны, очевидно, греческим философом Гераклитом, считавшим, что огонь является основным веществом. Эмпедоклу (500—430 гг.

* Лиц, интересующихся более подробной историей, отсылаем к Боне и Тауенду [2].

до н. э.) принадлежит мысль, что огонь — один из четырех элементов, который вместе с воздухом, водой и землей образует всю вселенную. Эта точка зрения была принята Аристотелем (384—322 гг. до н. э.) и в значительной степени благодаря его большому авторитету всеми последующими философами вплоть до эпохи Ренессанса. К этому времени размышления во многих областях естественной философии стали подкрепляться экспериментами. В отношении горения этот важный шаг, можно сказать, был сделан Френсисом Бэконом (около 1600 г.), который наблюдал строение пламени свечи [2]. Дальнейшие исследования выполнены Бойлем (1627—1697 гг.), Хуке (1635—1703 гг.) и Мэйнау (1641—1679 гг.).

Эти важные наблюдения были временно преданы забвению вследствие развития теории флогистона, разработанной Бечером (1635—1682 гг.) и защищаемой Сталем (1660—1734 гг.). Эта теория представляла собой развитие старой алхимической идеи о пламени как о течении некоторого невесомого вещества. Однако с началом количественных химических исследований ряд элементов и газов был открыт Блэком (1728—1799 гг.), Кавендишем (1731—1810 гг.), Шиле (1741—1786 гг.), Пристли (1733—1804 гг.) и Лавуазье (1734—1794 гг.). Эти открытия привели к опубликованию Лавуазье его классической работы «*Reflexions sur le phlogistique*» (1777 г.), в которой он отрицал существование флогистона. Этой работой были заложены основы современной химии. Ко времени его ужасной смерти на гильотине, во время Французской революции, взгляды, развиваемые им, были почти повсюду приняты.

Многие известные химики работали в области горения в период с 1776 по 1815 г. (Вольт, Бертоле, Берцелиус и Дальтон). Последующие систематические исследования выполнены Томсоном, Румфордом и Дэви, который занимался проблемой горных взрывов для Королевского общества и изобрел безопасную лампу (лампа Дэви) [4]. Фарадей также занимался вопросами горения, результаты исследования были изложены в его знаменитой лекции «Химическая история свечи» [5]. Бунзен, изобретший горелку, используемую в каждой химической лаборатории, первый изучал температуру и скорость пламени, а его калориметр и сейчас служит для определения энтальпии пламени.

В последующий период времени большие успехи были достигнуты в химии, физике и термодинамике, что послужило основой для создания первой современной теории распространения пламени Мелларда и Ле-Шателье [6]. За этой работой последовал термодинамический анализ Чапмэна [7] и Джоджета [8], который впервые установил различие между пламенем и детонацией и выдвинул идею о возможности описания их дифференциальными уравнениями, решением которых является величина, отождествляемая со скоростью распространения.

В период между первой и второй мировыми войнами ряд исследований горения непрерывно увеличивался. Центры исследований возникли в Англии, Франции, Германии, США и СССР. Эти центры обычно сосредоточивались в университетах, исследовательских институтах и правительственных лабораториях. Большинство выполненных в то время работ сейчас имеет только исторический интерес, так как лабораторное оборудование и техника анализа с точки зрения современности были примитивными. Отсутствовали масс-спектрометры, газовые хроматографы, прецизионные электрические и электронные приборы, счетно-решающие машины и высокочистые химикаты, широко используемые сегодня. Следует заметить, однако, что большинство идей современной теории горения было сформулировано в тот период. Они были суммированы в трудах Бонэ и Тауненда в 1927 г. [2], Иоста в 1938 г. [9], Льюиса и Эльбе в 1951 г. [10] и Гейдона и Вольфгарда в 1953 г. [11].

В конце второй мировой войны научные центры США получили широкую поддержку от правительственных учреждений, что обусловлено заинтересованностью военных служб в программах исследований горения. В результате за десятилетие, прошедшее после войны, было опубликовано статей по горению больше, чем за предшествующие сто лет. Естественно, что качество этих работ различное, однако они стимулировали дальнейшие исследования в области горения. В этой книге описана та часть исследования, которая посвящена изучению структуры пламени.

2. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ГОРЕНИЯ

Чтобы разработать терминологию и ответить на вопрос, что такое пламя и как его отличить от других реагирующих систем, будем рассматривать термин «горение» в широком аспекте с тем, чтобы включить в него любые относительно быстро протекающие экзотермические химические реакции в газовой фазе. (Кстати, этим термином нельзя охватить горение твердого углерода, которое, по всей вероятности, будет гетерогенным, так как низкое давление его паров исключает предварительное испарение.) Под «относительно быстрым» подразумеваются реакции, время протекания которых обычно измеряется секундами или (более часто) долями секунд. Заметим, что не сделано оговорок относительно кислорода как одного из необходимых реагентов, хотя большинство реакций горения протекает с его участием.

Определим пламя как реакцию горения, которая может распространяться в пространстве с дозвуковой скоростью. Пламя обычно сопровождается видимым излучением, хотя эта особенность, по определению, не является существенной. Свойство пространственного распространения является очень важным, отличающим пламена от других реакций горения. Рассмотрим стати-

ческую систему, содержащую гомогенную смесь. При инициировании пламенной реакции в какой-либо части объема она распространится по всему объему и после выгорания всей смеси прекращается. Для получения в том же объеме непламенной реакции необходимо восполнить всю систему.

Поскольку в физической системе имеет значение только относительное движение, микроструктура пламени не зависит от того, движется ли пламя относительно наблюдателя, как в случае передвижения горящего пламени вдоль неподвижной трубы, или же остается стационарным, как в случае движения газа через него, например в горелке Бунзена. Это — вопрос выбора координат. Существование движения пламени предполагает, что реакция ограничивается пределами зоны, размеры которой малы по сравнению с размерами аппарата. Эту реакционную зону различные авторы называют фронтом пламени, волной горения или зоной горения. Мы будем использовать первый термин.

Пространственное распространение пламени есть результат тесной взаимосвязи между химической реакцией, процессами массо- и теплопереноса и движением потока. Тепло, активные соединения и радиация могут ускорить химическую реакцию, хотя последняя обычно существенна только для пламен, содержащих твердую фазу. Качественно это можно рассматривать как систему с положительной обратной связью. Если обратная связь превосходит некоторый критический фактор, то система будет самоподдерживающейся. Лимитирующим фактором является скорость конвекции, в результате которой реакция снабжается свежим материалом, поскольку обратная связь обратно пропорциональна ей. Когда величина обратной связи настолько мала, а следовательно, ускорение реакции таково, что объем газа не соответствует условиям, в которых происходит перенос, пламя замедляется, причем до тех пор, пока не установится равновесное устойчивое состояние. Если не будет достигнута скорость, при которой равновесие возможно, то пламя угаснет и систему можно рассматривать как реакцию, возмущаемую переносом. Если ускорение за счет обратной связи превосходит критическое значение, то происходит переход к детонации. Только при достижении точного равновесия в системе пламя будет устойчивым.

Из сказанного очевидно, что для количественного описания пламени необходимы элементы химии, механики газов и молекулярной физики. Процессы химической кинетики, движение газов и тепло- и массоперенос достаточно изучены (по крайней мере принципиально) и имеется возможность с определенными ограничениями сформулировать полную теорию пламени. Эта теория [1] базируется на законах сохранения энергии и потока массы и дифференциальных уравнениях химической кинетики, теплопроводности и молекулярной диффузии. Полученной в итоге громоздкой системой уравнений можно строго описать любую

движущуюся реагирующую систему, в которой термодинамические переменные могут быть определены в разумных пределах, а процессы переноса более высокого порядка и излучение не имеют существенного значения.

Теоретические работы в этой области являются попытками решить такие системы уравнений. Эти работы можно разделить на три категории по значимости тех или иных процессов переноса [12]: тепловые теории Дамкелера, Бартоломе, Еммонса и Бечерта; диффузионные теории Тенфорда и Пизе, Ван-Тиггелена, Гейдона и Вольфгарда, Бартоломе и Мэнсона и ряд составных теорий, включающих ограниченные решения общих уравнений. К последним относятся работы Льюиса и Эльбе, Франк-Каменецкого, Зельдовича, Бойса и Коунера, Пеннера и Кармена. Наиболее точное решение дано Гиршфельдером и Картиссом, которые сформулировали общие уравнения пламени и получили численное решение, используя современную вычислительную технику. Другие теоретические работы основаны на применении подобной техники для решения уравнений пламени [13, 14] и их математическом исследовании [13—16]. Во всех работах использована одномерная схема; показано, что простая одномерная модель может быть реализована в лаборатории (см. гл. V). Мы будем полностью полагаться на эти уравнения.

Для изучения многочисленных пламен их удобно классифицировать. Для классификации используют четыре критерия: а) начальное физическое состояние; б) дисперсию; в) число компонентов; г) аэродинамику движения. Такая классификация дает свыше тридцати различных типов пламен, наиболее важные из которых рассмотрены в гл. II. Мы исключили детонацию, определив пламена как явление дозвукового течения, в то время как холодные пламена и явления, зависящие от времени (такие, как воспламенение), исключены, так как их успешно можно рассматривать как возмущающие гомогенные реакции в движущейся системе.

3. ЛИТЕРАТУРА ПО ГОРЕНИЮ

В связи с тем, что изучение горения представляет интерес для нескольких областей науки, литература по горению сильно рассеяна. Соответствующие работы могут быть найдены в физических, химических, физико-химических, аэродинамических и инженерных журналах. Выходят два журнала, посвященные горению: «Fuel» и «Combustion and Flame». Литература по горению специфична в том смысле, что большая часть материала опубликована в трудах симпозиумов. Симпозиумы по горению проводятся с 1928 г. С 1956 г. раз в два года их проводит «Combustion Institute», а статьи публикуются на следующий год. Коллоквиумы по горению организует и проводит AGARD (исследовательские комитеты НАТО по аэронавтике). Труды этих коллоквиумов

вместе с другими публикациями, представляющими интерес для исследователей горения, издавались этим комитетом.

На тему горения публикуются статьи в «Chemical Abstracts», «Fuel Abstracts» и «Physics Abstracts». Специальные темы кратко излагаются в «Applied Mechanics Review», «Fire Research Abstracts and Reviews» и др. Наиболее свежие и надежные из этих работ, вероятно, освещаются в «Chemical Abstracts».

Интересны для исследователя и многочисленные обзорные статьи. Наиболее значительные из них — это обзоры по горению в «Industrial and Engineering Chemistry», которые публикуются с 1948 г.

Ряд прекрасных обзоров опубликован в «Annual Review of Physical Chemistry», «Combustion and Flame» и др.

В будущем изучение горения несомненно будет базироваться на синтезе строгой теории пламени и усовершенствованных детальных экспериментальных исследований. Последнее особенно важно, так как даже для простейшего пламени ($\text{Br}_2\text{—H}_2$) имеющихся результатов недостаточно для критической проверки теории горения. Поэтому в предлагаемой книге делается упор сначала на экспериментальные методы исследования, а затем на строгий анализ.

Изучение структуры пламени может быть интересным не только для ученых, занимающихся горением, и инженеров, интересующихся конструированием горелочных систем, но также и для физико-химиков, изучающих быстрые высокотемпературные реакции, и физиков, занятых исследованиями экзотических молекул. Эта точка зрения может быть отчасти, конечно, приукрашена авторским пристрастием, но остальная часть книги предлагается в поддержку идеи о полезности и эффективности такого подхода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirschfelder J. O. a. oth. Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1954. (Гиршфельдер Дж., Картисс Ч. и Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, пер. с англ. ИЛ, 1961).
2. Bone W. A., Townsend D. T. A. Flame and Combustion in Gases, Longmans Green and Co., Inc. New York, chap. 2, 1927.
3. Linton R. The Tree of Culture. Alfred A. Knopf, Inc., chap. VII, New York, 1957.
4. Davy H. Collected Works, v. VI, 1840.
5. Faraday M. Chemical History of a Candle, The Viking Press, Inc., New York, 1960.
6. Mallard E., Le Chatelier H. L. Ann. Mines, 1883, № 4, p. 274.
7. Chapman D. L. Phil. Mag., 1899, v. 47, № 5, p. 90.
8. Jouguet E. Compt. Rend., 1913, № 156, p. 872.
9. Jost W. Explosion and Combustion Processes in Gases, McGraw-Hill Book Company, New York, 1946, (Юст В. Взрывы и горение в газах, пер. с нем. ИЛ, 1952).
10. Lewis B., von Elbe G., Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press Inc., New York, 1951. [Льюис Б. и Эльбе Г., Горение, пламя и взрывы в газах, пер. с англ. ИЛ, 1946].

11. A. Gaydon and H. Wolfhard, *Flames*, Chapman and Hall, Ltd, London, 1953.
12. Evans M. W. *Chem. Rev.*, 1952, № 51, p. 363.
13. Klein G. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1957, Ser. A., № 249, p. 389.
14. Schatzki T. F. *Univ. Wisc. Naval. Res. Lab. Rept. CM-853*, 1955.
15. Layser D. *J. Chem. Phys.*, 1954, № 22, p. 222, 223.
16. Rosen J. B. *J. Chem. Phys.*, 1954, № 22, p. 733.
17. Maizell R. *Phys. Today*, 1959, № 12, p. 43.
18. *Searching the Chemical Literature*, American Chemical Society, *Advances in Chemistry*, № 30, 1961.
19. Campbell E. S. and Fristrom R. M. *Chem. Rev.*, 1958, № 58, p. 173.

МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАМЕНИ

Тот факт, что столь древний и сложный вопрос, как горение, может быть разрешен путем накопления значительного количества феноменологического и качественного описательного материала, не является неожиданностью, причем некоторая часть этих сведений имеет сейчас только исторический интерес. Основная часть этой книги содержит количественное рассмотрение микроструктуры пламени, т. е. процессов, протекающих внутри фронта пламени. Однако понятие структуры пламени используется для описания общей геометрической формы, что и рассматривается в настоящей главе. Кроме того, обсуждение затрагивает другие макроскопические свойства пламен и родственных горящих систем. Поскольку при этом охватывается ряд классических исследований горения, изложение будет кратким и главным образом описательным. Там, где это возможно, изложены основные принципы, хотя во многих случаях такой подход ограничен сложностью явления. Приведенная краткая библиография служит лишь отправной точкой для поисков дополнительной информации в этой области.

Несмотря на тщательное разграничение понятий «горение» и «пламя», эти два термина широко используют в одном и том же значении во многих трудах, и мы будем также поступать в этой книге. Большая часть материала книги относится к пламени, под которым подразумевается распространяющаяся горящая система.

1. ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛАМЕН

Пламена обычно характеризуют согласно трем общим характеристикам. Первая из них определяет, были ли реагенты предварительно перемешаны перед входом в зону горения. Если они не были перемешаны, то получаемое пламя называют диффузионным, так как смешение топлива и окислителя достигается путем диффузии. Для иллюстрации понятия «смешение» рассмотрим широко известную бунзеновскую горелку.

Горячий газ, проходя через нижнюю часть горелки, инжектирует через боковые отверстия воздух, и во время движения вверх внутри корпуса горелки оба реагента гомогенно перемешиваются. В итоге получается пламя предварительно перемешанного типа.

Если воздушные окна закрыты, то из горелки выходит только топливо, и для протекания процессов горения оно должно смешаться с окружающим воздухом. Та же горелка дает в этом случае диффузионное пламя.

Другая сторона классификации связана с природой газового потока, проходящего через реакционную зону, т. е. будет ли поток турбулентным или ламинарным. Ламинарное, или слоистое, течение означает, что все процессы смешения и переноса должны носить молекулярный характер. При турбулентном течении это происходит в результате макроскопического вихревого движения. Наложение турбулентности на горение значительно усложняет и так весьма сложный процесс, поэтому, несмотря на значительные усилия, количественное описание большей части таких пламен затруднено.

Наконец, необходимо определить начальное физическое состояние реагентов, которые могут быть твердыми, жидкими или газообразными. Лучшим примером пламени с твердыми частицами служит угольная пыль в воздухе. Горение жидких капель или брызг, а также газа широко известно.

Внутри этих классов пламен — предварительно перемешанного или диффузионного, ламинарного или турбулентного, газа, капли или частицы — могут быть найдены примеры всевозможных сочетаний. Конечно, для различных пламен можно использовать другие характеристики, кроме вышеперечисленных, которые, впрочем, вполне подходят для общей классификации. Классификация пламени в соответствии с этими признаками имеет важное значение, так как тем или иным путем это связано с его структурой.

2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПЛАМЕНИ

В этом разделе рассматриваются некоторые факторы, влияющие на микроструктуру пламени. Их можно разделить на несколько более или менее общих групп. В пункте 3 данной главы обсуждаются некоторые другие важные факторы, влияющие как на микроструктуру, так и на внешний вид пламени.

Начальное агрегатное состояние

В зависимости от того, какого типа горение — предварительно перемешанное или диффузионное, очевидно, меняется микроструктура пламени, хотя некоторые общие уравнения применимы для обоих случаев. Если реагенты перемешиваются в той же области, в которой идет реакция, то в различных частях этой зоны происходит диффузионный перенос реагентов, идут промежуточные стадии и выделяются продукты сгорания. Такое деление зависит от соотношения времени смешения и времени реакции, причем между полным смешением и начальным состоянием имеется сово-

купность промежуточных стадий. Очень грубый критерий, по которому контролируют эту «степень перемешивания», можно определить как отношение времени диффузии t_D к времени пре-

— Фронт пламени, богатого топливом
 То же, богатого окислителем

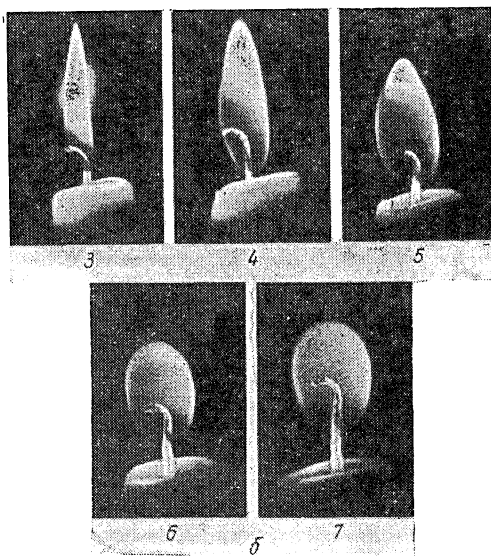
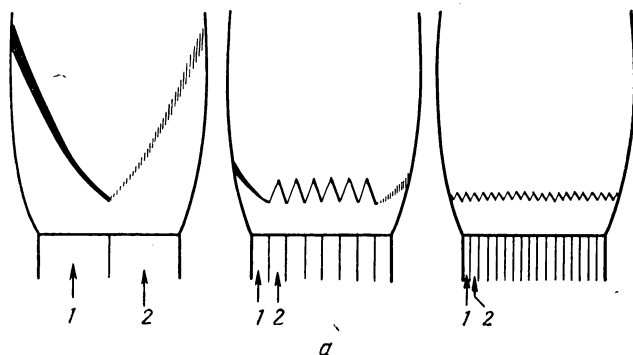


Рис. II-1. Переход диффузионных пламен в предварительно перемешанные:

a — влияние изменения размеров горелки (уменьшение выходных размеров многоселевой горелки) на параметр смешения; *б* — влияние изменения давления (коэффициента диффузии и толщины фронта) пламени на параметр смешения;

1 — топливо; 2 — окислитель;
 3 — пламя свечи при давлении 97,4 кН/м² (0,96 ат); 4 — то же, 33,5 кН/м² (0,33 ат); 5 — то же, 19,28 кН/м² (0,19 ат); 6 — то же, 11,16 кН/м² (0,11 ат); 7 — то же, 8,11 кН/м² (0,08 ат)

бывания t_R . Если топливо и окислитель вытекают раздельно со скоростью v , то они будут взаимодиффундировать в зоне, ограниченной на рис. II-1, *a* волнистой линией. Ширина этой зоны ω —

вполне определенная величина. При расстоянии до зоны начала реакции L соотношение определяется как

$$\frac{t_D}{t_R} \sim \frac{w^2 v}{DL}, \quad (\text{II-1})$$

где D — коэффициент взаимной диффузии.

Если $t_D/t_R \ll 1$, то пламя предварительно перемешанное, если $t_D/t_R \gg 1$, то в зоне смешения — диффузионное пламя. Так как и D и L сильно меняются с давлением, отношение t_D/t_R является квадратичной функцией давления. Ширину w можно уменьшить, уменьшив расстояние между соседними топливным и воздушным каналами. Таким образом, можно перейти от чисто диффузионного пламени к пламени предварительно перемешанного типа (рис. II-1, *a* и *б*). Такая схема была получена в мультидиффузионной горелке Берла и Вильсона [1], предназначенной для исследования газов, которые после перемешивания реагируют самопроизвольно.

О предварительном перемешивании можно говорить в том случае, когда оба реагента первоначально находятся в газообразном виде. Если один из них (обычно топливо) вводят в виде капель жидкости, то скорость испарения с поверхности может определять скорость горения. В пылевых пламенах реакции носят гетерогенный характер, что существенно отражается на их микроструктуре.

Кроме того, в твердой фазе идут реакции между предварительно перемешанными топливом и окислителем. Эти реакции можно назвать пламенами вследствие их способности к распространению. Интересно отметить реакции с замороженными свободными радикалами и атомами [2]; известно пламя атомарного азота с различными начальной и конечной температурами (от 4 до 15° К).

Характер потока

Этот фактор может оказывать очень важное влияние на микроструктуру. Если течение ламинарно внутри и вне фронта пламени, то устанавливается узкая реакционная зона, определяемая совокупностью воздействия конвекции, химической реакции и процессов молекулярного переноса. Однако если течение турбулентно, то зона реакции утолщается и кажущаяся скорость распространения увеличивается. Это иллюстрируется рис. II-2, *a* и *б*.

Влияние турбулентности, масштаб которой (грубо средний диаметр вихрей) много меньше по сравнению с толщиной фронта пламени, заключается в том, что появляется новый механизм переноса. Это так называемая «турбулентная диффузия» тепла и массы.

Крупномасштабная турбулентность, с другой стороны, приводит в основном к искажению ламинарной зоны пламени без

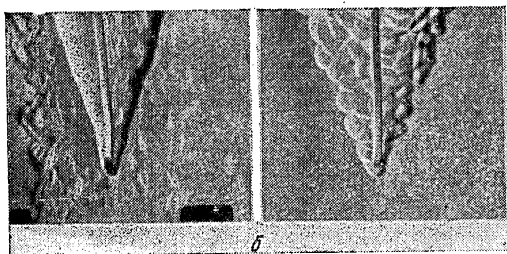
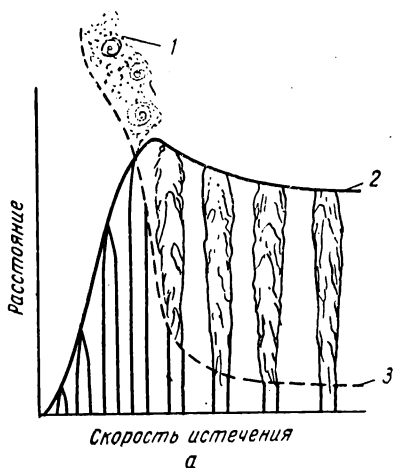


Рис. II-2. Переход от ламинарного пламени к турбулентному в открытых потоках топлива (а); сравнение ламинарного и турбулентного пламени (б) [4]

1 — турбулизация продуктов сгорания; 2 — длина пламени; 3 — точка перехода ($Re \approx 2000$)

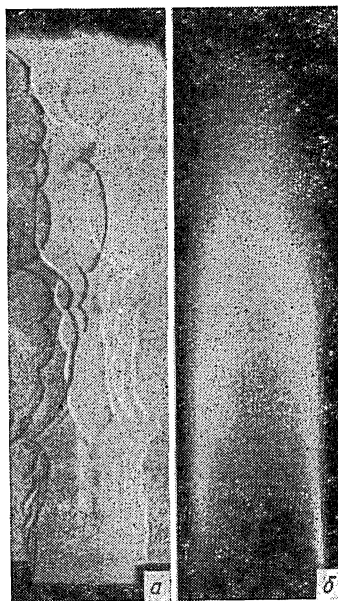


Рис. II-3. Фотографии турбулентного пентан-воздушного пламени:

а — мгновенная шлирен-фотография; б — фотография, выполненная при выдержке времени [4]

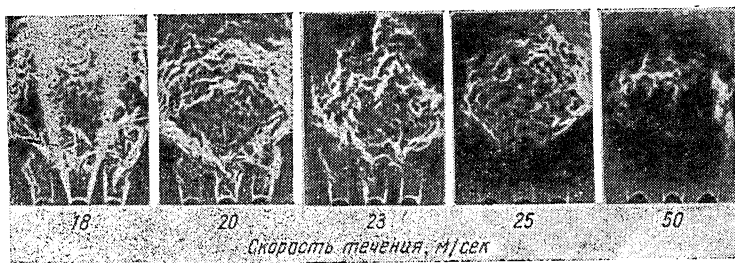


Рис. II-4. Влияние интенсивности турбулентности на распространение пламенных ядер (взята стехиометрическая пропан-воздушная смесь при атмосферном давлении) [5]

сильного воздействия на его детальную микроструктуру. В итоге наблюдается увеличение эффективной площади зоны пламени на единицу поперечного сечения усредненного по времени потока. Общая усредненная по времени структура мелко- или крупномасштабного турбулентного пламени, конечно, меняется, а кажущаяся скорость горения увеличивается. Крупномасштабное

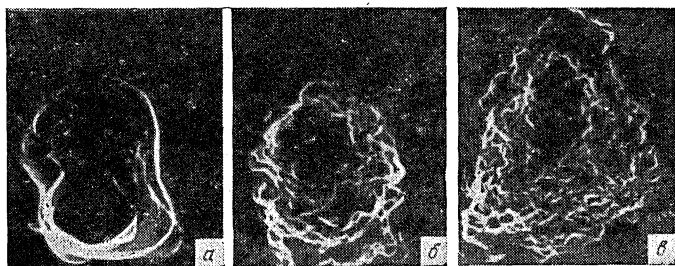


Рис. II-5. Влияние масштаба турбулентности на распространение пламенных ядер (взята стехиометрическая пропан-воздушная смесь при атмосферном давлении через 1 мсек после воспламенения):

а — ламинарный поток; б — поток проходит через решетку 10 меш;
в — то же, 4 меш

турбулентное пламя наблюдается весьма часто. Некоторые примеры показаны на рис. II-3—II-5. Влияние турбулентности на пламя крайне сложно, но можно различать четыре предельных случая 1) низкоинтенсивное — мелкомасштабное (возмущенное ламинарное пламя); 2) низкоинтенсивное — крупномасштабное (волнистое ламинарное пламя); 3) высокоинтенсивное — мелкомасштабное (турбулентное пламя с усредненной по времени структурой); 4) высокоинтенсивное — крупномасштабное (горение в «островках»).

Зависимость от времени

В этой книге рассматриваются главным образом стационарные системы, однако пламена, зависящие от времени, имеют также весьма важное значение. Они могут быть классифицированы как осциллирующие или периодические, подразумевая микроструктуру пламен в обоих случаях. Осциллирующие пламена * обычно вызываются звуковыми волнами. Если рассматривать пламя как систему с обратной связью, то возмущения в последующих областях пламени передаются предшествующим и затем усиливаются.

* Турбулентные пламена, рассмотренные ранее, также зависят от времени, но их специфичная хаотическая природа делает их более пригодными для статистической обработки.

Условием устойчивой осцилляции является положительная обратная связь акустической энергии по фазе и достаточное усилие сигнала пламенем для покрытия потерь. Возможны два режима, при

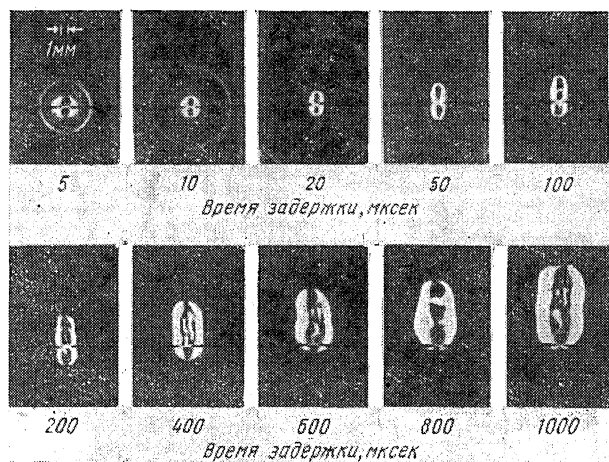


Рис. 11-6. Шлирен-фотографии распространения пропан-воздушного пламени стехиометрического состава при атмосферном давлении (воспламенение электрической искрой в вертикальном газовом потоке) [7]

которых возникает обратная связь: а) при скорости звука; б) при скорости потока. Так как скорость звука велика ($\sim 10^3$ м/сек), то частота будет высокой, обычно выше предела слухового восприя-

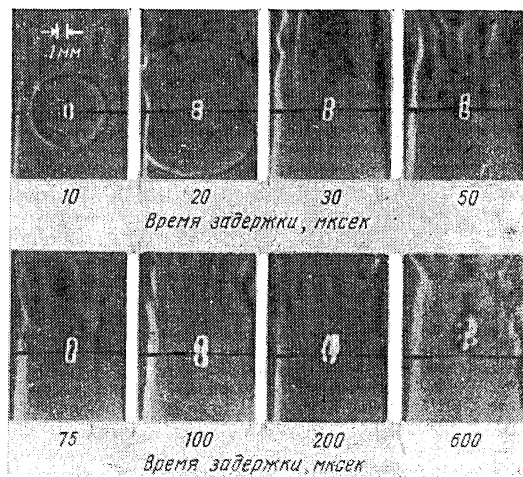


Рис. 11-7. Затухание пропан-воздушного пламени примерно стехиометрического состава при атмосферном давлении, воспламененного энергией, меньшей, чем минимальная энергия воспламенения [7]

тия. Скорости потока меняются от 0,1 до 10 м/сек, так что частота меняется от нескольких циклов до нескольких килоциклов в секунду. Явление акустического усиления пламенем сложно, но неудивительно, поскольку мы имеем дело с энергией.

Пламя может также действовать как электронный усилитель, если подобраны соответствующие электроды [6].

Апериодические пламена возникают в течение переходной стадии воспламенения, когда скорость распространения пламени равномерно увеличивается. Это происходит до тех пор, пока пламя не достигнет установившегося состояния. Примеры показаны на рис. II-6.

Пламя, переходящее к детонации, также относится к этому типу. Если скорость распространения со временем монотонно уменьшается, то пламя тушится (рис. II-7). В обоих случаях микроструктура отлична от микроструктуры устойчивого состояния. Пламена, зависящие от времени, в дальнейшем обсуждаться не будут.

3. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВНЕШНИЙ ВИД ПЛАМЕНИ

Некоторые факторы влияют на внешний вид (т. е. на форму или объемное строение) пламени и очень мало или вообще не оказывают влияния на микроструктуру реакционной зоны. Наиболее важные из них рассмотрены в этом разделе, другие факторы, которые также должны быть отнесены к данной группе, обсуждаются в других главах.

Метод стабилизации

Форма горелки или стабилизирующего устройства может существенно влиять на форму пламени (рис. II-8). Известно, что обычное ламинарное пламя бунзеновской горелки конической формы, тогда как при определенном расположении прутков, проволочек и других элементов могут возникать структуры с формой перевернутых конусов, колец (пуговиц) и других подобных форм. Если пламя образуется на опорной решетке, то его форма обычно определяется ее геометрией. Так, плоская решетка дает так называемое «плоское» пламя, которое в действительности обладает микроструктурой ограниченной толщины. Такое название обусловлено кажущейся светящейся зоной (при относительно высоком давлении), расположенной около решетки в виде плоского диска. Горелка, выполненная в виде пористой сферы, через которую поступают газы, дает пламя достаточно сферическое по форме. Все эти различные структуры используются для разных исследований, но не столь важны сами по себе.

Общие закономерности поведения пламени могут быть оценены при рассмотрении обычной лабораторной горелки, состоящей из открытой трубы с подводом сжигаемого газа снизу. Течение

газа в ней обычно ламинарное, хотя существуют и турбулентные горелки (например, паяльные лампы). При воспламенении ламинарного потока горючего газа получается тонкая полоска пламени. В каждой точке сечения потока скорость распространения пла-

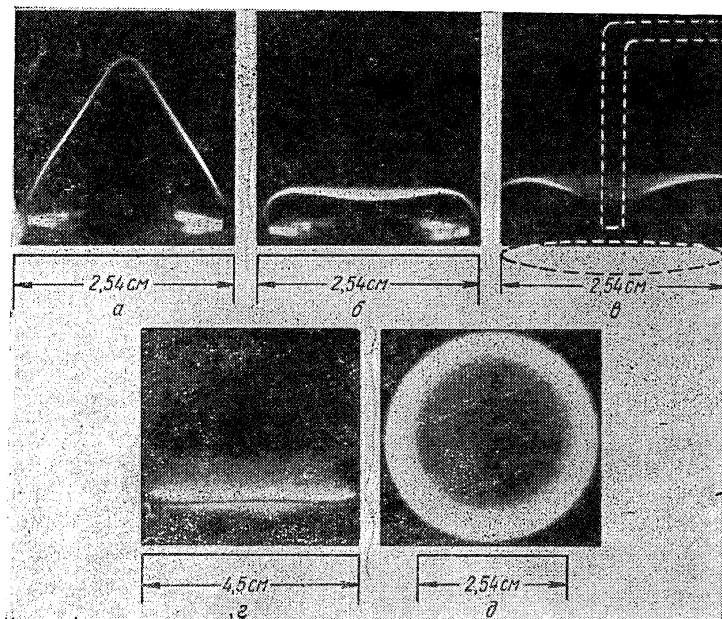


Рис. II-8. Геометрия пламен:

a — коническое пламя на сопле с постоянно скоростным профилем; пропан-воздушная смесь стехиометрического состава при $25,3 \text{ кн/м}^2$ ($0,25 \text{ ат}$); $v_g = 1000 \text{ см/сек}$; *б* — пугочное пламя на сопле с постоянно скоростным профилем; пропан-воздушная смесь стехиометрического состава при $25,3 \text{ кн/м}^2$ ($0,25 \text{ ат}$); $v_g = 67 \text{ см/сек}$; *в* — перевернутое пламя, получаемое при помощи прутка, расположенного над соплом; пропан-воздушная смесь стехиометрического состава при $25,3 \text{ кн/м}^2$ ($0,25 \text{ ат}$); $v_g = 150 \text{ см/сек}$; *г* — плоское пламя на решетчатой горелке; смесь из $4\% \text{ C}_2\text{H}_2$ и $96\% \text{ O}_2$; давление $10,13 \text{ кн/м}^2$ ($0,1 \text{ ат}$); *д* — сферическое пламя на пористой сферической горелке; смесь из $10\% \text{ CH}_4$ и $90\% \text{ O}_2$; давление $10,13 \text{ кн/м}^2$ ($0,1 \text{ ат}$)

мени (v_0) точно соответствует нормальной составляющей скорости газового потока. Это можно выразить равенством (рис. II-9)

$$v_0 = v_r \sin \theta,$$

где θ — угол между пламенем и направлением течения.

Это отношение описывает общее поведение бунзеновских пламен, за исключением некоторых второстепенных характеристик (например, область вершины), которые связаны с толщиной полосы пламени. Ячеистые пламена — вне пределов этого обсуждения, поскольку их фронт пламени не является одномерным.

Обычная геометрия пламени горелки, обеспечивающей равномерный профиль скорости, представляет собой равносторонний конус с закругленной вершиной. Горелку такого типа можно

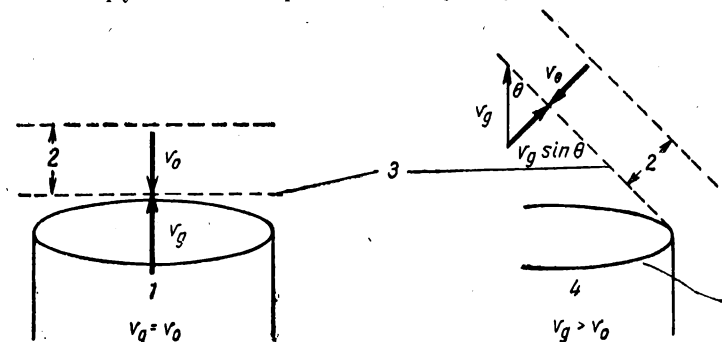
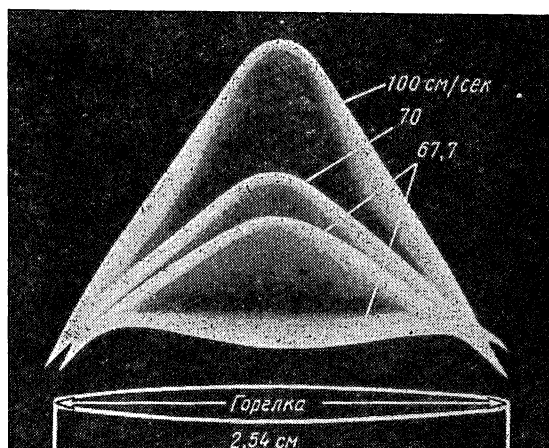


Рис. II-9. Схематическое изображение фронта и скорости пламени:
1 — плоское пламя; 2 — фронт пламени; 3 — поверхность начала подъема температуры; 4 — коническое пламя

выполнить, используя специальные сопла, а простая трубчатая горелка с параболическим профилем скорости дает пламя, несколько отличающееся по внешнему виду.

Рис. II-10. Влияние скорости потока на форму пламени горелки с равномерно скоростным профилем для пропан-воздушной смеси стехиометрического состава при $25,3 \text{ кН/м}^2$ ($0,25 \text{ ат}$) [8]



При изменении скорости потока угол конуса меняется в соответствии с расходом (рис. II-10). Можно ожидать, что при выравнивании скоростей пламени и потока пламя будет плоским. Однако при некоторой критической низкой скорости течения пламя неожиданно приобретает пуговичную форму (рис. II-10). Существуют узкие пределы течения, при которых пуговичные или конические

формы стабильны. Если в пламя для подавления конической формы помещают плоское препятствие со стороны горячих газов, то можно получить увеличенное плоское пламя.

Начальные условия

Основное влияние давления заключается в изменении толщины фронта пламени, которая в свою очередь определяет диаметр вершины конуса (рис. II-11). (Как мы увидим, в дальнейшем давление обычно только незначительно влияет на скорость пламени). Внешний вид пламени определяется соотношением диаметров горелки и вершины, так что при изменении диаметра горелки

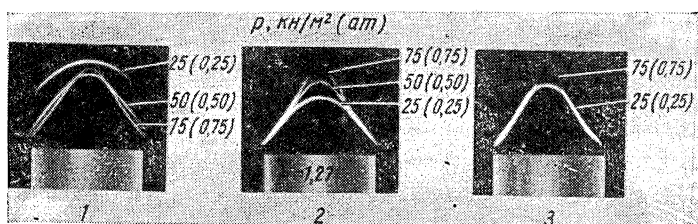


Рис. II-11. Влияние давления и состава на форму пламени [8]:

1 — бедная смесь, $\alpha = 0,8$; 2 — смесь стехиометрического состава, $\alpha = 1$; 3 — богатая смесь, $\alpha = 1,22$

обратно пропорционально давлению в широком интервале его изменения могут быть получены геометрически подобные формы пламен.

Влияние состава на форму пламени определяется его влиянием на скорость горения. Состав также может влиять и на светимость. Например, цвет пламени углеводородов изменяется от бледно-голубого через интенсивно голубой до сажистого желтого по мере обогащения топливом исходной смеси.

При увеличении температуры на входе уменьшается угол конуса. Это в основном результат уменьшения плотности поступающих газов, а не действительного изменения скорости горения, поскольку частичные изменения в зоне реакции несущественны.

В табл. II-1 указаны физические и горючие свойства отдельных топлив. Данные заимствованы из «NACA Report». Величины плотностей взяты из источника [1], а при $20^\circ/4^\circ \text{C}$ — из источника [2].

Нормальные точки кипения при давлении $101,3 \text{ кН/м}^2$ (1 ат), теплоты испарения ΔH_V и теплоты сгорания ΔH_B газообразного топлива в газообразные продукты, за исключением особо указанных случаев, заимствованы также из [1].

Стехиометрические смеси даны в мольных долях топлива в воздухе. Пределы воспламенения в зоне стехиометрического соотношения топливо—воздух в большинстве случаев получены для распространения пламени в трубе диаметром 0,05 м, закрытой с обеих сторон [3].

Температуры самопроизвольного воспламенения, за отмеченными исключениями, взяты из работы [4]. Знаки «минус» у некоторых величин указывают, что наблюдались несколько меньшие значения. Концентрации топлива для стехиометрического соотношения топливо—воздух и максимальной скорости горения определены при 298° К и атмосферном давлении.

Максимальные скорости горения v_{\max} в большинстве случаев измеряли методом трубы [6].

Температуры адиабатного пламени рассчитаны для максимальной скорости горения по методике, изложенной ранее [7]. Величины заимствованы из литературы [5].

Минимальные энергии воспламенения определяли при стехиометрических соотношениях топливо—воздух. В большинстве случаев использовали круглые электроды диаметром 8,5 мм и емкостные разряды при давлении 101,325 кн/м² (1 ат).

Расстояния тушения определяли между параллельными пластинами при стехиометрических соотношениях топливо—воздух.

Внешние силы

Взаимодействие пламен с электрическим, магнитным и гравитационным полями проявляется в основном в возникновении аэродинамических сил, которые могут воздействовать на форму пламени, не оказывая заметного влияния на его микроструктуру. Это вопрос силы взаимодействия, однако можно представить себе случаи, когда поле может иметь большое значение и для микроструктуры.

Подъемная сила является следствием различия плотностей горячих и холодных газов. Она стремится обеспечить свободное распространение пламени вверх (рис. II-12, а).

В стационарном пламени с вертикальным течением подъемная сила служит причиной уменьшения падения давления в сечении фронта пламени. Так как ускоряющие силы, ассоциируемые с падением давления, могут на много порядков превосходить подъемную силу, этот эффект незначителен. Отношение ускоряющей силы к подъемной пропорционально квадрату скорости пламени и отношению конечной и начальной температур.

Электрические поля воздействуют только на ионы в пламени, а, поскольку их обычно слишком мало, чтобы нарушились ведущие пламенные реакции, основным эффектом является электростатический ветер, который искажает форму пламени (рис. II-12, б).

Физические и горючие

Топливо	Формула	Молекулярная масса	Плотность, кг/м³	Точка кипения, °К	ΔH_0 , дж/г (кал/г)	ΔH_B , дж/г (кал/г)
Ацетальдегид	CH_3CHO	44,1	0,783 [2]	216 [2]	572,5 (137) [2]	
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	58,1	0,792	330 [2]	523,5 (125) [2]	
Ацетилен	C_2H_2	26,0	0,621	225 *8		48,32 (11,560)
Аллен	C_3H_4	40,1		239		46,50 (11,110)
Аммиак	NH_3	17,0	0,817 *5	240 [2]	137,3 (329) [2]	
Бензол	C_6H_6	78,1	0,885	353	393,0 (94)	40,65 (9,731)
Бутан	C_4H_{10}	58,1	0,584 *6	272	389,0 (93)	45,78 (10,960)
1-Бутен	C_4H_8	56,1	0,601 *6	279	393,0 (94)	45,45 (10,860)
1-Бутин	C_4H_6	54,1	0,650 *6	281		45,75 (10,930)
Дисульфид углерода	CS_2	76,1	1,26 [2]	319 [2]	350,0 (84) [2]	
Окись углерода	CO	28,0		83 [2]	212,8 (51)	
Дициан	C_2N_2	52,0	0,866 [2]	252 [2]	430,5 (103) [2]	
Циклогексан	C_6H_{12}	84,2	0,783	354	359,0 (86)	44,0 (10,510)
Циклопропан	C_3H_6	42,1	0,720 *6	239 [2]		
n-Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142,3	0,734	447	275,5 (66)	44,65 (10,700)
Диметилвый эфир	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	46,1		249 [2]		
Диметилсульфид	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	62,1	0,846 [2]	311 [2]		

Таблица II-1

свойства отдельных топлив

Стехиометрическое соотношение			Предел воспламенения		Температура самопроизвольного воспламенения, °К	Максимальная скорость пламени		Адиабатная температура горения, °К
мольная доля топлива	расстояние тушения *1 10 ⁻³ м	минимальная энергия воспламенения, 10 ⁻⁹ Дж/(кг·л)	бедная смесь φ	богатая смесь φ *2		φ *3	V _{max} , м/сек	
0,0772	0,354	37,6 (8,99)						
0,0497	0,591	115 (27,5)	0,59 [10] *10	2,33 [10] *10	834 [11]	1,31	49 [12]	2122
0,0772	0,118	3 (0,718) *9	0,39 [10] *10		578 [11]	1,33	163 [6]	
0,0497						1,21	85 [12]	2461
0,2181					965 [11]			
0,0271	0,433	76 (18,18) [8]	0,43	3,36	865	1,08	47 [12] *6	2306
0,0312	0,472		0,54 [13]	3,30 [13]	704	1,13	44	2256
0,0337			0,53 [13]	3,53 [13]	716 [11]	1,16	50	2319
0,0366						1,20	67 [14]	2414
0,0652	0,0787	1,5 (0,359)	0,18 [10] *10	1,12 [10] *10	393 [11]	~1,02	57 [15]	
0,2950			0,34 [10] *10	6,76 [10] *10	882 [11]	1,70	45 [15] *12	
0,0947					1123 [11]			
0,0227	0,417	138 (33,0)	0,48	4,01	543	1,17	45 [14]	2250
0,0444	0,276	24 (5,74) *9	0,58 [10] *10	2,76 [10] *10	771	1,13	55 [14]	2322
0,0133			0,45	3,56	505	1,05	42 [12] *5	2286
0,0652	0,354	45 (10,75) *9	0,50 [10] *10	3,30 [10] *10	623 [11]	1,19	53 [12]	2228
0,0444	0,472	76 (18,19) *9						

Топливо	Формула	Молекулярная масса	Плотность, кг/м ³	Точка кипения, °К	ΔH_v , дж/г (кал/г)	ΔH_B , дж/г (кал/г)
Перекись двутретичного бутила	$C_8H_{18}O_2$	146,2				
Этан	C_2H_6	30,1		184	489,5 (117)	47,50 (11,390)
Этилен	C_2H_4	28,1		169	485,0 (116)	47,40 (11,310)
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	88,1	0,901 [2]	350 [2]		
Этиловый спирт	C_2H_5OH	46,1	0,789 [2]	351 [2]	856,5 (205) [2]	
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	45,1	0,706 [2]	306 [2]	614,5 (147) [2]	
Окись этилена	C_2H_4O	44,1	1,965 [2]	283 [2]	580,5 (139) [2]	
н-Гептан	C_7H_{16}	100,2	0,688	371	317,5 (76)	45,0 (10,770)
н-Гексан	C_6H_{14}	86,2	0,664	341	334,0 (80)	45,35 (10,820)
Водород	H_2	2,0		20 [2]	451,5 (108) [2]	20,1 (28,760)
Сероводород	H_2S	34,1		211 [2]	550,5 (132) [2]	
Метан	CH_4	16,0		107	510 (122)	50,10 (11,990)
Метиловый спирт . . .	CH_3OH	32,0	0,793 [2]	337 [2]	1100,2 (264) [2]	
Метилформиат	$C_2H_4O_2$	60,1	0,975 [2]	305 [2]	472,5 (113) [2]	
н-Нонан	C_9H_{20}	128,3	0,722	424	288,0 (69)	49,50 (10,720)
н-Октан	C_8H_{18}	114,2	0,707	399	300,5 (72)	49,70 (10,740)
н-Пентан	C_5H_{12}	72,1	0,631	309	359,0 (86)	49,95 (10,880)

Стехиометрическое соотношение			Предел воспламенения		Температура само-произвольного воспламенения, °К	Максимальная скорость пламени		Адиабатная температура горения, °К
молярная доля топлива	расстояние тушения *1 10 ⁻³ м	минимальная энергия воспламенения, 10 ⁻³ Дж (кал)	бедная смесь φ	богатая смесь φ *2		φ *3	v _{max} м/сек	
0,0179	0,433	65 (15,55) *9						
0,0564	0,354 [8]	42 (10,05) *9	0,50 [13]	2,72 [13]	745 [11]	1,12	46	2244
0,0652	0,197	9,6 (24,0)	0,41 [13]	>6,10 [13]	763 [11]	1,15	79	2375
0,0402	0,669	142 (34,0)	0,61 [10] *10	2,36 [10] *10	759 [11]	1,00	37 [15]	
0,0652					665 [11]			
0,0528	0,827	240 (57,45)						
0,0772	0,197	10,5 (2,57)			702 [11]	1,25	105 [12]	2411
0,0187	0,591	115 (27,5) *9	0,53	4,50	520	1,22	45	2214
0,0216	0,551	95 (12,75) [8]	0,51	4,00	534	1,17	45	2238
0,2950	0,0984 [16]	2,0 (0,479)			844 [11]	~1,70	306	
0,1224	0,160	7,7 (1,84) *9			563 [11]			
0,0947	0,39	33 (7,89)	0,46 [13]	0,64 [13]	905 [11]	1,06	39	2236
0,1224	0,28 [8]	21,5 (5,14)	0,48 *11	4,08 *11	743 [11]	~1,00	55 [15]	
0,0947	0,43	62 (14,82)						
0,0147			0,47	4,34	507			
0,0165			0,51	4,25	513			
0,0255	0,51	82 (19,59) *9	0,54	3,59	557	1,15	44	2250

Топливо	Формула	Молекулярная масса	Плотность, кг/м ³	Точка кипения, °К	ΔH_D , дж/г (кал/г)	ΔH_B , дж/г (кал/г)
Пропан	C_3H_8	44,1	0,508 * ⁶	231	426,0 (102)	46,51 (11,120)
Пропилен	C_3H_6	42,1	0,522 * ⁶	225	439,5 (105)	45,90 (10,980)
Окись пропилена . . .	C_3H_6O	58,1	0,831 [2]	308		
1-Пропил	C_3H_4	40,1		250		46,10 (11,070)
Тетралин	$C_{10}H_{12}$	132,2	0,971 [2]	480 [2]		
Толуол	$C_6H_5CH_3$	92,1	0,872	384	363,5 (87)	41,0 (9,817)
Скипидар (α -пинен) . .	$C_{10}H_{16}$					
Бензин:						
с октановым чис- лом 73						
с октановым чис- лом 100						
Ракетное топливо:						
JP-1 * ⁴		150	0,81			43,1 (10,319) * ⁷
JP-3 * ⁴		112	0,76			43,65 (10,430) * ⁷
JP-4 * ⁴		126	0,78			43,65 (10,430) * ⁷
JP-5 * ⁴		170	0,83			43,1 (10,319) * ⁷

Источник: Выборка из таблицы XXXII «Основы расчетов в горении углеводородных 1959, с. 257—259.

*¹ Для стехиометрического пламени. *² Для максимальной скорости пламени. топлив среднего качества. *⁵ Измерено при повышенных температурах с помощью ширен-щения. *⁷. Наименьшее значение нагрева. *⁸ Сублимация. *⁹ Окаймленные электроды. 0,97% H_2 в монооксида углерода. *¹³ Максимальная скорость пламени.

Стехиометрическое соотношение			Предел воспламенения		Температура само-произвольного воспламенения, °K	Максимальная скорость пламени		Адиабатная температура горения, °K
молярная доля топлива	расстояние тушения *1 10 ⁻³ м	минимальная энергия воспламенения, 10 ⁻⁹ Дж (ккал)	бедная смесь φ	богатая смесь φ *2		φ *3	V max, м/сек	
0,0402	0,31	30,5 (7,3)	0,51 [13]	2,83 [13]	777	1,14	45	2250
0,0444	0,31	28,2 (6,74)	0,48	2,72	831	1,14	50	2339
0,0497	0,28	19 (4,55)	0,47 [13]			1,28	81 [12]	2317
0,0497	0,24					1,19	81	2472
0,0158					696	1,01	38 [12] *13	2319
0,0227			0,43	3,22	841	1,05	40 [12] *13	2344
					525 [11]			
					299 [11]			
					700—783	1,06	40 *11	
0,013					522 *11	1,07	39 *11	
0,017								
0,015					534 *11	1,07	40 *11	
0,011					515 [11]			

топлив в воздухе», NACA, Report 1300, Government Printing Office, Washington, D. C.,

*3 $\phi = \frac{\text{объем \% топлива}}{\text{объем \% топлива (стехиометрич.)}}$. *4 Характеристики приведены для реактивных метода по общей площади и экстраполировано к комнатной температуре. *6 Давление насы-
*10 Труба открыта на нижнем конце. *11 Неопубликованные данные. *12 Сухой воздух,

Магнитное поле не воздействует на пламя непосредственно, но градиент поля воздействует на любой объем, в котором есть магнитные диполи. Свободные радикалы являются диполями, а так как они имеют большое значение в распространении пламени,

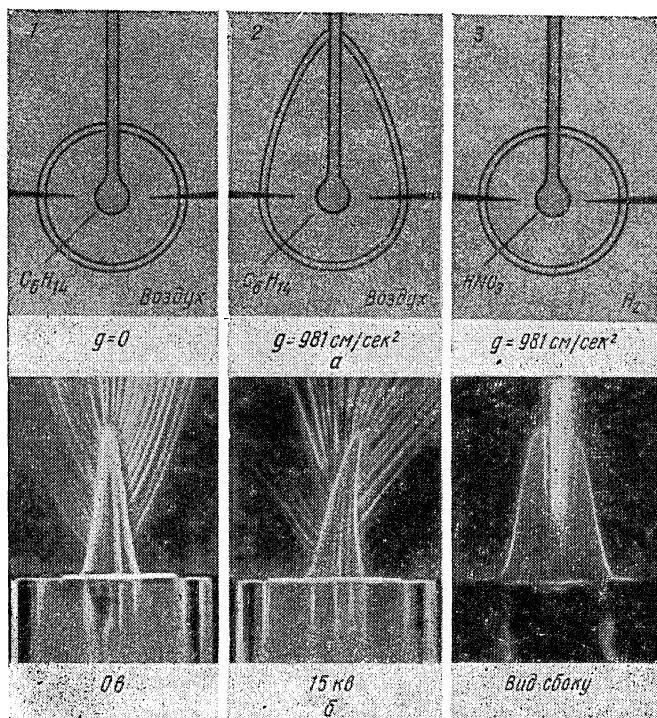


Рис. 11-12. Влияние внешних полей на форму пламени:

a — влияние гравитационного поля [9]; 1 — схематическое изображение шлирен-фотографий гексановых капель, горящих в спокойном воздухе при отсутствии гравитации; 2 — то же, в нормальных условиях; 3 — капельное сжигание HNO_3 в H_2 при нормальных условиях; б — влияние переменного электрического поля [10] (бутан-воздушное пламя визуализируется частицами MgO , для увеличения проводимости в пламя добавлен NaCl)

то, по-видимому, при достаточно больших магнитных градиентах могут быть вызваны изменения в микроструктуре и скорости распространения пламени.

4. ОБЫЧНО ИЗМЕРЯЕМЫЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛАМЕНИ

Микроскопические исследования не исключают общих измерений для характеристики пламени, поскольку они дают относительно простые и удобные для описания пламени параметры. Эти параметры кратко описаны ниже, а также приведены библиогра-

фические ссылки, указана взаимосвязь этих параметров с детальной структурой. Ряд таких данных для обычных топливо-воздушных систем приведен в табл. II-1.

Скорость пламени

Скорость пламени — наиболее распространенный параметр. С точки зрения наблюдателя, рассматривающего пламя в некоторой системе координат, скорость пламени v_0 можно определить

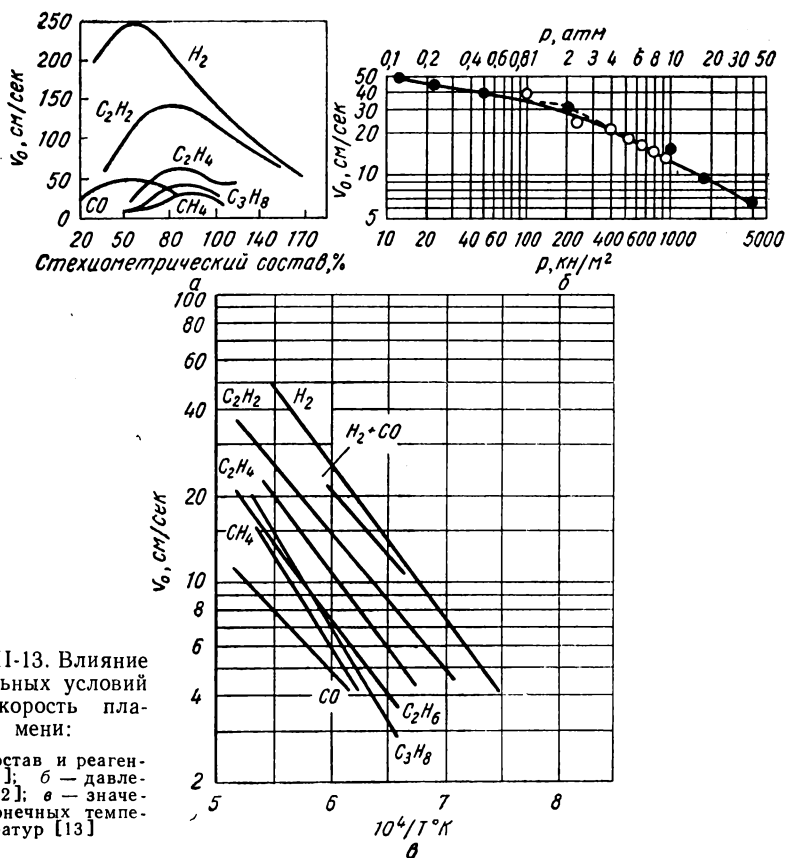


Рис. II-13. Влияние начальных условий на скорость пламени:

a — состав и реагенты [11]; b — давление [12]; c — значения конечных температур [13]

как составляющую скорости холодного газа, нормальную к одномерному фронту пламени. Для покоящейся горячей смеси — это скорость распространения плоского фронта пламени через смесь. Математически — это результат решения уравнений одномерного пламени и в то же время необходимый параметр для характеристики структуры пламени. Методы измерения скорости пламени обсуждаются в гл. VI.

Скорость пламени зависит в основном от первоначального состояния системы (состава, температуры и давления), а также от расхода газа и геометрии системы. Обычно с уменьшением давления наблюдается небольшое увеличение скорости (рис. II-13). Скорость пламени увеличивается при увеличении начальной температуры. Необходимо четко различать истинное увеличение входной температуры, приводящее к увеличению начальной удельной энтальпии, и кажущееся увеличение, которое оставляет удельную энтальпию неизменной. Например, стабилизированное на решетке плоское пламя может существовать в широком интервале изменения температуры решетки при тех же конечной температуре и скорости горения. С другой стороны, если водоохлаждаемая горелка работает с отводом тепла, из одной и той же смеси с одинаковой входной температурой могут быть получены пламена с меняющимися в широких пределах конечными температурами и скоростями [13, 14]. Наблюдаемые скорости пламени меняются от долей сантиметра в секунду до скорости звука. При скоростях выше скорости звука образуется ударная волна и получается скорее детонация, нежели пламя.

Минимальная энергия воспламенения и расстояние тушения

С точки зрения предотвращения пожара важнейшими параметрами являются расстояние тушения и минимальная энергия воспламенения горючей смеси.

Первый из них — это минимальный размер канала, через который пламя будет распространяться, второй — минимальное количество энергии, необходимой для воспламенения смеси. Эти два параметра взаимосвязаны [15]. Можно предполагать, что расстояние тушения должно быть связано с толщиной нормального фронта пламени. Как будет показано ниже (гл. X, приложение), толщина $L \approx (p v_0)^{-1}$, так что можно ожидать, что расстояние тушения d определяется соотношением

$$d \approx (p v_0)^{-1}. \quad (\text{II-2})$$

Экспериментально показано, что зависимость d от давления воспроизводится достаточно хорошо, а от скорости пламени менее удовлетворительно (табл. II-2).

Получить строгое соотношение между расстоянием тушения и минимальной энергией воспламенения трудно. Одно такое соотношение выведено Льюисом и Эльбе [15], использовавшими концепцию избытка энтальпии:

$$E_{\text{воспл}} = \pi d^2 \frac{\lambda}{v_0} (T_{\infty} - T_0), \quad (\text{II-3})$$

где λ — средний коэффициент теплопроводности для газов пламени;

T_0 , T_∞ — соответственно начальная и конечная температуры.

Если построить график в координатах логарифм энергии воспламенения — логарифм расстояния тушения, то получим

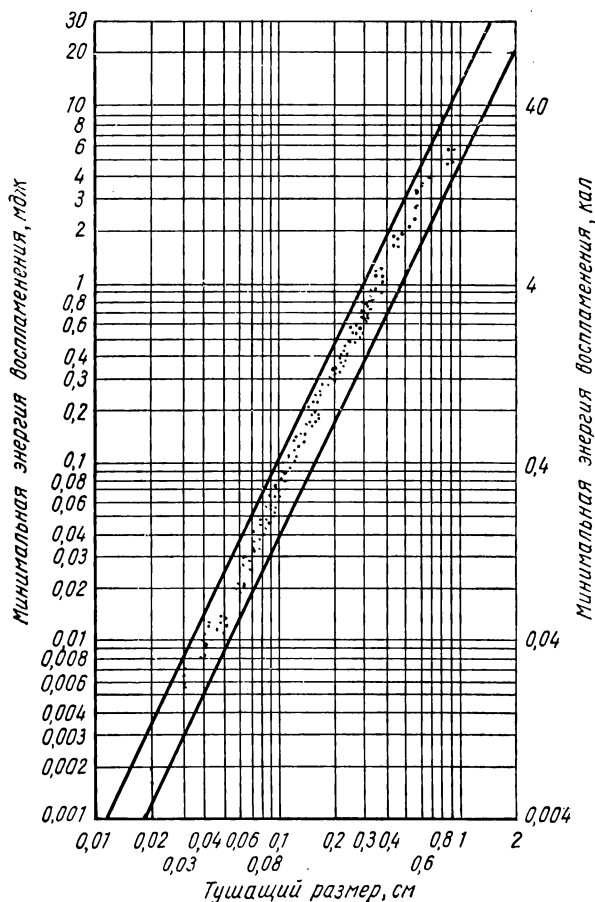


Рис. II-14. Связь между минимальными энергиями воспламенения и расстояниями тушения для углеводородно-кислородных пламен [15]

линейную зависимость с показателем угла наклона — 2,2 (рис. II-14). Это приблизительно согласуется с уравнением (II-3) при допущении

$$(\lambda/v_0)(T_\infty - T_0) = \text{const},$$

что примерно справедливо для изученных углеводородных пламен.

Расстояние тушения

Система	Скорость пламени ^{*1} $v_0 \cdot 10^2$, м/сек	Давление P , кг/м ² (ат)	Толщина фронта пламени ^{*2} $L \times 10^2$, м	Расстояние тушения ^{*3} $d \times 10^2$, м	d/L
0,095CH ₄ —0,905 воздух	45	20,14 (0,2)	0,333	0,914	2,75
	43	25,33 (0,25)	0,278	0,682	2,46
	41	33,50 (0,33)	0,222	0,508	2,33
	38	50,65 (0,5)	0,158	0,381	2,41
	36	68,00 (10,67)	0,125	0,318	2,55
0,04C ₃ H ₈ —0,96 воздух	25	101,3 (1)	0,086	0,216	2,51
	45	101,3 (1)	0,067	0,128	0,91
0,05C ₃ H ₈ —0,95 воздух	40	101,3 (1)	0,075	0,183	2,44
0,055C ₃ H ₈ —0,945 воздух	31	101,3 (1)	0,096	0,185	1,93
0,075C ₃ H ₈ —0,925 воздух	15	101,3 (1)	0,2	0,35	1,8

^{*1} Скорости пламени метана взяты из работы [12]; скорости пламени пропана — из работы [16].

^{*2} $L = 3/(pv_0)$.

^{*3} Дано по источнику [15]; эти величины несколько отличаются от данных NACA, приведенных в табл. II-1.

Температура воспламенения

В ранних теориях [16] использовали понятие температуры воспламенения, определяемой как температура, при которой начинается реакция. От этого определения пришлось отказаться после того, как была измерена температура воспламенения в гомогенных системах. Достаточно определенно можно, однако, сказать, что существует некоторая температура, ниже которой скорость реакции пренебрежимо мала [17]. В недавней работе [18] утверждается, что полезные соотношения могут быть получены также исходя из этой концепции.

Пределы распространения пламени

Несколько слов должно быть сказано о химических системах, способных к пламенным реакциям. Могут быть рассмотрены химические пределы горения. Простейшими являются диссоциирующие пламена, в которых простое вещество подвергается разложению с выделением тепла (например, O₃ и N₂H₄). Однако детальные химические реакции таких пламен обычно сложны, так как даже в случае разложения O₃ в реакции принимают участие три компо-

нента. Ниже приведены некоторые примеры, иллюстрирующие многообразие химических веществ, способных образовывать пламена:

Реагенты	Продукты
O_8	$O_2, (O)$
N_2H_4	NH_3, N_2, H_2
$H_2 + Br_2$	$HBr, (Br, H)$
$H_2 + O_2$	$H_2O, (OH, H, O)$
$C_xH_y + O_2$	$H_2O, CO, CO_2 (OH, O, H, H_2)$
$C_2N_2 + O_2$	CO, N_2
$B_2H_6 + O_2$	$HBO, BO, B_2O_3, H_2O, H_2$
$B_2H_6 + N_2H_4$	B_2O_3
$Na + CH_3Br$	$H_2, (BN)_x$
$H + CCl_4$	$NaBr, C_2H_6$
$N + O_2$	HCl, C_2Cl_6
	NO, N

Гораздо более распространены пламена, содержащие два начальных компонента. Обычно подразумеваются топливо и окислитель, хотя эта удобная номенклатура не описывает такие необычные пламена, как диборан плюс гидразин [1]. Обычно окислителями служат кислород, озон, галогены, смеси галогенов, смеси окислов галогенов, окислы и оксиды азота, перекись водорода, атомы кислорода и гидроксильные радикалы. С энергичными топливами, такими как щелочные металлы и атомарный водород, могут гореть соединения, подобные галогенам углерода, кремния, фосфора, азота и серы. Вещества, используемые как топливо, включают в себя водород, углерод и их соединения (углеводороды), а также гидриды большинства элементов левой половины периодической таблицы (например, B_2H_2 , AlH_3 и MgH_2). Если окислителем является флюорин (ClF_3), то почти любой элемент или соединение может быть использовано как топливо при условии, что оно находится в газообразном состоянии или мелкораздробленно.

Температурный интервал пламен весьма широк (табл. II-3). Они могут иметь начальную * температуру ниже $90^\circ K$ и выше $1000^\circ K$.

Конечные температуры продуктов сгорания могут быть ниже $500^\circ K$ и выше $5000^\circ K$.

Обычно, однако, температура продуктов сгорания, окруженных средой с комнатной температурой, достигает $1000-2000^\circ K$. Нижний температурный предел пламени обычно обусловлен практическими ограничениями, такими как точка кипения. Верхний предел обычно определяется диссоциацией продуктов на атомы и простые радикалы или началом детонации.

* Читатель не должен путать обсуждавшуюся выше температуру воспламенения с начальной температурой, которая представляет собой температуру холодного газа, поступающего в зону горения. Она обычно ниже температурной характеристики чисто термического воспламенения гомогенной горючей смеси. Это возможно благодаря непрерывной обратной связи в пламени через радикалы и тепло.

Типичные параметры фронта пламени

Параметры фронта пламени	Функциональная зависимость	Значения		
		типичное	минимальное	максимальное
Начальная температура, °K		300	4	1000
Подъем температуры, °K		1700	31	4700
Конечная температура, °K		2000	35	5000
Скорость горения, м/сек	$\propto P^{-1/4}$	0,7	0,01	10^2
Давление, кн/м ² (ат)		10 (0,1)	0,10 (10^{-3})	$1 \cdot 10^4 (10^3)$
Падение давления, кн/м ² (ат)	$p, v_0^{-1/2}$	$10^{-2} (10^{-5})$		
Толщина пламени, м	p^{-1}, v_0^{-1}	0,01		
Время пребывания, сек	p^{-1}, v_0^{-2}	10^{-3}		
Максимум логарифмического градиента $1/T (dT/dZ)$: $1/X (dX/dZ)$, м ⁻¹	p^2, v_0^2	0,70		
Максимальная скорость реакции, моль/(см ³ ·сек)	p^2, v_0^2	10^3		
Максимальная скорость тепловыделения, дж/(см ³ ·сек) [кал/(см ³ ·сек)]	p^2, v_0^2	83,7 [20]		

Интересно заметить, что самые горячие пламена получаются не в системах с наибольшим тепловыделением, а в системах с наименьшей диссоциацией конечных продуктов. Например, при комнатной температуре и атмосферном давлении окружающей среды максимальная температура водородо-флюоринового пламени с теплотой реакции 272 кдж (65 ккал) на 1 моль H_2 составляет 3000° К, это обусловлено диссоциацией HF. В то же время максимальная температура циан-озонового пламени с теплотой реакции только 187 кдж (45 ккал) на 1 моль C_2N_2 составляет 5000° К, потому что образовавшиеся продукты CO и N_2 более стабильны. Проблемы термодинамики температуры пламени обсуждаются в гл. IV.

Что касается пределов давления, то пламя горит в весьма широком диапазоне давлений. Наименьшее значение, при котором сохраняется устойчивое пламя, — 0,10 кн/м² (10^{-3} ат) [19], а наибольшее — почти 10^4 кн/м² (100 ат) [12]. Практически верхний предел зависит от храбрости (или упрямства) исследователя, в то время как нижний — от размеров реакционного объема и средней скорости вакуумирования (откачки).

Структура пламени, в котором протекают только бимолекулярные реакции, должна быть связана с длиной свободного пробега молекул. Но все расстояния меняются обратно пропорционально давлению. Время между соударениями меняется с давлением, но для завершения горения требуется постоянное число соударений. Эта простая картина нарушается по двум причинам: первая из них состоит в том, что для достижения равновесия в пламенах требуются тройные реакции, включающие свободные радикалы. При атмосферном давлении бимолекулярные соударения в тысячи раз более часты, чем тройные, и, следовательно, бимолекулярная реакция в пламени идет более быстро. Пламена обычно можно подразделить на узкую зону быстрых реакций с преобладанием бимолекулярных реакций и широкую зону медленных вторичных реакций, в которой в результате трехмолекулярных реакций устанавливается равновесие в концентрации радикалов. При давлении ниже 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$) тройные рекомбинационные реакции идут слишком медленно, поэтому более реально полагать, что в результате протекания бимолекулярных реакций более вероятно завершение горения, нежели установление истинного химического равновесия.

Большинство исследований пламен, проводимых при низком давлении, выполнено в сосудах, размер которых мал для достижения конечного равновесия. Это не препятствовало распространению пламени, но необходимо учитывать при сравнении данных по скорости пламени как функции давления.

При крайне высоких давлениях (порядка 10^5 кн/м^2 , или 1000 ат) тройные (или более высокого порядка) соударения начинают доминировать, и можно ожидать изменений в характере реакций горения.

Вторым усложняющим фактором является потеря энергии в результате излучения. Эта величина определяется отношением времени существования возбужденных соединений ко времени между молекулярными соударениями. Первая величина постоянна, вторая обратно пропорциональна давлению. Следовательно, вероятность того, что возбужденные соединения в пламени будут излучать энергию до столкновения, вызывающего излучение, обратно пропорциональна давлению, и радиационные потери в пламени увеличиваются с изменением давления. Этот эффект является второстепенным, так как только малая часть молекул возбуждена.

Необходимо упомянуть о скоростном пределе горения, поскольку если конвективные скорости превышают скорость горения, то пламя будет затухать и погаснет. Нижнего предела скорости пламени не существует, за исключением тех случаев, когда используют горелки достаточно больших размеров, в которых потери радикалов и тепла на стенах не приводят к тушению пламени.

5. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

В этом разделе дано краткое описание некоторых важнейших систем и устройств, в которых пламена применяют для практических целей.

Стабилизация пламени

Стабилизация является тем аспектом в использовании пламени, который жизненно важен для большинства случаев, поскольку это определяет возможность использования горелки для непрерывной работы.

Стабилизация включает в себя взаимодействие пламени и твердой поверхности, на которой оно «удерживается». Несмотря на сложность явления, в этом направлении проделана значительная работа [15], некоторые обобщения приведены ниже.

Теоретически пламя должно стабилизироваться в результате уравнивания скоростей пламени и газа. Практически недостаточно только с требуемой точностью поддерживать скорость газа на требуемом уровне, хотя направленные вверх пламена могут быть стабилизированы в поле уменьшенных скоростей распространения потока около горелки. Этот вид стабилизации улучшается, если окружающий газ стремится увеличить скорость горящей смеси. Примерами могут служить чистый кислород, окружающий воздушное пламя; воздух, окружающий пламя, богатое топливом, и др.

Для открытых систем, таких как пламя бунзеновской горелки и пламя, стабилизированное прутком, проблема стабилизации — это проблема аэродинамики, и она зависит от существования области, в которой течение газа сбалансировано со скоростью пламени. Если скорость пламени уменьшается быстрее скорости газа по мере приближения к стенкам, то пламя будет стабилизироваться. Если наблюдается обратное явление, то возможен разбаланс. Используя эту простую картину, Льюис и Эльбе смогли получить соотношение между затуханием и критическим граничным градиентом скорости [15]. Очень хорошая корреляция результатов затухания может быть получена для пламен, распространяющихся в трубах различных размеров и форм, а также для пламен, стабилизированных за прутками, сферами и др. [15, 20].

В случае пламени, развиваемом на поддерживающей решетке, стабилизация достигается в результате отвода тепла. В этом случае скорость газа поддерживается несколько меньшей, чем скорость пламени свободного потока, так что пламя приближается к решетке. По мере приближения пламени к решетке стабилизатору передается больше тепла, и если это тепло отводится, то скорость пламени уменьшается до наступления равновесия. Общие соотношения для этого типа стабилизации даны Кэсканом [13], Бода и Сполдингом [14].

Стабилизация в высокотурбулентных скоростных потоках является гораздо более сложной. В общем случае она зависит от существования относительно застойных зон горячих газов, расположенных за каким-либо твердым предметом, служащим стабилизатором [21]. Примеры будут приведены ниже.

Бунзеновские пламена

Бунзеновская горелка может дать предварительно перемешанное пламя, но в большинстве практических горелок получается пламя, обогащенное топливом и имеющее диффузионный характер, способствующий усилению стабилизации. В обычной лабораторной горелке используется газообразное топливо и подсосанный окружающий воздух. Это определяет верхний предел скорости газа, который пропорционален корню квадратному из давления. Конструкция бунзеновской горелки детально рассмотрена Айземаном [22]. В горелках большого диаметра возможен проскок пламени. Эта проблема может быть решена применением конструкции Мекера, представляющей собой грубую решетку, установленную на выходе из горелки и разбивающую пламя на большое число конических пламен. Размеры ячеек решетки должны быть больше толщины фронта пламени, иначе пламенные потоки будут соединяться в одно большое (обычно нестабильное) пламя.

Практические диффузионные пламена

В пламенах, представляющих промышленный интерес, реагенты обычно предварительно не перемешаны для создания условий безопасности. Несмотря на экономическую важность, проведено лишь сравнительно небольшое число фундаментальных исследований диффузионных пламен, прежде всего потому, что они не одномерны.

Обычно диффузионное пламя, образованное вытекающей в воздух струей газа, определяется скоростью взаимной диффузии топлива и окислителя, поскольку скорость реакции много выше. При этих обстоятельствах форма пламени может быть найдена путем решения приближенных уравнений диффузии. Иост [23] отметил, что для определения высоты круглого симметричного топливного потока диффузионного пламени необходимо только умножить скорость истечения газового потока на среднее время диффузии. Таким образом

$$h = \frac{vr^2}{2D}, \quad (\text{II-4})$$

где v — скорость истечения газового потока;

D — средний коэффициент диффузии топлива в окислителе;

r — радиус потока топлива.

Турбулентные диффузионные пламена еще больше усложняются процессами турбулентной диффузии. Такие пламена могут ме-

няться от слегка возмущенных ламинарных фронтов пламени до изолированных островков горения. Домашняя газовая печь может служить примером турбулентного газового пламени. Топливом является в основном метан (если используется природный газ), а окислителем — воздух. Течение турбулентно, и для улучшения смешения воздух обычно нагнетается аксиально потокам топлива центробежным вентилятором. Масштаб и интенсивность турбулентности таковы, что пламя разрывается на «островки», которые несутся сплошным потоком. Эта горелка эффективна, хотя она несколько и шумит. Обязательным элементом является предварительно перемешанное ламинарное поддерживающее пламя, обычно в виде кольца, окружающего центральный поток топлива. Оно необходимо не только для первоначального поджигания смеси, но также для поддержания пламени.

Реакторы с перемешиванием и реактивный двигатель

Важные параметры могут быть получены при рассмотрении горячей системы как единого целого при игнорировании некоторых структурных соображений. Такой подход не используется в этой книге, так как нас интересуют детали механизма. Для ознакомления читателя с идеями, лежащими в основе такого метода, рассмотрим пример Эвери и Харта [24].

Реактивный двигатель — это «летающий дымоход» (рис. II-15). Входящий воздух сжимается в сверхзвуковом диффузоре, и топливо впрыскивается в поток. Затем происходит горение и продукты горения удаляются через сопло. В практических случаях необходим стабилизатор горения. Если в области горения перемешивание настолько интенсивное, что поступающее в нее топливо мгновенно перемешивается с горящими газами, то может быть выведено соотношение [24], которое связывает скорость инжекции топлива со средней температурой, концентрацией и общей кинетикой реакции. Общая массовая скорость потока через реактор определяется соотношением

$$\dot{m} = V \left(\frac{a}{f} \right)^s \left(\frac{pM}{RT} \right)^n \frac{(T_f - T)^n}{(T_f - T_0)^{n-1}} \frac{1}{(T - T_0)} A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (\text{II-5})$$

где a/f — соотношение воздух—топливо;
 M — молекулярная масса (считается постоянной);
 p — давление;
 R — газовая постоянная;
 T — температура камеры горения;
 T_f — адиабатная температура горения;
 T_0 — температура негорящего топлива;
 V — объем камеры сгорания;
 $Ae^{-\frac{E}{RT}}$ — константа скорости реакции.

Из этого уравнения можно видеть, что существует оптимальная температура в камере сгорания (рис. II-15), при которой расход массы — максимальный:

$$T_{\text{опт}} = \frac{T_f}{1 + nRT_f/E}. \quad (\text{II-6})$$

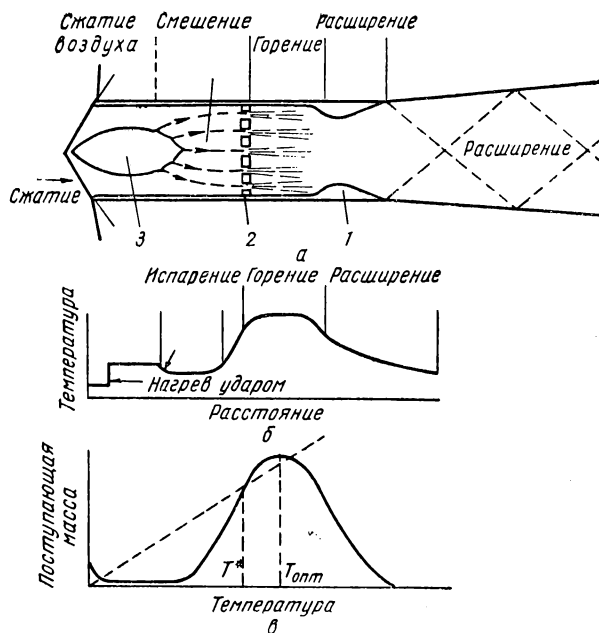


Рис. II-15. Реактивное сжигание:

а — схема камеры сгорания реактивного двигателя; *б* — профиль температуры в типичном реактивном двигателе; *в* — изменение температуры реакции в зависимости от расхода массы, поступающей в полностью перемешивающий гомогенный реактор; 1 — расширяющееся сопло; 2 — стабилизатор; 3 — диффузор и подача топлива

За этой точкой наступает тушение. Режимы такого рода наблюдаются в реальных системах [25, 26]. Проблема конструирования реактивного двигателя в целом гораздо сложнее, но этот подход позволяет установить верхний предел его работы.

Жидкостно-газовые пламена

Когда одним реагентом является жидкость, а другим — газ, можно получить значительное число различных пламен. В принципе жидкость может быть и топливом и окислителем, но практически жидкость обычно служит топливом. Характер пламени зависит от степени распыления жидкой фазы (см. рис. II-16). На рисунке скорость горения типичных топлив в воздухе представлена как функция характерного размера частиц топлива. Выде-

лены наиболее важные области и указан фактор, ограничивающий скорость горения.

Если жидкость распылена коллоидно, так что она испаряется в зоне предварительного подогрева пламени, то результирующее пламя будет предварительно сильно перемешано. В углеводородных пламенах при атмосферном давлении будет этот режим, если размер капель меньше нескольких десятков микрон.

Жидкие капли с размером от 3 до 1000 мкм горят как отдельные сферические диффузионные пламена с характерной структурой

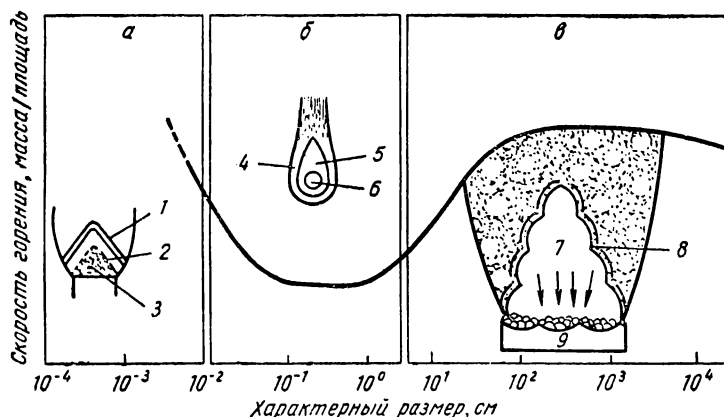


Рис. 11-16. Влияние степени диспергирования на горение жидких топлив:

а — схема структуры пламени коллоидообразного жидкого топлива; *б* — схема горения капли; *в* — схема пламени «лужи»; 1 — зона предварительно перемешанного пламени; 2 — зона испарения; 3 — топливо-воздушный туман; 4 — диффузионное пламя; 5 — зона испарения топлива; 6 — капля топлива; 7 — зона радиации; 8 — область горения; 9 — зона кипения топлива

и скоростью горения. Капельные пламена, особенно диффузионного типа, имеют большое практическое значение при сжигании топлива в форсунках и реактивных двигателях [27, 28]. Когда скорость горения лимитируется скоростью испарения с поверхности капли, она может быть оценена путем приравнивания тепла испарения теплу, передаваемому от горячих газов к поверхности капли. Температурный градиент можно определить экспериментально или получить из решения уравнений пламени.

Таким образом, имеем

$$h_L(v_0\rho_0) = \lambda_0 \left(\frac{dT}{dz} \right)_0, \quad (11-7)$$

где v_0 , ρ_0 и λ_0 — соответственно скорость, плотность и коэффициент теплопроводности газа у поверхности капли.

Капельный режим обычно лимитируется размерами капель. Пределы могут быть значительно расширены при использовании

фитиля, на котором жидкость распределяется наилучшим образом для доступа воздуха. Это — старейшая горелка, используемая человеком и существующая еще сегодня в виде керосиновой лампы и свечи. В последней, конечно, пламя образуется из твердой фазы, но плавление предшествует горению и не является лимитирующим процессом.

Объемы жидкости диаметром более 0,01 м образуют уже не капли, а «лужи», форма же и размер пламени ограничены доступом воздуха, так что горение углеводородов сопровождается выделением большого количества сажи. Радиация становится фактором, управляющим скоростью испарения и горением топлива. В больших сосудах жидкость ограничена стенками и горение происходит с поверхности. Это один из главных типов пожаров (а пожар нефтяного резервуара — ужасное зрелище). В сравнительно небольших сосудах воздух диффундирует так, что горение происходит вблизи поверхности. Если пренебречь потерями тепла, то пламя подчиняется законам капельного горения. В больших лужах поднимающийся столб горячих газов препятствует проникновению воздуха к топливу до тех пор, пока газы не поднимутся настолько высоко над поверхностью жидкости, что градиент температуры на границе раздела газ — жидкость не станет пренебрежимо мал. Поэтому энергия для испарения должна быть обеспечена за счет излучения, а сажистые пламена являются хорошими излучателями. Скорость горения массы, отнесенная к единице поверхности, стремится к верхнему пределу:

$$\dot{m}h_L \approx \varepsilon \sigma T_f^4, \quad (\text{II-8})$$

где ε — степень черноты (близка к единице);

σ — постоянная Стефана—Больцмана;

T_f — температура пламени.

В очень больших сосудах образуются турбулентные пламена, в которых поверхность горения настолько плохо снабжается воздухом, что эффективная температура пламени становится значительно ниже температуры, соответствующей стехиометрическому соотношению. В больших пламенах такого типа наблюдается недостаток кислорода, и они подобны лесному пожару, зависящему от силы ветра и метеорологических факторов.

Твердо-газовые системы

Старейшим и одним из самых важных типов огня является горение твердых тел в газах. Газовой фазой обычно служит воздух, твердой фазой может служить дерево, уголь, металлы. Характер огня зависит от природы твердой фазы и степени дисперсности. Твердо-газовые пламена подразделяют на пламена, в которых твердая фаза испаряется до начала реакции, и пламена, в которых реакция происходит на твердой поверхности. Пламена первого

типа можно рассматривать просто как газообразные диффузионные пламена, в которых топливо получается из твердой фазы. Рассуждения в этом случае аналогичны рассуждениям для примера с фитильными пламенами, в которых скорость горения лимитируется скоростью испарения.

При горении испаряющейся твердой фазы может быть использовано уравнение (II-7), если принять h_L равным теплоте сублимации. Поскольку твердая фаза обладает высокой поглощательной способностью, в этих системах должна быть значительная обратная связь энергии в результате излучения, и поэтому горение муки или угольной пыли часто переходит во взрыв.

Пламя твердой фазы имеет критический размер, который зависит от геометрических характеристик. Он часто лимитируется количеством воздуха, который может диффундировать к твердой поверхности.

В большинстве случаев твердая фаза не горит устойчиво, если две или более реагирующих поверхностей не обращены друг к другу так, чтобы потери излучением уменьшились. Это объясняет, почему так трудно зажечь отдельное бревно или кусок угля. Если поверхность покрыта золой, состоящей из нелетучих примесей, то степень черноты уменьшается, а кислород может диффундировать к поверхности. У некоторых металлов окислы образуют защитную пленку на горящей поверхности. Так, алюминиевая металлическая пыль не воспламеняется в окислительной атмосфере, пока температура не превысит точку плавления окисла [29].

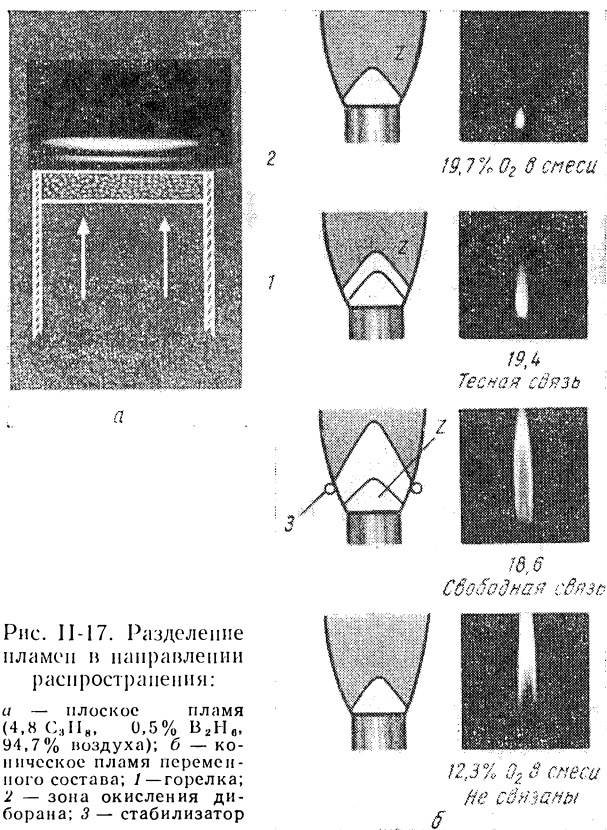
Так как твердо-газовые пламена обычно характеризуются недостатком кислорода, скорость горения является функцией скорости подвода воздуха к поверхности. Предел достигается тогда, когда вблизи ламинарного пограничного слоя избыток воздуха достаточный. Теплопередача способствует охлаждению поверхности и уменьшению скорости реакции вплоть до тушения пламени.

Твердые вещества в виде мелких проволочек быстро горят и образуют светящееся пламя. Свечение есть результат достижения высоких температур и высокой степени черноты твердых тел. Такие пламена находят практическое применение в лампах-вспышках. Температура пламени горящего металла обычно ограничивается температурой испарения окислов. По этой причине Zr предпочтительнее Mg, так как более высокая точка кипения ZrO даст более высокую температуру пламени и более яркое свечение. Окислителем в лампах-вспышках обычно служит кислород.

Разделенные пламена

Интересное явление представляют собой разделенные пламена, в которых гомогенная смесь образует несколько видимых реакционных зон. Механизм разделения заключается в дифференцировании скоростей последующих реакций или в использовании топлива,

состоящего из двух или более компонентов, реагирующих с различными скоростями. Ярким примером может служить горение предварительно перемешанных диборана, пропана и воздуха (рис. II-17). Реакция диборана с воздухом на один порядок быстрее



реакции пропана с воздухом и дает конечную температуру значительно ниже предела воспламенения получающейся углеводородо-воздушной смеси.

Различают три случая: 1) конечная температура и концентрация радикалов, получающихся из пламени диборана, настолько низки, что тепловые и диффузионные потери препятствуют протеканию реакции пропана, т. е. происходит «задержка воспламенения»; 2) задержка воспламенения существенно меньше времени появления вторичного пламени. Тогда горение обычно протекает до конца. Если задержка значительно длиннее, то два пламени разделены и возможно тушение вторичного пламени без материального воздей-

ствия первичного, как это было в первом случае; 3) задержка воспламенения так мала, что две реакционные области совмещаются вследствие диффузии и теплопроводности и проявляются либо как одна реакционная область, либо как сдвоенные светящиеся области, которые нельзя разделить.

Подобный, хотя и менее наглядный эффект существует в нормальных углеводородных пламенах, в которых зона реакции

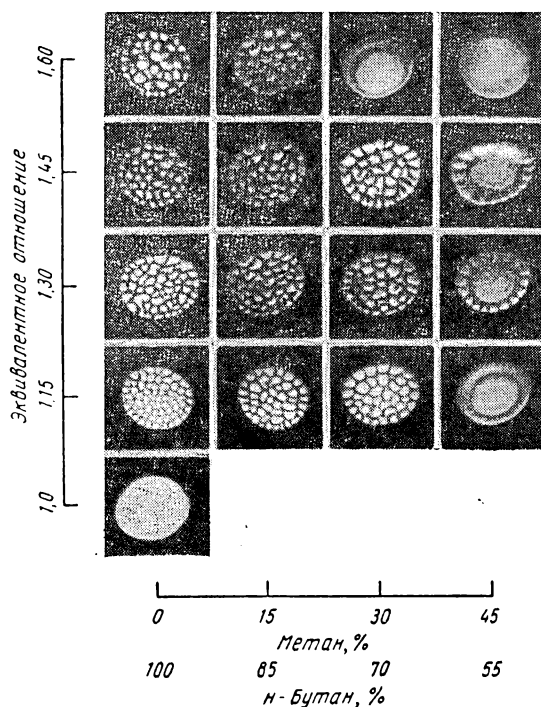


Рис. 11-18. Примеры ячеистого пламени (н-бутан-метан — воздух) [31]

углеводородов (отчетливая светящаяся область) и зона реакции окиси углерода (широкая светящаяся мантия) совершенно явно разделены. Это явление можно усилить в богатых углеводородных пламенах, используя специальную горелку, разработанную Смителсом [30]. Вторичное пламя обычно стабилизируется периферийным диффузионным пламенем так же, как и в случае богатого пламени бунзеновской горелки.

Во всех случаях, когда различие молекулярных масс (коэффициентов диффузии) топлива и окислителя большое и потеря соединений с большим коэффициентом диффузии снижает скорость горения (например, бедные водородные или богатые пропановые пламена), образуются ячеистые пламена (рис. 11-18).

Нестабильность, приводящая к разрыву таких пламен, очевидно, обусловлена аэродинамическими факторами [32, 33], но явление, которое поддерживает ячеистую прерывистость, безусловно, определяется диффузией. Поскольку эта задача относится к трехмерным, она лежит вне круга вопросов, затронутых в предлагаемой книге.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berl W. G., Wilson W. E. *Nature*, 1961, v. 191, p. 380.
2. Reed S. G., Herzfeld C. M. *J. Chem. Phys.*, 1960, v. 32, p. 1.
3. Hottel H. C., Hawthorne W. R. *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1949, p. 254.
4. Berl W. G. a. oth., *Jet Propulsion*, 1955, v. 25, p. 341.
5. Olsen H. L., Gayhard E. L. *Jet Propulsion*, 1955, v. 25, p. 276.
6. Heaps C. W. *Phys. Rev.*, 1920, v. 16, p. 238.
7. Olsen H. L. a. oth. *Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1953, p. 144.
8. Fristrom R. M. *Experimental Methods for Flame Structure Studies*, Johns Hopkins Univ. Appl. Lab. Rept., BB-300, 1963.
9. Iso da H., Kumagai S. *Seventh Symposium (International) on Combustion*, Butterworth and Co, Ltd, L., 1959, p. 523. [Вопросы горения, Материалы VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Металлургиздат, 1963].
10. Calcoate H. F. *Third Symposium on Combustion, Flame, and Explosion Phenomena*, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1949, p. 245.
11. Smith F. A. *Chem. Rev.*, 1937, v. 21, p. 389.
12. Diederichsen J., Wolfhard H. C. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, v. 52, p. 1103.
13. Kaskan W. E. *Sixth Symposium (International) on Combustion*, Reinhold Publishing Corp., N.—Y., 1957, p. 134. (Вопросы горения. Материалы VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Металлургиздат, 1963).
14. Botha J. P., Spalding D. B. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A225, 71, 1954.
15. Lewis B., von Elbe G. *Combustion, Flames and Exposions of Gases*, Academic Press, Inc., N.—Y., 1951. (Льюис Б. и Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы. Пер. с англ. ИЛ, 1946).
16. Anderson J. W., Fein R. S. *J. Chem. Phys.*, 1949, v. 17, p. 1268.
17. Fristrom R. M., Westenberg A. A. *Eighth Symposium (International) on Combustion*, the Williams and Wilkins Company, Baltimore 1962, p. 438.
18. Sage J. A., Weinberg F. J. *Seventh Symposium (International) on Combustion* Butterworth and Co., Ltd., L., 1959, p. 464. [Вопросы горения, Материалы VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Металлургиздат, 1963].
19. Calcoate H. F. *Ninth Symposium (International) on Combustion*, Academic Press Inc., N.—Y., 1963, p. 622.
20. Various authors. *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, Papers on Flame Stabilization and Quenching, the Williams and Wilkins Comp., Baltimore, 1949, p. 3.
21. Zukoski E. E., Marble F. E., *Combustion Research and Review*, Butterworth and Co., Ltd, L, 1955.
22. Eisenman J. H. *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 1949, v. 42, p. 541.

23. J o s t W. Explosion and Combustion Processes in Gases, McGraw-Hill Company, N.-Y., 1946, p. 210. (Юст В. Взрывы и горение в газах. Пер. с нем. ИЛ, 1952).
24. A v e r y W. H., H a r t R. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 1634.
25. A v e r y W. H. Fifth Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp, N.-Y., 1955, p. 86.
26. L o n g w e l l J. P., W e i s s M. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 1634.
27. S p a l d i n g D. B. Combustion of Single Droplets and Sprays Selected Combustion Problems AGARD, Butterworth and Co., Ltd, L., 1954, p. 340.
28. P e n n e r S. S. Chemical Rocket Propulsion and Combustion Research, Gordon and Breach, N.Y., 1962.
29. F r i e d m a n R., M a c e k A. Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press Inc., N.—Y., 1963, p. 703.
30. S m i t h e l l s A., I n g l e H. Trans. Chem. Soc., 1892, v. 61, p. 204.
31. M a r k s t e i n G. H., S o m e r s L. M. Fourth Symposium (International) on Combustion, The Williams and Wilkins Comp. Baltimore, 1953, p. 527.
32. Л а н д а у Л. ЖФХ, 1944, т. 19, с. 77.
33. M a r k s t e i n G. H. Seventh Symposium (International) on Combustion Butterworth and Co, Ltd, L, 1959, p. 289. (Вопросы горения. Материалы VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Metallurgиздат, 1963.).

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛАМЕНАХ

Все процессы, происходящие в пламенах, в конце концов можно рассматривать как молекулярные, т. е. процессы, характеризующиеся взаимодействием и изменением различных веществ в масштабе молекул (или атомов). Ядерные явления в этот раздел не включены. Те процессы, которые связаны с постоянными изменениями в веществе (химическая реакция), рассматриваются в следующей главе. В этой главе обсуждаются другие явления, существенные для детального изучения пламен. Они объединяются термином «физические процессы».

Помимо молекулярной точки зрения, необходимо также использовать положения гидродинамики, согласно которым пламенную систему рассматривают как континуум с приписываемыми ему механическими свойствами. Это означает, что размеры аппаратов и объемы, в которых идут процессы горения, много больше длины свободного пробега молекул в «непрерывной среде». Наибольшая длина свободного пробега молекул для условий, рассматриваемых в этой книге (при высокой температуре и низком давлении), порядка 10^{-5} м, так что допущение непрерывности справедливо во всех случаях, за исключением, возможно, некоторых мельчайших отборных зондов (см. гл. VIII). Таким образом, при исследовании основных физических процессов в пламени мы должны найти способ совместить одновременно точки зрения молекулярной физики и гидродинамики.

Поскольку уравнения, описывающие поведение континуума, могут быть получены из статистики частиц путем использования кинетической теории газов, рассматриваемый здесь подход ближе к молекулярной физике. Основная теория, лежащая в основе всей этой темы, — так называемая кинетическая теория разбавленных газов Чапмэна—Энскога. Эта теория изложена в классическом труде Чапмэна и Коулинга [1]. Она также рассмотрена и развита дальше в монументальном труде Гиршфельдера, Картисса и Берда [2], к которому заинтересованный читатель может обратиться для получения исчерпывающего ответа. Мы же будем использовать результаты этой теории. Те данные, которые необходимы для рассмотрения пламенных процессов, кратко изложены в этой главе.

1. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Допущения, ограничения и приближения

С самого начала полезно указать основные условия, при которых применима теория, а также в какой степени интересующие нас пламенные системы удовлетворяют этой теории.

1. Градиенты макроскопических переменных пламени (температура, плотность и др.) достаточно малы и их количественное изменение происходит на расстояниях, больших длины свободного пробега. О необходимости этого условия уже упоминали при рассмотрении газообразного потока как континуума. Оно определяется тем, что кинетическая теория Чапмэна—Энскога основана на разложении в ряд функции распределения молекулярной скорости. Если оставлены только два первых члена (возмущения первого порядка), то уравнение, описывающее изменение функции распределения в пространстве и во времени для неравновесной системы (например, уравнение Больцмана) может быть решено. Далее указывается, что выражения для описания потоков с различными физическими переменными содержат только первые производные. Другими словами, в первом приближении градиенты предполагаются небольшими. Как уже указывалось, наибольшая длина свободного пробега составляет 10^{-5} м. Это означает, что расстояния, на которых совершаются заметные макроскопические изменения, должны быть меньше 10^{-4} м.

Как будет показано в последующих главах, такое расстояние примерно соответствует достижимой разрешающей способности экспериментальных измерений переменных величин в пламенах. В частности, для применения этой теории необходимо, чтобы удовлетворялось условие

$$L (\partial \ln \xi / dZ) \ll 1,$$

где L — длина свободного пробега;
 ξ — любая физическая переменная;
 Z — координаты.

Имеются интересные экспериментальные данные о порядке величины $\partial \ln \xi / dZ$, которая не превышает $(1 - 2) 10^3 \text{ м}^{-1}$. Даже в крайнем случае

$$L (\partial \ln \xi / dZ) \approx 10^{-2}.$$

Это — достаточная степень удовлетворения требующимся условиям. В общем только в случае детонации и взрывных волн недостаточно основываться только на теории, допускающей наличие возмущений лишь первого порядка, поскольку градиенты очень велики.

2. Плотность газов достаточно низка, чтобы рассматривать только лишь бинарные соударения. При температуре 298°К и давлении $101,3 \text{ кн/м}^2$ (1 ат) отношение числа тройных соударе-

ний к числу двойных составляет около 10^{-3} . Только при очень высоких давлениях в пламени это условие может не выполняться, поэтому мы не будем рассматривать такие системы.

3. Газ состоит из частиц, которые испытывают упругие соударения (нет внутренних степеней свободы) и характеризуются сферическими симметричными силовыми полями. Вследствие этих условий ограничивается применение теории к одноатомным газам, что исключает ее приложение ко всем пламенным системам. Однако, как мы увидим дальше, ситуация не столь уж печальная. Степень соответствия пламенных систем этим условиям будет обсуждаться в главе XI.

4. Соударения частиц рассматриваются с точки зрения классической механики. При высоких температурах и относительно низких плотностях пламен квантовые эффекты вследствие неразличимости частиц или сравнимости дебройлевских длин волн с диаметром частиц будут, очевидно, пренебрежимо малы.

Указанные условия являются основными. Время от времени в последующем тексте мы будем, конечно, делать много других допущений и приближений, менее фундаментальных и носящих более частный характер для различных пламенных систем. Они будут отмечены и обоснованы по мере изложения материала.

Обобщенные уравнения сохранения

Некоторые основные идеи и определения кинетической теории разбавленных газов особенно существенны применительно к пламенным процессам. Первым и наиболее важным является понятие молекулярной функции распределения $f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$, которая дает возможность находить молекулы химического вещества i во время t в интервале $d\vec{r}$ около \vec{r} и скорости в интервале $d\vec{v}_i$ около \vec{v}_i . Так, в статистическом количестве газа dn_i число i молекул на единицу объема в интервале \vec{r} и \vec{v}_i равно

$$dn_i = f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) d\vec{r} d\vec{v}_i. \quad (\text{III-1})$$

С точки зрения равновесной статистической механики, функция распределения не зависит от положения и времени и ее можно выразить законом Максвелла—Больцмана:

$$f_i(\vec{v}_i) = n \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_i v_i^2}{2kt} \right), \quad (\text{III-2})$$

где n — общее число молекул;
 m_i — молекулярная масса вещества;
 k — газовая постоянная Больцмана;
 v_i — абсолютное значение \vec{v}_i ;
 T — абсолютная температура.

В более общем случае (неравновесное состояние) функция распределения зависит от положения и времени, и ее изменения определяются уравнением Больцмана. Оно подробно описано в других работах [2], а его приложение будет рассмотрено ниже.

Молекулярная скорость \vec{v} , используемая в определении функции распределения, — это линейная скорость относительно фиксированных пространственных координат. Среднюю скорость для молекул вещества i можно определить как

$$\vec{v}_i(\vec{r}, t) = \frac{1}{n_i} \int \vec{v} f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) d\vec{v}_i, \quad (\text{III-3})$$

где \vec{v} — скорость, которая, будучи умноженной на величину плотности n_i , даст плотность потока (т. е. количество, проходящее через единицу площади в единицу времени) молекул вещества i , видимого неподвижному наблюдателю, находящемуся в любой точке \vec{r} в момент времени t . По определению, общая массовая плотность выразится как

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i n_i m_i, \quad (\text{III-4})$$

Средняя массовая скорость определяется как

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\rho} \sum_i n_i m_i \vec{v}_i. \quad (\text{III-5})$$

Это известная «скорость газа», или скорость течения континуума, которая используется в аэродинамике. Эту макроскопическую скорость измеряют трубкой Пито. Конечно, удобно определить скорость диффузии \vec{V} для представления макроскопического расхода вещества i в связи со средней массовой скоростью

$$\vec{V}_i(\vec{r}, t) = \vec{v}_i - \vec{v}. \quad (\text{III-6})$$

Все эти скорости должны быть четко усвоены, так как далее они будут часто использоваться. Заметим также, что сопоставление уравнения (III-4) с уравнением (III-6) дает

$$\sum_i n_i m_i \vec{V}_i = \sum_i n_i m_i (\vec{v}_i - \vec{v}) = 0. \quad (\text{III-7})$$

Из этого уравнения видно, что не может быть потока массы, обусловленного только диффузией.

Основными переменными, которые полностью описывают состояние химически реагирующей смеси (такой, как пламя) в точке \vec{r} , t временно-пространственных координат, являются температура T , средняя массовая скорость \vec{v} , и величины (моляр-

ные) плотностей * N_i для всех присутствующих химических веществ. Давление p можно получить из уравнения состояния идеального газа

$$p = NRT; \quad (\text{III-8})$$

$$N = \sum_i N_i.$$

Не находя функции молекулярного распределения f_i , можно показать [2], что известные уравнения аэродинамики (общие уравнения Навье-Стокса) получаются из уравнения Больцмана. Так, уравнение сплошности вещества i имеет вид

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + \nabla \cdot [N_i (\vec{v} + \vec{V})] = K_i, \quad (\text{III-9})$$

где K_i — общая молярная скорость появления и исчезновения вещества i в единице объема в единицу времени в результате химической реакции. Согласно закону сохранения вещества

$$\sum_i M_i K_i = 0. \quad (\text{III-10})$$

Если уравнение (III-9) умножить на M_i и просуммировать по всем i , получим общее уравнение сплошности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0. \quad (\text{III-11})$$

Сохранение количества движения при отсутствии внешних сил выражается уравнением движения

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (\text{III-12})$$

где \mathbf{P} — тензор давления, обсуждаемый в следующем разделе. Уравнение сохранения энергии (без учета внешних сил) можно окончательно записать как

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{H}}{\partial t} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \bar{H} - \frac{1}{\rho} [\nabla \cdot (\rho \vec{v}) - \nabla \cdot (\vec{q} + \\ + \vec{q}_R) - \mathbf{P} : \nabla \vec{v}] = 0, \end{aligned} \quad (\text{III-13})$$

где \bar{H} — удельная энтальпия смеси;

$\vec{q} + \vec{q}_R$ — вектор потока энергии.

Уравнения (III-9), (III-11)—(III-13) — это основные соотношения, описывающие динамику любой реагирующей смеси. В том

* Обычно удобнее иметь дело с числом молей в единице объема (N_i), чем с числом молекул в единице объема (n_i).

виде, как они записаны, эти уравнения для всех практических целей являются совершенно строгими (исключая пренебрежение внешними силами, такими как силы тяготения, которые не рассматриваются). Они обеспечивают надежную отправную точку при исследовании структуры пламени. Однако часты случаи, когда совершенная строгость математического описания сочетается с полной невозможностью практического использования, и это целиком применимо к данному случаю. Чтобы использовать эти уравнения, их необходимо упростить. Эти упрощения будут вводиться и обосновываться по мере необходимости.

Коэффициенты переноса

Основные уравнения сохранения, представленные в общей форме, содержат величины \vec{V} , $\vec{q} + \vec{q}_R$ и \mathbf{P} , которые требуют дальнейшего пояснения.

Они ассоциируются соответственно с потоками материи, энергии и количества движения, обусловленными градиентами различных макроскопических переменных. Решение уравнения Больцмана [1, 2] дает выражение для скорости диффузии

$$\vec{V}_i = \frac{N^2}{N_i \rho} \sum_j M_j D_{ij}^* \left[\nabla \frac{N_j}{N} + \left(\frac{N_j}{N} - \frac{N_j M_j}{\rho} \right) \nabla \ln p \right] - \frac{1}{N_i M_i} D_i^{T*} \nabla \ln T, \quad (\text{III-14})$$

где D_{ij}^* — коэффициент многокомпонентной диффузии ($D_{ji} = 0$); D_i^{T*} — коэффициент многокомпонентной термодиффузии.

Для бинарной смеси D_{ij}^* — такой же, как и обычный коэффициент бинарной диффузии D_{ij} , в то время как для многокомпонентного случая D_{ij}^* связан с различными коэффициентами бинарной диффузии. Уравнение (III-14) устанавливает, что скорость диффузии вещества i (т. е. скорость, которая, будучи умноженной на N_i , дает общий поток i относительно средней массовой скорости) определяется членами, пропорциональными градиентам его концентрации, давления и температуры. Таким образом, этим уравнением введены и объяснены обычный коэффициент переноса или концентрационная диффузия, диффузия вследствие давления D_{ij}^* и термодиффузия D_i^{T*} . Аналогичным образом вектор потока энергии дается выражением

$$\vec{q} + \vec{q}_R = -\lambda \nabla T + \sum_i N_i H_i \vec{V}_i + \frac{RT}{N} \sum_{i,j} \frac{N_j D_i^{T*}}{M_i D_{ij}} (\vec{V}_i - \vec{V}_j) + \vec{q}_R, \quad (\text{III-15})$$

где H_i — молярная энтальпия вещества;

λ — коэффициент теплопроводности;

\vec{q}_R — приход энергии в результате излучения.

Это соотношение показывает, что поток энергии, проходящей через смесь, складывается из потоков обусловленных средней массовой скоростью (т. е. конвекцией), теплопроводностью, диффузией и взаимной термодиффузией, так же как и излучением. В это соотношение введен коэффициент переноса теплопроводностью λ .

Тензор давления второго ранга

$$\mathbf{P} = p\vec{U} - \eta \left[\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^t - \frac{3}{2} (\nabla \cdot \vec{v}) \vec{U} \right], \quad (\text{III-16})$$

где \vec{U} — двучленный элемент;

t — перестановка.

Диагональные элементы тензора давления являются нормальными напряжениями. Недиагональные элементы — это напряжения сдвига, обусловленные градиентами скорости, которые исчезают при равновесии. Элементы тензора давления представляют собой компоненты потока количества движения. В это уравнение введен коэффициент переноса для количества движения — касательная вязкость η . Третий член, содержащий коэффициент объемной вязкости, исчезает из уравнения (III-16), так как он равен нулю для разбавленных одноатомных газов и пренебрежимо мал для многоатомных газов во всех случаях, рассматриваемых в книге.

Оценка переменных коэффициентов переноса связана со сложным переплетением теории и эксперимента, более полно об этом говорится в гл. XI. Пока достаточно указать, какие явления переноса будут действительно рассмотрены при изучении пламени, и обосновать пренебрежение пропущенными явлениями. Во-первых, будем считать простой случай одномерной ламинарной зоны пламени типичным для данного обсуждения. В таком идеализированном примере, когда газ движется перпендикулярно фронту пламени, градиент средней массовой скорости направлен вдоль течения, обозначаемого осью z . Для данного случая тензор давления из уравнения (III-16) определяется следующим образом:

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} p + \frac{2}{3} \eta \frac{\partial v_z}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & p + \frac{2}{3} \eta \frac{\partial v_z}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & p - \frac{4}{3} \eta \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (\text{III-17})$$

Как будет подробно показано в последующих главах, типичные нормальные к фронту пламени градиенты скорости имеют порядок $\partial v_z / \partial z \approx 10^2 \text{ сек}^{-1}$, в то время как вязкости — порядка $\eta \approx 10^{-4} \text{ н/(м} \cdot \text{сек)}$ [$10^{-4} \text{ Г/(см} \cdot \text{сек)}$]. Так, мы имеем

$$\eta (\partial v_z / \partial z) \approx 10^{-2} \text{ н/(м} \cdot \text{сек}^2) [10^{-2} \text{ Г/(см} \cdot \text{сек}^2)],$$

в то время как давление пламени меняется в пределах $1-100 \text{ кн/м}^2$ ($0,01-1 \text{ ат}$) или $10^4-10^6 \text{ н/(м} \cdot \text{сек}^2)$ [$10^4-10^6 \text{ Г/(см} \cdot \text{сек}^2)$].

Таким образом, влиянием вязкости на тензор давления можно пренебречь в сравнении со статическим давлением окружающей среды, и в дальнейшем коэффициенты вязкости не будут учитываться.

Поскольку скорости газа в интересующих нас пламенах низки (много меньше скорости звука), градиентом давления можно пренебречь. Это ясно видно из уравнения движения (III-12). Для простого случая одномерного установившегося течения и макроскопических изменений градиент ($\rho v_z = \text{const}$)

$$\rho v_z \Delta v_z = -\Delta p.$$

Типичные значения

$$\rho v_z \approx 10^{-1} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек})$$

и (поперек фронта пламени) $\Delta v_z \approx 10 \text{ м}/\text{сек}$, так что величина Δp составляет $\sim 1 \text{ н}/(\text{м} \cdot \text{сек}^2)$ [$1 \text{ Г}/(\text{см} \cdot \text{сек}^2)$] или $0,1 \text{ н}/\text{м}^2$ (10^{-6} ат). Следовательно, для наших целей пламена можно рассматривать как системы с постоянным давлением. Поскольку член градиента давления в уравнении (III-14) много меньше члена концентрационного градиента, диффузией вследствие давления также можно пренебречь. Далее, во всех случаях, когда речь будет идти о «диффузии», следует помнить, что имеется в виду концентрационная диффузия.

Гораздо труднее решить задачу о термодиффузии в пламенах, поскольку это очень сложное явление. Чтобы получить некоторое представление о ситуации, удобно считать данное химическое вещество i компонентом бинарной смеси, в которой все другие вещества соединены вместе и образуют второй компонент. Это важное упрощение, используемое во всех последующих детальном описаниях пламени, обосновано ниже более полно. Пока достаточно заметить, что при таком упрощении уравнение (III-14) сводится к виду

$$V_i \sim \frac{d(N_i/N)}{dz} + \frac{k_T}{T} \frac{\partial T}{\partial z},$$

где k_T — так называемое термодиффузионное отношение [2], которое включает отношение D_i^T/D_{ij} и состав. Значение k_T для типичных пламенных соединений имеет порядок 10^{-3} — 10^{-2} см^{-1} , а максимальное значение $(1/T) \frac{dT}{dz}$ — порядок 10, так что наибольшее значение члена термодиффузии может быть около 10^{-2} — 10^{-1} . Порядок величины концентрационного градиента обычно составляет 10^{-1} — 1 см^{-1} , но в некоторых случаях может быть значительно меньше. Итак, можно сказать, что величина термодиффузии, как правило, меньше величины обычной диффузии, в некоторых случаях различие выражается не очень резко. Практически приходится пренебречь эффектом термодиффузии, это обусловлено

сложностью вопроса и необходимостью иметь данные о коэффициентах термодиффузии, которых обычно нет в распоряжении исследователя. Однако должно быть ясно, что в некоторых случаях это пренебрежение не может быть обосновано настолько полно, как обоснованы упоминавшиеся выше упрощения.

2. ИЗЛУЧЕНИЕ

Осталось обсудить член, характеризующий излучение \vec{q}_R в выражении вектора потока энергии. Рассмотрение такого сложного вопроса, как излучение и поглощение в пламенах, находится вне пределов этой книги. Детально этот вопрос разобран в работах [2—4]. Для нас же интерес представляет конечный результат процесса излучения как механизма передачи энергии, т. е. составная часть вектора потока тепла.

Большинство пламен характеризуется видимым излучением, и часто (ошибочно) «пламенем» называют проявление хемилюминисценции. Последняя обусловлена излучением в дискретных полосах различных соединений, находящихся в возбужденных электронных состояниях. Примерами могут служить ОН, СС и СН-радикалы, которые временно образуются в результате реакций в зоне пламени *. Присутствие нестабильных соединений является, несомненно, важным фактором в рассмотрении цепного механизма большинства пламенных реакций, в том числе и хемилюминисцентного излучения, которое обусловлено их появлением. Будем считать, что ни эти и ни фотохимические реакции (т. е. реакции, вызываемые излучением) не имеют существенного значения для пламенных систем. Поскольку нас интересует структура пламени, то проблема изучения радиационных процессов сводится к изучению роли этого механизма передачи энергии внутри зоны пламени, а также влияния тепловых потерь из пламени на его структуру. Газовая смесь в любой точке пламени может одновременно излучать и поглощать энергию. Радиационная часть вектора потока тепла может быть отнесена к скоростям излучения $R_{\text{и}}$ и поглощения $R_{\text{п}}$ в единице объема

$$\nabla \cdot \vec{q}_R = R_{\text{и}} - R_{\text{п}}. \quad (\text{III-18})$$

Прежде всего следует отметить то обстоятельство, что интересующие нас пламена являются относительно прозрачными [3], т. е. количество полупоглощающих пламенных газов не велико, особенно в инфракрасной области спектра, которая практически характеризует энергию теплового излучения при температурах, характерных для обычных пламен (300—3000° К). Таким образом, величиной поглощения $R_{\text{п}}$ можно обоснованно пренебречь.

* Совершенно очевидно [3], что в определенных случаях эти соединения могут быть возбуждены термическим или химическим путем.

Как уже говорилось, излучение пламени состоит из теплового и хемилюминисцентного. Тепловая часть будет такой, какая ожидается по равновесному* распределению (по Максвеллу—Больцману) определенных соединений, излучающих в инфракрасной области. Обычными пламенными соединениями этого типа являются H_2O , CO_2 , CO , углеводороды, альдегиды и др. Одноядерные молекулы, такие как O_2 , N_2 и H_2 , которые составляют большую часть в пламени, не поглощают и не излучают в инфракрасной области, поэтому они не столь важны. Практически невозможно дать предварительную количественную оценку важности радиационных потерь пламени в результате хемилюминисценции или тепловых потерь в окружающее пространство. В связи с малой концентрацией хемилюминисцирующих радикалов, таких как CS , CN , OH , трудно понять, как этим механизмом можно объяснить большие потери энергии.

Экспериментально установлено [5], что, например, в пламени CO около одной четвертой общей выделяемой химической энергии расходуется на излучение в окружающую среду. Так как эти потери резко снижаются при добавлении незначительных количеств водяного пара (как известно, эффективно вызывающего колебательное затухание вследствие соударений), сделан вывод о том, что это излучение есть не что иное, как люминисценция, — вероятно, вне пределов видимой области. Энергетические потери такой величины должны значительно влиять на структуру пламени. Однако, как будет показано в гл. VII, измеренное значение температуры газа в той области факела, где горение завершилось, обычно близко к рассчитанному, исходя из термодинамических соображений без учета потерь энергии. Это справедливо даже при исследовании пламени CO . Итак, радиационными потерями также можно пренебречь, поэтому они исключены из дальнейшего обсуждения.

3. ПОНЯТИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Основное статистическое определение «температуры» дано при помощи функции распределения Максвелла—Больцмана [2]. Это—параметрическая характеристика системы, находящейся в равновесном состоянии. Она означает широту распределения энергии, которой обладают частицы, составляющие эту систему. Когда рассматриваемая энергия есть кинетическая энергия поступательного движения газовых частиц $m_i v_i^2/2$, как в уравнении (III-2), определяемая температура является «поступательной» температурой газа. Реальные молекулы газа имеют одну или более

* Иногда не достигается равновесие между поступательной и внутренними степенями свободы в пламенах, что объясняется медленной релаксацией возбужденных соединений в химических реакциях; возникающая радиация является нетепловой, и ее иногда считают формой хемилюминисценции.

внутренних степеней свободы — вращательную, колебательную или электронную. Обычно полагают, что эти степени свободы не взаимодействуют между собой и можно четко определить вклад каждой из них в общую энергию. В этом случае можно говорить о других температурах, соответствующих распределению этих внутренних энергий. Таким образом, мы можем говорить о «колебательной температуре» газа, как о параметре, который позволяет строго описать распределение равновесной колебательной энергии, используя уравнение Максвелла—Больцмана. Эта возможность определения разделенных температур означает, конечно, что система может находиться в равновесии по отношению к каждой степени свободы, но различные степени свободы могут и не находиться в равновесии друг с другом, так что $T_{\text{пост}} \neq T_{\text{кол}} \neq T_{\text{вращ}} \neq T_{\text{элект}}$. Только в том случае, когда достаточно времени для достижения в системе полного равновесия, речь будет идти просто о «температуре» (согласно определению), характеризующей все распределение энергии.

Как мы видим, понятие температуры неразрывно связано с требованием равновесия, и если какая-нибудь степень свободы не соответствует равновесному состоянию (т. е. не описывается функцией распределения Максвелла—Больцмана), то ей, строго говоря, не может быть приписана та или иная температура. Системы, подобные ламинарным пламенам, являются определенно неравновесными. Поэтому возникает проблема обоснования использования понятия температуры для таких систем. Чтобы это сделать, мы должны прибегнуть к предположению локального равновесия. Оно означает, что в каком-либо объеме газа с размерами, меньшими по сравнению с возможной объемной разрешающей способностью измерения, распределение энергии частиц близко к максвелловскому, так что газ в этом объеме может характеризоваться температурой. Интересующая нас температура для ламинарных пламен — это поступательная температура, так как именно она использована в уравнении состояния и расчетах параметров переноса.

Локальное поступательное равновесие достигается очень быстро, для этого требуется всего несколько соударений. Так как мы уже сделали несколько основных допущений при описании газового пламени или континуума, положив, что все изменения происходят на расстояниях, больших длины свободного пробега, ясно, что допущение о локальном поступательном равновесии обосновано. Поступательная температура может быть определена в любой измеряемой «точке» пламени. Поскольку обмен поступательной энергии с внутренними степенями свободы (особенно с колебательной) — процесс более медленный, очевидно, что в некоторых пламенах эти распределения не могут характеризоваться даже локальным равновесием. Действительно, такие случаи можно наблюдать, используя методы спектроскопии. Более подробное обсуждение температур пламен дается в работе [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Chapman S., Cowling T. G. The Mathematical Theory of Nonuniform Gases, Cambridge University Press, Cambridge, 1939 (Чепмен С., Каулинг Т. Д. Математическая теория неоднородных газов. Пер. с англ. ИЛ, 1960).
2. Hirschfelder J. O. a. oth. The Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, Inc, N.-Y., 1954 (Гиршфельдер Дж. и др. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. ИЛ, 1961).
3. Gaydon A. G. Spectroscopy and Combustion Theory 2d ed, Chapman and Hall, Ltd, L, 1948 (Гейдон А. Г. Спектроскопия и теория горения. Пер. с англ. ИЛ, 1950).
4. Magee J. L. The Effect of Radiation in Flames, Univ. Wisc, Naval. Res. Lab. Rept, 1950.
5. Hall D. A., Tawada K., Trans. Faraday Soc., 1930, v. 26, p. 600.
6. Temperature. Its Measurement and Control in Science and Industry, v. II, Reinhold Publishing Corporation, N.-Y., 1955 [Температура и ее измерение. Сб. докладов на III Международном симпозиуме по термометрии (Вашингтон, 1954). Пер. с англ. ИЛ, 1960].

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛАМЕНИ

Если изучать химические процессы с точки зрения неядерных реакций, то задачу можно разделить на две части: какие химические изменения имеют место при данных условиях и какова скорость этих изменений. Изучение химических изменений в пламени, как и в других системах, представляет собой весьма сложную проблему, решение которой связано с выяснением механизма или пути реакции. Данному вопросу посвящена значительная часть главы XIII. Определение продуктов химических превращений, образующихся в результате реакций, обычно много легче, по крайней мере, для большинства известных пламенных систем. Однако для этого требуется в значительной степени использовать законы химической термодинамики, основные принципы которой рассматриваются в этой главе.

Скорость протекания реакций — это область химической кинетики, глубокое изучение которой применительно к пламенам имеет важное значение. В этой главе мы рассмотрим основные идеи и определения химической термодинамики и кинетики, которые необходимы для дальнейшего изложения. Оба предмета детально изложены во многих трудах [1—5].

1. ТЕРМОДИНАМИКА

Определения и допущения

Первый закон термодинамики в общей форме может быть записан

$$dE = \delta Q - \delta W, \quad (IV-1)$$

где dE — изменение внутренней энергии системы, которая поглощает или затрачивает количество тепла δQ и количество работы δW .

Мы будем придерживаться обычного допущения, принятого химиками, о том, что поглощаемое тепло и производимая системой работа положительны. Величина dE зависит только от начального и конечного состояний системы; величины δQ и δW зависят от пути, который проходит система от начального до конечного

состояния. Термодинамическая функция, которая наиболее часто используется в изучении пламен, это — энтальпия, определяемая как

$$H = E + pV, \quad (IV-2)$$

где p — давление;
 V — объем.

Так как E , p и V являются функциями только состояния, то и H также — функция состояния. Будем записывать молярные количества заглавными буквами, а количество, отнесенное к 1 кг, обозначать значком — над буквой. Так, H_i представляет собой энтальпию 1 моль чистого вещества (соединения) i , а \bar{H}_i — энтальпия 1 кг соединения. Символом H (если нет иного примечания) обозначена энтальпия неуказанного количества вещества в рассматриваемой системе.

Для использования в исследованиях пламени обычно достаточно рассматривать термодинамику только идеальных газов, т. е. подчиняющихся уравнению состояния газа

$$pV = NRT, \quad (IV-3)$$

а энтальпия есть функция только температуры, так что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (IV-4)$$

Это справедливо для относительно низких давлений, $101,3 \text{ кн/м}^2$ (1 ат) или меньше, используемых в большинстве работ, описываемых в этой книге.

Будем рассматривать некоторую массу способной реагировать газовой смеси как термодинамическую систему, в которую тепло добавляется или из нее удаляется так, что она остается изотермической.

Уравнение (IV-1) и дифференциальную форму уравнения (IV-2) можно просуммировать следующим образом:

$$dH = \delta Q - \delta W + p dV + V dp. \quad (IV-5)$$

Поскольку интерес представляют исключительно системы, совершающие только работу расширения против окружающей среды, то может быть использовано соотношение

$$\delta W = p dV. \quad (IV-6)$$

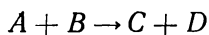
Более того, если сделать допущение о постоянстве давления (это обосновано в гл. III для низко-скоростных пламенных систем), то уравнение (IV-5) примет вид

$$(dH)_p = (\delta Q)_p \quad (IV-7)$$

или для конечных изменений

$$(\Delta H)_p = Q_p. \quad (IV-8)$$

Итак, для химических превращений при постоянном давлении, когда совершается только механическая работа против окружающей среды, изменение энтальпии системы равно теплу, выделенному или поглощенному в результате реакции, ΔH_p , называемой теплотой реакции при постоянном давлении. Например, для реакции

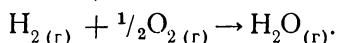


мы имеем

$$\Delta H = H_C + H_D - (H_A + H_B). \quad (\text{IV-9})$$

Так как H_i — функция температуры, то и ΔH также функция температуры.

При данной температуре ΔH можно измерить экспериментально. Вполне определенная теплота реакции, характеризующая образование данного химического соединения из элементов, называется теплотой образования ΔH_f . Так, для образования паров воды



Теплота образования

$$(\Delta H_{\text{H}_2\text{O}})_f = H_{\text{H}_2\text{O}(g)} - H_{\text{H}_2(g)} - \frac{1}{2}H_{\text{O}_2(g)}. \quad (\text{IV-10})$$

Заметим, что необходимо указывать агрегатное состояние воды. Если вода находится в виде жидкости, то требуется другое количество теплоты.

Это отмечается также, когда необходимо указать стандартное состояние (указывается индексом «нуль») для многих термодинамических величин. Оно обычно совпадает с наиболее стабильной формой, твердой или жидкой, при давлении $101,3 \text{ кн/м}^2$ (1 ат) и данной температуре. Для идеальных газов, согласно определению, энтальпия не зависит от давления, но при описании реальных газов стандартное состояние также указывают при давлении $101,3 \text{ кн/м}^2$ (1 ат).

Поскольку только тепловые изменения могут быть определены экспериментально, необходимо прийти к некоторому соглашению относительно табулированных значений энтальпии, чтобы теплоты реакции, полученные сложением индивидуальных энтальпий, как это сделано в уравнении (IV-9), были точными и последовательными. Другими словами, для согласованности действий желательно иметь способ табулирования абсолютных молярных энтальпий H_i . Это обычно выполняют путем произвольного установления значения нуля для элементов в их стандартных состояниях при рекомендуемой температуре 298° К . Как видно из уравнения (IV-10), абсолютная энтальпия воды в газообразном состоянии при давлении $101,3 \text{ кн/м}^2$ (1 ат) и 298° К численно равна ее теплоте образования при этих условиях. Можно записать

$$(H_{\text{H}_2\text{O}}^0)_{298} = (\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0)_f, 298. \quad (\text{IV-11})$$

Эта величина в данном случае будет отрицательной, так как образование воды из ее элементов — процесс экзотермический. Абсолютные энтальпии других веществ при 298° К могут быть получены аналогичным образом из определения теплоты образования или косвенно путем сложения и вычитания соответственно выбранных теплот реакций. Последняя операция (закон Гесса постоянства суммы теплот) возможна потому, что энтальпия есть термодинамическая функция состояния.

Получить энтальпию при температуре, отличающейся от 298° К, возможно путем использования теплоемкости при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{IV-12})$$

Далее будем опускать индекс p , так как речь будет идти только о теплоемкости при постоянном давлении. Теплоемкость можно измерить, так как она связана только с тепловыми изменениями. Во многих случаях теплоемкость можно точнее определить по спектроскопическим данным и законам статистической механики [6]. Во всяком случае, интегрируя уравнение (IV-12), получим

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C dT. \quad (\text{IV-13})$$

Во многих источниках приведены табулированные значения величин $H_T^0 - H_{298}^0$ и теплот образования. Зная их значения, можно использовать уравнения (IV-11) и (IV-13) для получения абсолютной энтальпии при любой температуре:

$$H_T^0 = \Delta H_{f, 298}^0 + (H_T^0 - H_{298}^0). \quad (\text{IV-14})$$

Для расчетов пламени использовано другое выражение энтальпии. При выводе уравнения (IV-7) сделано следующее допущение: тепло, выделяемое в результате реакции, отводится или подводится к газу, так что его температура остается постоянной. Другими словами, это не изолированная система, но если некоторый объем газа проходит через зону пламени без приобретения или потери тепла, то, принимая во внимание только начальное (дореакционное) и конечное (послереакционное) состояние газа, систему можно считать адиабатной, и $\delta Q = 0$. Все тепло химической реакции расходуется на нагрев системы. Чисто адиабатные условия не выполняются, если, например, радиационные потери значительны, но, как указывалось в главе III, этот вид потерь энергии не столько существен. Газовый объем, находящийся в реакционной зоне, не является адиабатным, поскольку, как выяснено в главах III и XI, происходит передача энергии в ре-

зультате молекулярного переноса. С учетом только начального и конечного состояний газа при $\delta Q = 0$ из уравнения (IV-7) следует, что

$$dH = 0. \quad (\text{IV-15})$$

Это соотношение показывает, что в пламени при отсутствии тепловых потерь и постоянном давлении переход газа из первоначального состояния к конечному (газ полностью прореагировал) происходит без изменения энтальпии, т. е. сумма индивидуальных энтальпий реагентов при входной температуре равна сумме энтальпий продуктов при конечной температуре продуктов сгорания (на единицу массы смеси). Ниже будет коротко рассмотрен протекающий из этого практический результат.

Все дальнейшее обсуждение основано только на первом законе термодинамики. Для наших целей нет необходимости обращаться ко второму закону и его важным следствиям, за исключением только тех, которые лежат в основе фундаментального понятия, вводимого в этой главе, а именно — константы равновесия. Рассмотрим химическую реакцию общего типа для газов



Тогда, по определению, при равновесном состоянии реагентов и продуктов отношение парциальных давлений будет равно

$$K = \frac{p_E^e p_F^f}{p_A^a p_B^b}. \quad (\text{IV-17})$$

Это и есть константа равновесия *.

Константу равновесия, конечно, можно также выразить через величины концентраций, но для случая газов парциальные давления более удобны. Легко можно показать, что K для данной реакции связана с изменением другой термодинамической функции состояния, свободной энергии F при условии стандартного состояния. Величина ΔF для данной реакции имеет первостепенное значение, так как можно показать [1], что для реакции, протекающей самопроизвольно при постоянных температуре и давлении, ΔF должна быть отрицательной. Другими словами, при постоянных T и p протекают только те реакции, которые дают уменьшение свободной энергии. Установим еще одно соотношение:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K \quad (\text{IV-18})$$

и заметим, что значения ΔF_f^0 (стандартной свободной энергии образования из элементов) обычно табулированы в книгах по термо-

* Важно не путать символ K для константы равновесия с символом K_i , используемым для обозначения общей скорости химической реакции.

динамике, они даются вместе с другими упоминавшимися ранее величинами. Они полезны при оценке K для других реакций путем суммирования соответствующих ΔF^0 обычным способом. K есть функция температуры и может быть показано, что

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (\text{IV-19})$$

В этом уравнении изменение энтальпии стандартного состояния ΔH^0 , как мы видели, само является функцией температуры.

Таблицы термодинамических величин составлялись в течение многих лет различными авторами в разное время и с различной степенью точности. Нам представляется, что наиболее полным и удобным источником таких данных является справочник, подготовленный под руководством JANAF (Joint-Army-Navy—Air—Force) и содержащий термодинамические таблицы [7], которые периодически обновляются. Необходимые термодинамические величины приведены для множества соединений обычно для температурного интервала от 0 до 6000° К. Включены все соединения, которые представляют интерес при исследовании пламени.

Эти таблицы широко используются и, возможно, станут стандартным источником термодинамических данных. Более старыми источниками [8, 9] также можно пользоваться, особенно когда таблиц JANAF нет под рукой.

Расчеты свойств равновесного пламени

Основные положения химической термодинамики используют для решения проблем пламени, прежде всего для расчета конечных температуры и состава продуктов сгорания после завершения реакции (для равновесного при данном давлении состояния независимо, конечно, от пути достижения конечного состояния). Решение задачи можно разделить на две части. Прежде всего необходимо определить состав равновесной смеси при данных температуре и давлении. Речь будет идти только о газообразных смесях. Считаем, что в равновесной смеси присутствует L химических элементов в указанных соотношениях, т. е. массовая доля e -того элемента будет a_e , так что

$$\sum_{e=1}^L a_e = 1. \quad (\text{IV-20})$$

Принимаем также, что s химических соединений (молекул, радикалов или атомов) присутствует в смеси и каждое задается молярной долей X_i . Это вносит известную долю неопределенности, что необходимо, поскольку выбор соединений должен зависеть от того, насколько полно мы хотим решить проблему. Строго

говоря, в равновесной смеси содержатся небольшие количества почти всевозможных соединений, образованных из присутствующих элементов. Практически выбор должен быть ограничен теми соединениями, концентрации которых достаточно большие для заметного воздействия на систему. В большинстве случаев требуемое число соединений будет колебаться от 3 до 12. После того как сделан выбор соединений, у нас будет L независимых соотношений вида

$$\frac{A_e \sum_{i=1}^s \nu_{ie} X_i}{\sum_{i=1}^s X_i M_i} = a_e \quad (e = 1, 2, \dots, L), \quad (\text{IV-21})$$

где ν_{ie} — число атомов e -того элемента в молекуле i -того соединения;

A_e — атомная масса e -того элемента;

M_i — молекулярная масса i -того соединения.

Затем можно выбрать S определенных соединений в качестве компонентов системы, исходя из правила фаз Гиббса [2]. Используя только эти компоненты, можно представить себе гипотетическую смесь элементарного состава a_e . В этом случае выбор соединений-компонентов может быть произвольным и определяется условиями удобства. Очевидно, что среди компонентов должны быть представлены все L элементов. Число компонентов равно числу элементов L для большей части представляющих интерес случаев. Однако это условие не всегда является необходимым [10].

L соединений, выбранных в качестве независимых компонентов, могут дать $s-L$ химических реакций, в результате которых образуются L соединений. Для каждой из реакций будет своя константа равновесия K , определяемая уравнением (IV-17), причем K является функцией только температуры. Если парциальные давления соединений выражены через их молярные доли, то, используя равенство $p_i = X_i p$, можно ввести общее давление p в выражение для K при условии, что нет равенства числа соединений, записанных с обеих сторон реакции (потому что при определении равновесного состава необходимо указать давление и температуру).

Итак, из $s-L$ соотношений констант равновесия и L соотношений (IV-21) возможно решение для s концентраций X_i . В каждом конкретном случае эта операция утомительна и однообразна (за исключением простейших задач); обычно такие расчеты выполняют на быстродействующих счетных машинах. Бринкли [11] детально рассмотрел постановку задачи и ее решение.

Вторая фаза расчета состава и температуры пламени основана на использовании условия постоянства энтальпии, выражаемого уравнением (IV-15) для пламени, находящегося в адиабатных условиях.

Если известны температура, давление и состав холодного газа, входящего в зону пламени, то удельную энтальпию несгоревшей (индекс H) смеси можно рассчитать, используя соотношение

$$\bar{H}_H = \frac{\sum_i (X_i)_H (H_i^0)_{T_H}}{\sum_i (X_i)_H M_i}. \quad (\text{IV-22})$$

Абсолютную молекулярную энтальпию при начальной температуре $(H_i^0)_T$ можно найти из таблиц, используя уравнение (IV-14). Соотношение (IV-15) устанавливает, что для адиабатного пламени, находящегося при постоянном давлении, конечная энтальпия продуктов сгорания (индекс n) такая же, как и для газа до сжигания, т. е.

$$\bar{H}_H = \bar{H}_n. \quad (\text{IV-23})$$

Таким образом, расчет заключается в том, что, задавшись конечной температурой пламени T'_n , находят равновесный состав газовой смеси при этой температуре и указанном давлении согласно описанной методике, а затем определяют удельную энтальпию, соответствующую принятой температуре:

$$\bar{H}'_n = \frac{\sum_i (X_i)'_n (H_i^0)_{T'_n}}{\sum_i (X_i)'_n M_i}. \quad (\text{IV-24})$$

Полученное значение \bar{H}'_n затем сопоставляют с \bar{H}'_H и, принимая различные величины T'_n , добиваются выполнения требуемого условия $\bar{H}'_H = \bar{H}'_n$.

Очевидно, что решение задачи можно сильно облегчить, если использовать счетные машины, причем программы описаны в различных статьях [11, 12].

2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Основные понятия и определения

Скорость реакции количественно выражается как изменение во времени концентрации соединений, участвующих в реакции. Эту величину обозначают K_i . Размерность концентрации в последующем изложении выражается в молях на кубический метр (N_i), хотя могут быть использованы и другие единицы.

Так, скорость реакции



можно выразить через изменение концентрации различных соединений:

$$-K_A = -\frac{dN_A}{dt} = -2\frac{dN_B}{dt} = 2\frac{dN_E}{dt} = 2\frac{dN_F}{dt}. \quad (IV-26)$$

Заметим, что скорости исчезновения реагентов отрицательны ($dN_R/dt < 0$), а скорости появления продуктов — положительны. Множитель обусловлен тем, что две молекулы A расходуются при образовании каждой молекулы B .

К настоящему времени экспериментально установлено, что скорость реакции зависит от концентраций реагентов. В частности, для реакции (IV-25) можно записать

$$\frac{dN_E}{dt} = kN_A^2N_B. \quad (IV-27)$$

Коэффициент пропорциональности k обычно называется константой скорости реакции. Этот термин весьма неудачен, так как большая часть усилий в изучении химической кинетики направлена на определение характера зависимости «константы» k от температуры. Однако выражение константы скорости широко используется, и мы также будем его применять. Известны другие названия для k — «коэффициент скорости» или «удельная константа скорости». Важно только отметить различие между скоростью реакции dN_E/dt в уравнении (IV-27) и ее константой скорости k .

Показатель степени в выражении концентрации, появляющийся в выражениях, подобных уравнению (IV-27), называется порядком реакции относительно отдельных реагентов. Так, реакция (IV-25) — второго порядка относительно A , первого порядка относительно B и третьего порядка в целом. С этой точки зрения во введении в химическую кинетику желательно указать различие между порядком реакции и ее молекулярностью. Если запись реакции соответствует ее действительному протеканию, то порядок и молекулярность реакции — одно и то же. Например, в данном случае реакция (IV-25) будет тримолекулярной. Но если порядок реакции выражает только наблюдаемую общую зависимость от концентрации при неясном ее механизме, то эти два термина не будут синонимами.

Большинство интересующих нас реакций в пламени являются бимолекулярными или тримолекулярными. Это заключение может быть сделано исходя из определения константы скорости. Используя размерность концентрации моль/м^3 , бимолекулярную константу скорости можно выразить как $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек})$, а тримолекулярную константу скорости — как $\text{м}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{сек})$. Мономолекулярная константа скорости может быть выражена как сек^{-1} независимо от выбранной размерности концентрации.

Исследования химической кинетики проводят в двух направлениях: во-первых, определяют механизм реакций, т. е. их основ-

ные этапы или элементарные реакции, действительно протекающие в течение рассматриваемого химического превращения; во-вторых, определяют константы скорости (и температурные зависимости) для этих элементарных реакций. В принципе решение этих проблем может в сумме дать количественное описание скорости реакции в целом. Однако в экспериментальных исследованиях часто определяют только общую константу скорости, а затем по возможности пытаются выявить механизм, соответствующий наблюдаемым фактам.

Такой подход характерен для старых работ. Современные исследования кинетики посвящены изучению самих элементарных реакций и использованию этих сведений для предсказания более сложных комбинаций. Излагаемые ниже некоторые теоретические основы позволяют обобщить получаемые результаты таких экспериментов.

Теория соударений

Теория скоростей реакции — сложный, продолжающий развиваться предмет, детали которого далеко выходят за рамки этой главы и книги. Вполне достаточно кратко остановиться на весьма простой (но полезной) теории соударений. Многие тщательно выполненные работы [3—5] могут помочь при более широком ознакомлении с этим вопросом.

Поскольку мы имеем дело почти исключительно с би- и тримолекулярными реакциями, теорию соударения лучше рассматривать применительно к ним. Так как в бимолекулярной реакции должны участвовать две молекулы, частота таких соударений должна быть связана со скоростью реакции. Чтобы учесть то обстоятельство, что не все столкновения молекул приводят к реакции, вводят понятие энергии активации E (не путать с термодинамической внутренней энергией). Под энергией активации понимают минимальное количество энергии поступательного движения, которой должна обладать пара, чтобы прореагировать.

На схеме, изображенной на рис. IV-1, энергия активации экзотермической реакции показана как энергетический барьер, отделяющий реагенты от продуктов. Ясно, что для протекания эндотермической реакции энергия активации должна быть, по крайней мере, больше энергии, поглощаемой при превращении реагентов в продукты, в то время как для прохождения экзотермической реакции величина E может быть равна нулю.

Таким образом, число молекул, реагирующих за единицу времени в единице объема, должно определяться произведением числа столкнувшихся молекул и той доли от этого числа, которая обладает величиной энергии, превышающей E . Число соударений можно рассчитать по хорошо известным соотношениям кинетической теории, долю же молекул с энергией больше E можно

определить так называемым больцмановским множителем статистической механики: $\exp(-E/RT)$.

В количественном выражении простая теория соударения дает (для бимолекулярных реакций типа $A + B \rightarrow \text{продукты}$)

$$-\frac{dN_A}{dt} = Z' T^{1/2} N_A N_B \exp(-E'/RT), \quad (\text{IV-28})$$

где Z' — величина, найденная из закономерностей кинетической теории

$$Z' = \sigma_{AB}^2 [8\pi R (M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2};$$

σ_{AB} — диаметр соударения молекул A и B .

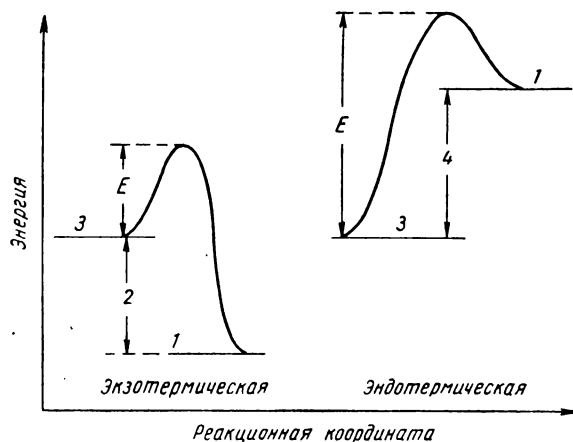


Рис. IV-1. Схема пути экзотермической и эндотермической реакций, показывающая энергию активации:

1 — продукты; 2 — энергия, выделяемая при реакции;
3 — реагенты; 4 — энергия, поглощаемая при реакции

Поскольку $dN_A/dt = -kN_A N_B$, константа скорости определяется как

$$k = Z' T^{1/2} \exp(-E'/RT). \quad (\text{IV-29})$$

Практически температурная зависимость, учитываемая множителем $T^{1/2}$, — слабая, поэтому этот множитель обычно вводят под знак экспоненты

$$k = Z' \exp(-E/RT). \quad (\text{IV-30})$$

Выражение для константы скорости (IV-30) много лет назад выведено Аррениусом, исходя из простых соображений, поэтому уравнение названо его именем. Энергию активации E для реакции обычно вычисляют по наклону прямой так называемого «графика Аррениуса», причем $\ln k$ выражают как функцию от $1/T$.

Число соударений Z' в общем случае нельзя удовлетворительно определить по имеющимся данным, поэтому на практике его заменяют «фактором угадывания», называемом стерическим множителем P_s . Этим множителем учитывают те соударения с необходимой энергией, в результате которых молекулы не приобретают благоприятной ориентации или траектории, приводящей к реакции *.

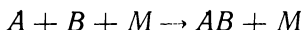
Это дает

$$k = P_s Z' \exp(-E/RT) = A \exp(-E/RT). \quad (\text{VI-31})$$

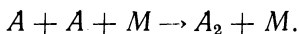
В этом уравнении множитель A называется частотным коэффициентом (или просто предэкспоненциальным множителем) и является, как и E , чисто эмпирической величиной.

Таким образом, экспериментальное исследование кинетики элементарной реакции обычно сводится к определению k как функции от T , величины E и A получают путем подбора.

Дальнейшее изложение применимо в основном к бимолекулярным реакциям. Единственным типом тримолекулярной реакции, существенной для пламен, является та, в которой два атома образуют устойчивую молекулу путем соударения с «третьим телом» (какой-нибудь другой молекулой или твердой поверхностью). Хорошо известно, что третье тело M в реакции этого типа может быть представлено следующим образом:



или



Тело M требуется для того, чтобы отвести энергию, выделяющуюся при образовании связей AB и A_2 . Если эта энергия не отводится в результате соударений или излучения в пределах нескольких колебательных периодов (10^{-13} сек), то молекула распадается. Это время так мало, что соударение с третьим телом должно происходить практически одновременно с соударением двух атомов. Следовательно, этот процесс фактически может считаться тримолекулярным. Радиационный полураспад обычно настолько продолжителен (10^{-8} сек), что этот метод стабилизации двух столкнувшихся атомов обычно маловероятен.

Когда соединяются сложные радикалы (например, углеводородные), существенным становится другой фактор — возможность распределения энергии активации по большему числу связей. Это позволяет накапливать энергию, которая, будучи локализованной в одной связи, привела бы к диссоциации молекулы. Поскольку между различными формами колебаний происходит обмен энергией, при наличии достаточного времени может наступить диссоциация. Однако время, необходимое для локализации

* В более софистической интерпретации стерический фактор связан с изменением энтропии процесса активации [3—5].

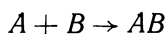
этой энергии, может быть много больше времени соударения, так что требование «третьего тела» для радикальных рекомбинаций отсутствует, и нормальные бимолекулярные соударения вполне пригодны для такого процесса.

Теория рекомбинационных реакций с участием третьего тела в настоящее время является предметом активных исследований, и мы не будем вдаваться здесь в дальнейшие подробности. Достаточно заметить, что константы скорости таких реакций обычно почти не зависят или слегка уменьшаются с ростом температуры. Вместо того чтобы пытаться объяснить такую, очевидно, отрицательную энергию активации, достаточно (для наших целей) использовать простую формулу для тримолекулярных констант скорости:

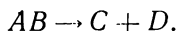
$$k = AT^{-n}. \quad (\text{IV-32})$$

Величина n обычно колеблется от 0 до 1,5.

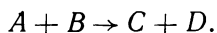
Возможно, что мономолекулярные реакции идут в пламенах, но они обычно протекают при сложных соударениях с коротким временем существования. Для этих условий реакцию можно записать так, как если бы вместо мономолекулярной реакции протекала бы бимолекулярная. Например, начальная стадия



может быть продолжена очень быстрой мономолекулярной стадией



В целом процесс можно записать как



Константы скорости и равновесия

Некоторая реагирующая смесь при произвольных температуре, давлении и составе будет реагировать до тех пор, пока не окажется в таком состоянии, когда макроскопические изменения не происходят, т. е. в состоянии химического равновесия. Равновесие — это термодинамическое состояние, независящее от пути протекания процесса, определяемого закономерностями химической кинетики. Может показаться, что нет причин для связи кинетических констант скорости и константы термодинамического равновесия. Однако, такая связь существует и аргументируется она достаточно просто. Рассмотрим реакцию



Вспомним, что скорость прямой реакции (слева направо) выражается как $kN_A N_B$, а скорость обратной реакции — как

$k_- N_C N_D$. При равновесном состоянии эти две скорости равны. Следовательно, можно записать равенство

$$k (N_A)_{\text{равн}} (N_B)_{\text{равн}} = k_- (N_C)_{\text{равн}} (N_D)_{\text{равн}}$$

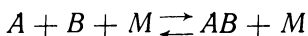
или

$$\frac{k}{k_-} = \frac{(N_C)_{\text{равн}} (N_D)_{\text{равн}}}{(N_A)_{\text{равн}} (N_B)_{\text{равн}}} \quad (\text{IV-33})$$

Но отношение концентраций есть не что иное как выражение константы равновесия для реакции, т. е. мы получим соотношение констант скоростей и константы равновесия. В частности, в выражении константы равновесия, записанной с использованием парциальных давлений, как в уравнении (IV-17), мы имеем для бимолекулярной реакции (при сокращении единиц концентраций)

$$\frac{k}{k_-} = K. \quad (\text{IV-34})$$

Для тримолекулярной реакции вида



это отношение имеет вид

$$\frac{k}{k_-} = KRT. \quad (\text{IV-35})$$

Величина k_- — выражается в $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек})$, а k в $\text{м}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{сек})$ и K в $\text{м}^2/\text{кн} (\text{атм}^{-1})$.

Справедливость соотношений, подобных (IV-34) и (IV-35), пока еще весьма спорная [13, 14].

Трудность заключается в том, что элементарная реакция, которая может протекать при одном или нескольких состояниях внутренней энергии рассматриваемых соединений, является, вероятно, процессом, стремящимся к возмущению статистического распределения различных состояний. Это отсутствие внутреннего равновесия означает, что константы скорости для систем, далеких от равновесия, отличаются от аналогичных констант при равновесии, т. е. выражения (IV-34) и (IV-35) недействительны. Практическое значение этого затруднения в настоящее время неясно.

Дальнейшее решение этой проблемы, очевидно, связано с более детальным пониманием основных кинетических процессов и с проведением более совершенных экспериментов. Пока же мы будем пользоваться уравнениями (IV-34) и (IV-35). Это обусловлено практической необходимостью, так как очень часто константа скорости известна только для одного направления реакции, а чтобы найти ее значение для другого направления, может оказаться очень полезным использование уравнений (IV-34) и (IV-35) и известного значения K .

Реакции радикалов

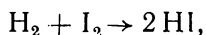
Приняв простую формулу Аррениуса [уравнение (IV-31)] для константы скорости элементарной реакции, можно видеть, что температурная зависимость содержится в выражении $\exp(-E/RT)$. Энергия активации имеет решающее значение в определении значения k при данной температуре. Так, большое значение энергии активации (скажем, $E \approx 4 \cdot 10^2$ кдж/моль, или 100 ккал/моль) свидетельствует об отрицательной константе скорости при комнатной температуре, в то время как низкое значение (порядка $E = 20$ кдж/моль, или 5 ккал/моль) говорит о резком увеличении константы скорости. Из сравнения, приведенного в табл. IV-1, роль E совершенно ясна. Очевидно также, что препятствующий эффект, вызываемый энергией активации, уменьшается при повышении температуры.

Таблица IV-1

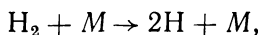
Значение множителя $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ при различных температурах
для большой и малой энергий активации

Температура, °К	При $E = 20$ кдж/моль (5 ккал/моль)	При $E = 4 \times 10^2$ кдж/моль (100 ккал/моль)
300	$2,4 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-73}$
1000	$8,2 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-22}$
1500	0,19	$3,4 \times 10^{-5}$
2000	0,29	$1,4 \times 10^{-11}$
2500	0,37	$2,1 \times 10^{-9}$

Большое значение E типично для реакции молекул. Например, для классической реакции



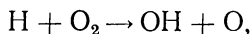
величина E составляет около 160 кдж/моль (40 ккал/моль). Энергия активации реакций диссоциации, подобных



примерно равна энергии диссоциации, т. е. составляет около $4 \cdot 10^2$ дж/кмоль (100 ккал/моль). Следовательно, реакции между молекулами идут очень медленно пока не будет достигнута высокая температура. С другой стороны, реакции, протекающие с образованием свободных радикалов или атомов, обычно характеризуются низкими энергиями активации — часто ниже 40—60 кдж/моль (10—15 ккал/моль).

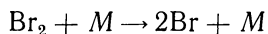
Одно время считали, что энергии активации всех радикальных реакций должны быть близки к нулю. Сейчас имеются доказа-

тельства, что значения E в несколько килоджоулей на 1 *моль* (несколько килокалорий на 1 *моль*) более обычны, но и они еще достаточно низки и ведут к быстрым реакциям даже при комнатной температуре. Как мы увидим далее, большинство реакций горения проходит через стадию радикалов. Могут быть радикально-молекулярные реакции, такие как

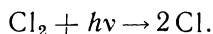


или радикал-радикальные реакции, противоположные этой.

Такие радикальные реакции являются существенной особенностью цепных реакций, теория которых разработана Боденштейном, Нернстом, Семеновым и другими для объяснения некоторых сложных явлений химической кинетики. Прежде всего механизм этого типа постулирует образующую цепь элементарную реакцию, которой может быть или термическая диссоциация, например



или фотохимическая реакция типа



В каждом случае образуются свободные радикалы или атомы, участвующие в реакциях молекулярно-радикального типа. Если один радикал ведет к образованию одного другого радикала, как в случае $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$, то это простая цепная реакция. Если радикал вызывает образование двух или более других радикалов, как в случае $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$, такая реакция называется разветвленной цепной. Тогда появляется возможность быстрого увеличения концентрации радикалов, что приводит к чрезвычайному ускорению общей реакции. Конечно, этим цепным элементарным реакциям противодействуют ограничивающие элементарные реакции типа $\text{Br} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$. В любой момент времени в такой сложной реакционной системе все реакции протекают, конечно, параллельно, но различные элементарные реакции могут преобладать в разное время. Пламена, представляющие для нас интерес, являются сложными реакционными системами, подобными указанным выше, но есть одно существенное отличие: инициирующие стадии не имеют столь важного значения в устойчивых пламенах, так как радикалы, необходимые для возникновения цепной реакции, могут поступать в результате диффузии из областей с высокой концентрацией радикалов. Этот вопрос будет рассмотрен позднее.

Трудность интерпретации и анализа деталей сложных систем, в которых несколько соединений подвергается многим одновременным реакциям, очевидна. Удобный путь решения этой проблемы связан с применением так называемого метода стационарной аппроксимации, согласно которому концентрация всех неста-

бильных промежуточных продуктов (атомов или радикалов) считается малой по сравнению с концентрацией основных, стабильных, соединений. Этим допущением, при котором предполагается, что производная концентрации промежуточных продуктов по времени равна нулю, устанавливается стационарная аппроксимация.

Радикальные концентрации могут быть получены в единицах стабильных веществ, а общую скорость реакции выражают как функцию только последних. Хотя этот метод крайне полезен в таких случаях (и еще для некоторых кинетических систем), мы не использовали его в наших исследованиях пламени. Причина заключается в том, что в пламенах и других очень горячих и быстрых реакционных системах (например, в ракетных соплах) основное допущение о малой концентрации радикалов по сравнению с концентрациями других веществ не соответствует действительности. Во многих случаях концентрация этих соединений сравнима или даже больше концентрации стабильных соединений, так что их нужно учитывать наравне с другими. Для этого целесообразно применять современные быстродействующие цифровые счетные машины. Составление соответствующих дифференциальных уравнений скорости для всех важнейших соединений и их численное решение на машине является сравнительно простым делом. Этот метод широко используется уже сейчас при исследовании кинетики реакций, протекающих в пламенах, и можно ожидать его более широкого использования в будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klotz J. M. Chemical Thermodynamics, Prentice-Hall, Inc, Englewood, Cliffs, N.-Y., 1950.
2. Paul M. A. Principles of chemical Thermodynamics, McGraw-Hill, Book Company, N.-Y., 1951.
3. Laidler K. J. Chemical Kinetics, Mc Graw-Hill, Book, Company, N.-Y., 1950.
4. Benson S. W., Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill Book Company, N.-Y., 1960 (Бенсон С. В. Основы химической кинетики. Пер. с англ. Изд-во «Мир», 1964).
5. Claissone S. a. oth. The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Company, N.-Y., 1941.
6. Mayer J. E., Mayer M. G. Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, Inc, N.-Y., 1940 (Майер Дж., Гипперт-Майер М. Статистическая механика. Пер. с англ. ИЛ, 1952).
7. JANAF. Thermochemical Tables, prepared by group at the Thermal Laboratory, The Dow. Chemical Company, Midland, Mich.
8. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, American Petroleum Institute Research Project 44, Carnegie Press, Cornegie Institute of Technology, Pa, 1953.
9. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Natl. Bur. Std. (US), Circ. 500, 1952.

10. Hirschfelder J. O. a. oth. The Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, Inc, N.-Y., 1954 (Гиршфельдер Дж. и др. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. ИЛ, 1961).
11. High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion. v. II. Combustion Processes. Princeton University Press, Princeton, N.-Y., 1956, Section C.
12. Browne H. N., Williams M. M. The Theoretical Computation of Equilibrium Compositions, Thermodynamic Properties and Performance Characteristics of Propellant Systems, US. Naval Ordnance Test Station (China Lake), Nav. Weps. Rept. 7043, 1960.
13. Pritchard H. O. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 504.
14. Rice O. K. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1972.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО СТРУКТУРЕ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ

Материал, изложенный в предыдущих главах, позволяет перейти к глубокому изучению структуры ламинарного пламени. В главах III и IV даны необходимые общие основы, в этой же главе эти данные интерпретированы применительно к анализу экспериментальных данных. Полученные в итоге уравнения позволяют установить характеристики, которым должны соответствовать экспериментальные данные. Методика опытов обсуждается в последующих главах.

1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ОДНОМЕРНОГО ПЛАМЕНИ

Будем считать, что в ламинарном пламени выполняются следующие условия: 1) пламя — стационарная система, так что все макроскопические изменения в любой точке зоны пламени не зависят от времени; 2) в системе постоянное давление (как указывалось в гл. III), так что уравнением движения, а также всеми другими эффектами, обусловленными градиентами давления, можно пренебречь; 3) изменения, вызванные вязкостью, излучением и внешними силами, пренебрежимо малы; 4) влиянием термодиффузии можно пренебречь. Уравнения, определяющие поведение ламинарного пламени при этих ограничениях, приведены ниже.

Общее уравнение сохранения массы

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0. \quad (V-1)$$

Это выражение устанавливает, что дивергенция общего потока вещества ($\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$) равна нулю в каждой точке. Так как было принято допущение о стационарном состоянии системы, то ассимиляция или уменьшение массы отсутствуют.

Уравнение сохранения отдельных соединений

$$\nabla \cdot [N_i (\vec{v} + \vec{V}_i)] = K_i \quad (V-2)$$

устанавливает, что дивергенция потока соединения i в любой точке должна быть равна общей скорости появления или исчезновения вследствие химической реакции. Скорость диффузии \vec{V}_i учитывает роль градиента концентраций в общем потоке.

Уравнение сохранения энергии можно записать

$$\nabla \cdot (\rho \vec{H} \vec{v} + \sum_i H_i N_i \vec{V}_i - \lambda \nabla T) = 0, \quad (V-3)$$

где удельная энтальпия смеси \bar{H} выражена через молярные энтальпии H_i :

$$\bar{H} = (1/\rho) \sum_i N_i H_i.$$

Это уравнение показывает, что дивергенция общего потока энергии, т. е. сумма членов, обусловленных конвекцией, диффузией и теплопроводностью, равна нулю в каждой точке.

Уравнение состояния

$$\rho V = NRT. \quad (V-4)$$

Дополнительно скорость диффузии определяется как

$$\vec{V}_i = \frac{N^2}{N_i \rho} \sum_j M_j D_{ij}^* \nabla \frac{N_j}{N} - \frac{D_i^{T*}}{N_i M_i} \nabla \ln T. \quad (V-5)$$

Это выражение закона Фика, полученное для трехмерных и многокомпонентных систем, с дополнительным членом (последним), учитывающим термодиффузию.

В анализе, проводимом в этой книге, будет использована одномерная форма основных уравнений, так как это позволяет обработать экспериментальные данные по структуре пламени. Известное так называемое «плоское» пламя не является строго одномерным в том смысле, что макроскопические переменные изменяются только вдоль координаты z , нормальной к направлению распространения пламени. В реальном плоском пламени происходит поперечное расширение газа, направление которого параллельно направлению распространения. Оно как бы пересекает реакционную зону, так что, строго говоря, это пламя не может быть названо действительно одномерным. Следовательно, необходимо прибегнуть к понятию псевдоодномерного пламени по аналогии с потоком в трубке переменного сечения. Действительное значение компоненты z скорости газа, переменной по сечению потока, замещается постоянной величиной, средней по сечению.

Поскольку скорость изменения величин в направлении z много больше, чем в перпендикулярном ему, то эта процедура вполне обоснована и может быть применена для интересующих нас пламен.

Математически псевдоодномерное приближение можно вывести, используя следующую теорему [1]. Пусть $\vec{F}(\vec{r})$ есть вектор,

касательный к ограничивающей поверхности (например, «стенке» трубы тока). Тогда можно показать, что

$$\int \int_s (\nabla \cdot \vec{F}) dx dy = \frac{d}{dz} \int \int_s F_z dx dy \quad (V-6)$$

при условии, что компонента F_z и ее производная по z являются непрерывными функциями. Использование этой теоремы можно проиллюстрировать, применяя ее к уравнению (V-1). Уравнения (V-1) и (V-6) дают

$$\int \int_s \nabla \cdot (\rho \vec{v}) dx dy = \frac{d}{dz} \int \int_s \rho v_z dx dy = 0$$

или, опуская индексы:

$$\int \int_s \rho v dx dy = \text{const}, \quad (V-7)$$

где v — z -я компонента \vec{v} .

Если выбрать значения ρ и v средними по площади поперечного сечения трубы тока, то уравнение (V-7) можно записать:

$$\rho v a = \text{const}. \quad (V-8)$$

Другими словами, усреднение выполняется таким образом, что равенство (V-8) удовлетворяется при любом значении z , т. е. это уравнение описывает усредненный процесс. Таким образом, мы вывели известное одномерное уравнение сплошности для течения в трубке переменного сечения.

Если индексом «0» обозначить начало координат, например на холодной границе плоского пламени, то уравнение (V-8) можно записать следующим образом:

$$\rho v a = \rho_0 v_0 a_0$$

или

$$\rho v A = \rho_0 v_0 = m, \quad (V-9)$$

где A — отношение поперечных сечений трубы тока для любой точки; $A = a/a_0$;

m — поток массы через единицу площади в указанной точке.

Аналогичным образом другие уравнения можно свести к одномерной форме, пригодной для реального плоского пламени с поперечным расширением. Так, уравнение сохранения соединений (V-2) имеет вид

$$\frac{d}{dz} [N_i (v + V_i) A] = K_i A, \quad (V-10)$$

а уравнение энергии после интегрирования по z приобретает следующий вид:

$$\rho_0 v_0 \bar{H} + A \sum_i N_i H_i V_i - A \lambda \frac{dT}{dz} = \text{const}. \quad (V-11)$$

Если предположить, что члены уравнения, характеризующие диффузионный и кондуктивный перенос (второй и третий левой части), стремятся на холодной границе к нулю, то постоянную интегрирования можно считать равной $\rho_0 v_0 \bar{H}_0$. В реальных пламенах, однако, это условие не всегда выполняется вследствие наличия теплоотводящих поверхностей (решетки или пористой пластины). Члены, характеризующие перенос, обычно стремятся к нулю на горячей границе, так что постоянную интегрирования можно приравнять к $\rho_0 v_0 \bar{H}_\infty$ (в этом случае используется индекс ∞). Если члены, характеризующие перенос, стремятся к нулю и на холодной поверхности, то, конечно, $\bar{H}_0 = \bar{H}_\infty$.

Уравнения (V-4), (V-9)—(V-11) и выражение одномерной скорости диффузии

$$V_i = \frac{N^2}{N_i \rho} \sum_j M_j D_{ij}^* \frac{d}{dz} \frac{N_j}{N} - \frac{D_i^{T*}}{N_i M_i} \frac{d \ln T}{dz} \quad (\text{V-12})$$

являются основными уравнениями, описывающими изменение характеристик в получаемом в лаборатории плоском пламени. Из этих выражений при $A = 1$ легко получаются идеализированные уравнения строго одномерного плоского пламени, широко используемые в теоретических работах. Экспериментальная проверка одномерности плоского факела и других факелов, для которых могут быть использованы эти уравнения, обсуждается в гл. XII.

С пламенами сферически симметричной формы дело обстоит проще. Эта система — строго одномерная и она осуществима на практике. Если r — радиальная координата, то уравнения пламени можно записать в следующем виде:

уравнение сплошности

$$m_s = 4\pi r^2 \rho v = 4\pi r_0^2 \rho_0 v_0, \quad (\text{V-13})$$

где m_s — неизменный поток массы через пламя.

Уравнение сохранения соединений

$$\frac{d}{dr} [r^2 N_i (v + V_i)] = r^2 K_i; \quad (\text{V-14})$$

уравнение сохранения энергии

$$r^2 \left(\rho \bar{H} v + \sum_i N_i H_i V_i - \lambda \frac{dT}{dr} \right) = \text{const}; \quad (\text{V-15})$$

уравнение радиальной скорости диффузии

$$V_i = \frac{N^2}{N_i \rho} \sum_j M_j D_{ij}^* \frac{d}{dr} \frac{N_j}{N} - \frac{D_i^{T*}}{N_i M_i} \frac{d \ln T}{dr}, \quad (\text{V-16})$$

где v — радиальная составляющая средней массовой скорости.

Иногда при анализе данных по структуре пламени удобно пользоваться дополнительной переменной величиной. Это доля потока массы компонента G_i , определяемая как

$$G_i = \frac{N_i M_i (v + V_i)}{\rho v}. \quad (\text{V-17})$$

Она характеризует ту долю общего потока массы через единицу площади, которая обусловлена процессами диффузии и конвекции соединения i . Таким образом, если концентрация i уменьшается вдоль потока (т. е. в положительном направлении z или r), то соединения будут характеризоваться положительной величиной V_i . С точки зрения стационарного наблюдателя вклад этих соединений в общий поток массы будет большим, чем это может быть предсказано на основании их концентраций. Наоборот, увеличение концентрации соединений вдоль потока будет характеризоваться отрицательной величиной V_i (диффузия происходит в направлении, противоположном движению полосы). Это приводит к уменьшению вклада таких соединений в общий поток массы по сравнению с предсказанным на основании их концентраций. По определению скорости диффузии

$$\sum_i N_i M_i V_i = 0.$$

Из уравнения (V-17)

$$\sum_i G_i = 1$$

(так как $\sum_i N_i M_i = \rho$).

С помощью переменной G_i основные уравнения одномерного пламени можно представить в более компактной форме. Для плоского пламени уравнения сохранения соединений и энергии могут быть записаны:

$$\frac{\rho_0 v_0}{M_i} \frac{dG_i}{dz} = K_i A; \quad (\text{V-18})$$

$$\rho_0 v_0 \sum_i \frac{H_i C_i}{M_i} - A \lambda \frac{dT}{dz} = \rho_0 v_0 \bar{H}_\infty. \quad (\text{V-19})$$

Эти выражения дополняют уравнения (V-4), (V-9), (V-12) и (V-17). Для сферического пламени аналогичные соотношения

$$\frac{m_s}{4\pi M_i} \frac{dG_i}{dr} = r^2 K_i; \quad (\text{V-20})$$

$$\sum_i \frac{H_i G_i}{M_i} - \frac{4\pi r^2 \lambda}{m_s} \frac{dT}{dr} = \bar{H}_\infty \quad (\text{V-21})$$

дополняют уравнения (V-4), (V-13), (V-16) и (V-17).

Необходимость учитывать изменение величины потока является следствием больших градиентов в пламени, что весьма усложняет характеристику таких систем. Для простых течений, в которых молекулярный перенос пренебрежимо мал, величина потока соединений в любой точке определяется их концентрацией и скоростью газа вблизи этой точки. Но в пламени поток соединений зависит не только от их концентрации, но и от градиента концентраций и (возможно) температуры, что вытекает из уравнения (V-12) или (V-16). Очевидно, что это сильно затрудняет анализ результатов.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ДИФфуЗИИ

Первым шагом в применении уравнений пламени к экспериментальным результатам будет расчет скоростей диффузии V_i всех соединений, профили концентраций которых известны. Эта величина строго определяется уравнениями (V-12) или (V-16), включающими сложные коэффициенты многокомпонентной диффузии D_{ij}^* .

Ниже будет доказано (см. гл. XI), что строгое выражение чрезвычайно редко используется для практических расчетов. Обычно результаты опытов получают для систем, в которых один компонент j , являющийся разбавителем, присутствует в большом избытке, так что другой компонент i находится в очень малом количестве в такой бинарной смеси.

Тогда уравнения (V-12) и (V-16) дают хорошее приближение: для плоского пламени

$$V_i = - \frac{ND_{ij}}{N_i} \frac{d}{dz} \frac{N_i}{N} = - \frac{D_{ij}}{X_i} \frac{dX_i}{dz}, \quad (\text{V-22})$$

для сферического

$$V_i = - \frac{ND_{ij}}{N_i} \frac{d}{dr} \frac{N_i}{N} = - \frac{D_{ij}}{X_i} \frac{dX_i}{dr}. \quad (\text{V-23})$$

Вспомним, что термодиффузия в этих случаях пренебрежимо мала. Эта методика, несомненно, является наиболее общей.

Градиенты мольных долей dX_i/dz или dX_i/dr определяют для каждого соединения через соответствующие интервалы по всей зоне пламени исходя из экспериментальных профилей концентраций. Для большинства кривых обычно приемлемо численное дифференцирование плавных профилей, но для кривых с резко меняющейся кривизной, а также для области концентрационного максимума необходимо графическое дифференцирование. Коэффициенты бинарной диффузии D_{ij} для каждого из присутствующего в крайне малых количествах соединения, находящегося в избыточном газе-носителе, должны быть известны как функция температуры.

Немного более сложен тот случай, когда соединения i присутствуют в виде следов, но имеется несколько компонентов, которые можно считать избыточными. Для такой многокомпонентной смеси может быть использовано соотношение

$$V_i = - \frac{N^2}{N_i \sum_{j \neq i} N_j / D_{ij}} \frac{d}{dz} \frac{N_i}{N} = - \frac{1}{X_i \sum_{j \neq i} X_j / D_{ij}} \frac{dX_i}{dz}. \quad (V-24)$$

Аналогичное выражение применимо и для сферического пламени. Однако, чтобы использовать это соотношение, требуется знать коэффициенты бинарной диффузии соединений i во все остальные компоненты смеси. Величина $\left(\sum_{j \neq i} X_j / D_{ij} \right)^{-1}$ есть эффективный коэффициент диффузии для следов соединения i в смеси. Это можно видеть, сравнивая уравнение (V-24) с уравнением (V-22). Обоснованность этого метода расчета эффективного коэффициента диффузии подтверждена экспериментально [2, 3].

Необходимо заметить, что ни уравнение (V-22), ни уравнение (V-24) не справедливы для скорости диффузии избыточного компонента, так как его расход в реакции пренебрежимо мал, а концентрация считается фактически постоянной по всей зоне пламени, и, следовательно, скоростью диффузии можно пренебречь. В противном случае ее можно рассчитать по степени несоответствия величине $\sum_i N_i M_i V_i = 0$, подобно тому, как это сделано

в главе III. Интересно заметить в связи с этим, что скорость диффузии избыточного компонента также можно получить из измеренного градиента его концентрации при использовании коэффициента самодиффузии D_{ii} по уравнению (V-22). Скорость диффузии, рассчитанная этим методом, показывает хорошее совпадение со скоростью диффузии, рассчитанной по отлнчию от нуля приведенного выше выражения.

Если требуется учесть влияние термодиффузии, то для компонента, присутствующего в виде следов, можно записать для плоского пламени

$$V_i = - \frac{D_{ij}}{X_i} \left(\frac{dX_i}{dz} \pm \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dz} \right). \quad (V-25)$$

Аналогичное соотношение может быть записано для сферического пламени. Положительный знак будет в том случае, когда плотность вещества i , находящегося в виде следов, больше плотности основного компонента, а отрицательный — если меньше. Коэффициент термодиффузии k_T , входящий в это выражение, определяется следующим образом:

$$k_T = \pm \frac{D_i^T}{(NM_i D_{ij})}. \quad (V-26)$$

В большинстве случаев значение D^T положительно, если плотность следов выше, и отрицательно, если она ниже плотности основных соединений, так что величина k_T обычно положительная. Поэтому более плотные соединения, находящиеся в виде следов, обычно диффундируют (термически) в направлении термического градиента, т. е. навстречу конвективному потоку. Обратная картина наблюдается для следов с малой плотностью. Общий эффект V_i определяется, конечно, суммой термо- и обычной диффузии. Гораздо реже величина D_i^T может быть отрицательной для более плотных следов, и тогда описанное выше влияние термодиффузии на величину V_i будет носить обратный характер.

После определения профилей V_i легко могут быть рассчитаны профили G_i из уравнения (V-17). Для соединений, находящихся в избытке, значения G_i могут быть взяты равными массовой доле $N_i M_{i0}$. Рассчитанные величины G_i должны быть проверены по условию $\sum_i G_i = 1$.

3. СОХРАНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЧЕРЕЗ ПЛАМЯ

В таком сложном эксперименте, как анализ структуры ламинарного пламени, большое значение имеет уверенность в результатах, чтобы оценить общую надежность и целесообразность методики. Нас не интересуют ядерные превращения в пламенах, поэтому важно, чтобы был сохранен каждый химический элемент, присутствующий в пламени, а анализ отобранных проб и последующая обработка результатов должны это подтвердить. Если оценить влияние молекулярной диффузии на профили концентраций, рассчитывая переменные потока G_i , как описано выше, то результаты могут быть проверены весьма просто по сохранению элементов.

Уравнение (V-18) можно записать так:

$$\frac{\rho_0 v_0}{A} \frac{1}{M_i} \frac{dG_i}{dz} = K_i.$$

Обозначим символом v_i число атомов отдельного элемента в молекуле соединения i . Умножив уравнение на v_i и просуммировав по всем соединениям в пламени, получим

$$\frac{\rho_0 v_0}{A} \sum_i \frac{v_i}{M_i} \frac{dG_i}{dz} = \sum_i v_i K_i.$$

Но так как атомы не возникают вновь и не исчезают совсем:

$$\sum_i v_i K_i = 0,$$

и мы можем записать

$$\frac{d}{dz} \sum_i \frac{v_i G_i}{M_i} = 0$$

или

$$\sum_i \frac{v_i G_i}{M_i} = \text{const.} \quad (\text{V-27})$$

Степень приближения, с которой эта сумма может считаться постоянной по всей зоне пламени для каждого присутствующего элемента, является полезным индикатором общей надежности результатов по структуре пламени и диффузионным поправкам, т. е. по переменным потока G_i . Следует заметить, что все экспериментальные данные входят в это выражение сохранения: состав и профили температур непосредственно связаны с определением скоростей диффузии через градиенты концентраций и зависящие от температуры коэффициенты диффузии, а величина V_i вместе со средней массовой скоростью газа используется для получения значения G_i по уравнению (V-17).

Баланс элемента, выраженный в уравнении (V-27), обеспечивает, таким образом, весьма основательную проверку всех имеющихся данных. Он может быть применен для пламени плоской, сферической или другой квази-одномерной формы.

Обозначая первоначальные параметры холодного газа знаком «о», удобно использовать уравнение (V-27) в следующем виде:

$$100 \frac{\sum_i v_i G_i / M_i - \sum_i v_i (G_i)_0 / M_i}{\sum_i v_i (G_i)_0 / M_i} = \% \text{ отклонения от} \\ \text{первоначального значения.} \quad (\text{V-28})$$

В идеальном случае это выражение должно быть равно нулю для всей зоны пламени. Степень соответствия реальных пламен идеальному случаю обсуждается в главе XII.

4. СОХРАНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЧЕРЕЗ ПЛАМЯ

Соотношения, выражающие условие сохранения энергии по всей зоне горения, даны в виде уравнений (V-11) и (V-15) соответственно для плоского и сферического пламени. Плоское пламя характеризуется требованием постоянства потока энтальпии через единицу входной площади фронта пламени. Три члена левой части уравнения (V-11) показывают соответственно роль конвекции, диффузии и теплопроводности. Уравнение (V-15) выражает то же самое для сферического пламени в форме общего потока энтальпии через сферическую поверхность радиуса r .

Полезно полученные экспериментальные результаты по структуре пламени проверить, применяя к ним соответствующее уравнение сохранения энергии. Молярная энтальпия H_i является абсолютной, как это выражено в уравнении (IV-14), и ее значения можно легко найти по известным источникам [4]. Удельную энтальпию в любой точке пламени определяют по уравнению

$$\bar{H} = \sum_i \frac{N_i H_i}{\rho}. \quad (\text{V-29})$$

Градиенты температуры можно определить по экспериментально найденному профилю численным или графическим интегрированием. Теплопроводность газов в пламени можно иногда принимать равной теплопроводности чистого избыточного компонента, хотя это приближение не является столь надежным, как этого хотелось бы, поскольку небольшое количество соединений с низкой молекулярной массой может заметно влиять на λ . Для более точных расчетов можно использовать методику расчета смеси, приведенную в главе XI.

Член, характеризующий теплопроводность в уравнении баланса энтальпии, всегда представляет собой отрицательный поток, так как величина dT/dz положительна. Член, характеризующий диффузионный поток, всегда является положительным, т. е. высокоэнтальпийные реагенты диффундируют в направлении течения газов, а низкоэнтальпийные — против течения. Совместное влияние этих двух членов определяет профиль удельной энтальпии. Если случайно члены, описывающие теплопроводность и диффузию потоков, взаимно уничтожаются для всего объема пламени, то удельная энтальпия \bar{H} будет везде постоянной. Условие, при котором это происходит, заключается в равенстве единице так называемого числа Льюиса $\rho \bar{C} D_{ij} / \lambda$. Это означает, что все бинарные коэффициенты диффузии D_{ij} между различными парами молекул равны. Очевидно, что возможность наличия такого условия в реальных пламенах весьма маловероятна. Для идеализированного пламени, характеризуемого простой реакцией $A \rightarrow B$, следует рассматривать только один коэффициент диффузии D_{ij} . В этом случае допущение о равенстве единице числа Льюиса является разумным приближением, так как для всех реальных газов эта величина обычно лежит в пределах 0,7—1,3. Использование этого приближения значительно упрощает задачу расчета пламени (в таком простом случае, как $A \rightarrow B$, состав и температура непосредственно связаны с постоянством энтальпий по всему фронту пламени). Однако если в реальных пламенах и можно обнаружить приближительное постоянство удельной энтальпии (такие примеры рассматриваются в главе XII), то это, строго говоря, чисто случайное явление, не имеющее существенного значения.

5. АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Вывод общих скоростей реакции

По всей видимости, наиболее ценной и полезной информацией, получаемой из анализов структуры ламинарного пламени, является общая скорость реакции для каждого соединения по всей зоне пламени. Эта величина, обозначаемая K_i , представляет собой общую молярную скорость появления и исчезновения соединений в единице объема. Из уравнений (V-18) и (V-20) получаем для плоского пламени

$$K_i = \frac{\rho_0 v_0}{M_i A} \frac{dG_i}{dz} \quad (V-30)$$

и для сферического пламени

$$K_i = \frac{m_s}{4\pi r^2 M_i} \frac{dG_i}{dr}. \quad (V-31)$$

Отсюда искомые профили скоростей можно рассчитать путем численного дифференцирования распределений величины G_i . Удобно проверить рассчитанные скорости, исходя из справедливости приведенного ранее соотношения для каждого элемента:

$$\sum_i v_i K_i = 0. \quad (V-32)$$

Определение величин G_i включает дифференцирование полученных данных по составу при нахождении скоростей диффузии, которые входят в выражение G_i . Однако уравнения (V-30) и (V-31) убедительно показывают, что в полученные скорости реакции K_i обязательно входят вторые производные экспериментальных данных. Это печальный, но неизбежный источник ошибки. Отсюда ясно, почему для получения полноценных результатов требуется высокосовершенная методика отбора проб и химического анализа. Это также подчеркивает необходимость иметь надежные данные по коэффициентам диффузии, которые входят в уравнения для нахождения G_i и, следовательно, величины K_i .

Проверка механизма реакции

После нахождения общих скоростей реакции K_i описанным выше методом существо задачи сводится к получению данных о химической кинетике по результатам измерений структуры пламени. С этой целью экспериментально найденные скорости рассматриваются с точки зрения механизма реакции или ее элементарных стадий.

Так как большинство реакций протекает с образованием свободных радикалов и атомов, то экспериментальные данные о концентрационных профилях как стабильных, так и нестабиль-

ных соединений позволяют существенно прояснить проблему. Если, как это часто бывает, сведений по радикалам в распоряжении нет, то проблема становится более сложной. Во всяком случае, уместно указать общие приемы, весьма полезные для рассмотрения скоростных профилей пламени. Отдельные результаты и примеры для реальных пламен будут приведены ниже (см. главу XIII).

Предположим, что единственный механизм реакции — это соединение i с соединением j , т. е. реакция бимолекулярная. Это предположение можно выразить, используя основное кинетическое соотношение

$$K_i = \pm k(T) N_i N_j, \quad (V-33)$$

в котором знак плюс или минус характеризует соответственно появление или исчезновение продукта, а $k(T)$ — константа скорости реакции, зависящая только от температуры. Если величина $k(T)$ известна и измерены концентрации обоих соединений i и j , а следовательно, известны N_i и N_j , то реакцию можно легко проверить, сопоставляя профиль K_i , рассчитанный по уравнению (V-33), с экспериментальным профилем K_i . Однако значение $k(T)$ часто не известно. Его можно определить в пределах температурного интервала, для которого имеются данные по скорости, с помощью уравнения (V-33) и экспериментально найденных величин K_i , N_i и N_j . Полученное значение $k(T)$ будет точным, конечно, только в том случае, если справедливо предположение о механизме реакции, сделанное при написании уравнения (V-33). Таким образом, по этой методике нельзя проверить механизм реакции, за исключением тех случаев, когда найденное значение $k(T)$ слишком большое или малое. Когда же соединения i реагируют не столь простым образом, а участвуют в двух или более конкурирующих реакциях, положение сильно усложняется. Например, можно записать

$$K_i = \pm k_1(T) N_i N_j \pm k_2(T) N_i N_j. \quad (V-34)$$

Проверка предполагаемого механизма в этом случае, проводимая путем сравнения рассчитанных и измеренных профилей K_i , также достаточно проста, если известны значения $k_1(T)$ и $k_2(T)$. Если известна одна из величин $k_1(T)$ или $k_2(T)$, то другую можно определить, но если неизвестны обе, то, очевидно, их нельзя определить по экспериментальным данным для одного пламени. Необходимо изучить взаимодействие тех же соединений в другом пламени, для которого изменено какое-либо условие (температура входа, давление, состав реагентов) с тем, чтобы получить второе независимое уравнение, используемое для нахождения двух неизвестных.

Возникает аналогичная ситуация, когда требуется получить информацию об эффективной общей скорости по результатам изучения пламени. В этом случае методика включает определение

эмпирической константы скорости, которая должна соответствовать общей скорости реакции рассматриваемых соединений в виде общей зависимости от концентраций. Не делается никаких предположений о существующих элементарных реакционных стадиях процесса. Например, можно записать

$$K_i = \pm k(T) N_i^a N_i^b. \quad (\text{V-35})$$

Это уравнение представляет собой общее эмпирическое выражение скорости, в нем три неизвестных величины при данной температуре: $k(T)$, a и b , причем последние две — константы. Для различных точек пламени можно записать

$$(K_i)_1 = k(T_1) (N_i)_1^a (N_i)_1^b;$$

$$(K_i)_2 = k(T_2) (N_i)_2^a (N_i)_2^b \text{ и т. д.}$$

Таким образом, для n точек всегда будет n уравнений и $n + 2$ неизвестных (константы a , b , а также n значений констант скорости, зависящих от T). Следовательно, невозможно определить все неизвестные величины, входящие в уравнение (V-35), по данным, полученным для одного пламени *. Предположим, что имеются данные по второму пламени, в котором изменены по сравнению с первым температура, давление или состав смеси. Если во втором пламени выбрать некоторые точки с такой же температурой, как и в первом пламени, то для этих точек можно записать

$$(K'_i)_1 = k(T_1) (N'_i)_1^a (N'_i)_1^b;$$

$$(K'_i)_2 = k(T_2) (N'_i)_2^a (N'_i)_2^b \text{ и т. д.}$$

В принципе две некоторые точки в каждом пламени при двух равных температурах будут описываться четырьмя уравнениями с четырьмя неизвестными величинами: $k(T_1)$, $k(T_2)$, a и b . В действительности нужно иметь в распоряжении гораздо больше точек с тем, чтобы можно было выполнить много проверок. Таким путем могут быть определены значения a и b и получена величина константы скорости $k(T)$ как функция температуры.

6. СКОРОСТЬ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ

При изучении ламинарного пламени большой интерес представляет определение скорости тепловыделения в единице объема по всей зоне пламени. Существуют два независимых пути ее определения из полученных данных. Вероятно, простейшим и наиболее

* Если предположить характер функциональной зависимости константы скорости, например аррениусовскую форму $k(T) = A \exp(-E/RT)$, то будет только четыре неизвестных — A , E , a и b , поэтому четырех точек измерений будет достаточно для их определения. Однако такая форма зависимости константы скорости встречается редко.

наглядным методом является использование общих скоростей реакций K_i и абсолютных молярных энтальпий H_i , связанных выражением

$$Q = \sum_i H_i K_i, \quad (\text{V-36})$$

где Q — объемная скорость тепловыделения, выражающаяся отрицательным числом.

Альтернативный метод заключается в объединении уравнений сохранения энергии и соединений. Тогда для плоского пламени уравнение (V-19) можно записать в следующей форме:

$$\frac{d}{dz} \left(\rho_0 v_0 \sum_i \frac{H_i G_i}{M_i} - A \lambda \frac{dT}{dz} \right) = 0$$

или

$$\rho_0 v_0 \left(\sum_i \frac{H_i}{M_i} \frac{dG_i}{dz} + \sum_i \frac{G_i}{M_i} \frac{dH_i}{dz} \right) - \frac{d}{dz} \left(A \lambda \frac{dT}{dz} \right) = 0.$$

Так как величина H_i зависит только от температуры, то, согласно определению молярной теплоемкости, при постоянном давлении будет справедливо соотношение

$$\frac{dH_i}{dz} = \frac{dH_i}{dT} \frac{dT}{dz} = c_i \frac{dT}{dz}.$$

Подстановка этого выражения вместе с уравнением (V-18) в предыдущее дает

$$A \sum_i H_i K_i + \rho_0 v_0 \frac{dT}{dz} \sum_i \frac{G_i c_i}{M_i} - \frac{d}{dz} \left(A \lambda \frac{dT}{dz} \right) = 0.$$

Используя уравнение (V-36), можно записать

$$Q = -\frac{1}{A} \left[\rho_0 v_0 \frac{dT}{dz} \sum_i \frac{G_i c_i}{M_i} - \frac{d}{dz} \left(A \lambda \frac{dT}{dz} \right) \right]. \quad (\text{V-37})$$

Это уравнение показывает, что скорость химического тепловыделения в любой точке пламени должна быть равна градиенту потока энергии, обусловленного переносом массы в результате конвекции и диффузии и теплопроводностью.

Методика расчета Q по уравнению (V-36) учитывает только значения общей скорости химической реакции и энтальпии, т. е. величина Q характеризует скорость изменения энтальпии в единице объема, обусловленную реакцией. В выражении (V-37) Q рассматриваем как начальное условие для уравнения сохранения потока энтальпии, и эта величина включает в себя G_i и вторую производную температурного профиля.

В идеальном случае, конечно, оба описанных метода должны давать один и тот же результат, а степень соответствия им реальных примеров является весьма полезной проверкой получаемых данных.

Уравнение (V-36) применимо для сферических пламен, а соотношение, аналогичное (V-37), будет иметь вид

$$Q = - \frac{m_s}{4\pi r^2} \left[\frac{dT}{dr} \sum_i \frac{G_i c_i}{M_i} - \frac{d}{dr} \left(\frac{4\pi r^2 \lambda}{m_s} \frac{dT}{dr} \right) \right]. \quad (\text{V-38})$$

Заметим, что профиль скорости тепловыделения, рассчитанный по измеренной кривой температуры с помощью уравнения (V-37), можно иногда использовать для нахождения общей скорости реакции [6, 7]. Это становится особенно актуальным в тех случаях, когда профили концентраций не измерены. Тогда, получив профили потоков массы и тепла, можно найти значение величины K_i . При этом практикуется замена выражения $\sum_i G_i c_i / M_i$ в уравнении (V-37) средней теплоемкостью, которую обычно принимают по главному компоненту. Затем рассчитывают профиль Q и, если можно предположить, что только одна (известная) химическая реакция определяет процесс тепловыделения, из уравнения (V-36) можно получить профили K_i для реагента и продукта реакции. Недостатки этой методики, хотя и приемлемой для всех простейших пламен, очевидны.

Другим важным элементом расчета является интегрирование профиля скорости тепловыделения, т. е. нахождение общей скорости тепловыделения в трубке тока единичной начальной площади для любой точки плоского пламени. Значение этой величины определяется интегралом

$$\int_0^z Q A dz,$$

который можно решить путем численного или графического интегрирования профиля QA . Для пламени круглой формы общая скорость тепловыделения в сферическом объеме радиуса r определяется следующим образом:

$$4\pi \int_{r_0}^r Q r^2 dr.$$

Как отмечают Фридман и Бурке [8], результат интегрирования на горячей границе имеет вид

$$\int_0^\infty Q A dz = \rho_0 v_0 (\Delta \bar{H}_c)_{T_0}, \quad (\text{V-39})$$

где $(\Delta \bar{H}_c)_{T_0}$ — тепло горения, приходящееся на единицу массы несгоревшей смеси. Это должно быть так, поскольку из уравнения (V-37) следует

$$\int_0^{\infty} Q A dz = -\rho_0 v_0 \int_0^{\infty} \sum_i \frac{G_i c_i}{M_i} dT + \int_0^{\infty} d \left(A \lambda \frac{dT}{dz} \right).$$

Второй интеграл стремится к нулю, так как

$$dT/dz = 0 \text{ при } z = 0 \text{ и } z = \infty,$$

а первый интеграл характеризует тепло, выделяющееся при горении холодного газа. Уравнение (V-39) можно использовать только для подтверждения логичности расчета профилей тепловыделения. Оно ничего не говорит о точности экспериментальных данных. Аналогичные рассуждения могут быть применены к индивидуальным профилям скоростей. Интегрируя уравнение (V-30), получаем для реагента

$$-\int_0^{\infty} K_i A dz = \frac{\rho_0 v_0 (G_i)_0}{M_i} \quad (\text{V-40})$$

и для продукта

$$\int_0^{\infty} K_i A dz = \frac{\rho_0 v_0 (G_i)_{\infty}}{M_i}. \quad (\text{V-41})$$

7. ПЕРЕМЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Из предшествующего обсуждения основных уравнений, используемых в анализе структуры пламени, ясно, какие зависимые переменные необходимо или желательно измерять. Очевидно, что в любой конкретной ситуации определенные параметры или известны или их специально измеряют. Это — давление, расход массы m или m_s , состав газа в выбранной точке входа, соответствующие параметры переноса и термодинамические характеристики.

Другими основными переменными (некоторые из них можно найти весьма сложным расчетным путем) являются температура, скорость, плотность, отношение площадей и концентрации s соединений в любой точке пламени. Максимально возможное число экспериментальных переменных величин равно $s + 4$. Однако не все они независимы. Ранее уже установлены два основных уравнения: общее уравнение сплошности, такое как (V-9) или (V-13), и уравнение состояния, подобное (V-4). Эти уравнения могут

быть записаны в другой форме. Использование этих уравнений уменьшает допустимое число экспериментальных переменных до $s + 2$. Кроме того, имеется еще одно уравнение, связывающее концентрации. Например, измеренные мольные доли X_i должны удовлетворять условию

$$\sum_i X_i = 1.$$

Если измерена абсолютная концентрация N_i , то это соотношение будет иметь вид

$$\rho = \sum_i N_i M_i.$$

Таким образом, остается $s + 1$ переменных величин, которые нужно определить в эксперименте, хотя в частных случаях, как мы увидим, это число можно уменьшить еще больше. В принципе можно использовать уравнения сохранения элементов, но это очень неудобно, поскольку характеристики потоков должны быть рассчитаны с помощью уравнения (V-17) до использования условия сохранения [уравнения (V-27)]. Это приводит к необходимости нахождения концентрационных переменных методом итераций, что весьма нежелательно.

Поэтому проверку условия сохранения элемента обычно используют для последовательных оценок качества экспериментальных данных [9] исключительно для простых систем.

$(s + 1)$ число зависимых переменных можно получить различными путями, зависящими в основном от формы пламени и особенностей экспериментальных методик. Наиболее плодотворные пути проведения исследований в этом направлении подытожены в табл. V-1.

Каждая строка таблицы дает символ для тех переменных величин, которые должны быть измерены при проведении экспериментов той или иной методики. Остальные переменные могут быть получены из расчетов. Расстояние является, несомненно, наиболее общей независимой переменной для стабильных пламен, хотя в некоторых теоретических работах в качестве независимой переменной используют температуру, а расстояние определяется путем интегрирования. Для таких случаев нестационарного горения, как расширяющееся ядро пламени, наиболее естественной независимой переменной является время.

В истинно одномерных пламенах, наилучшим примером которых служит сферическое пламя, отношение площадей поперечных сечений можно рассчитать исходя из геометрических соображений, и таким путем устранить достаточно трудное экспериментальное измерение. Это является значительным преимуществом пламени сферической формы перед пламенами других геометрических форм. Следует заметить, что если концентрация получена в моль-

Таблица V-1

**Переменные, достаточно полно описывающие обычные
экспериментальные пламена**

Тип пламени	Независимые переменные	Зависимые переменные						
		расстояние	время	скорость	отношение площадей	плотность	температура	концентрация
Плоское [10]	z		Расчетное	Расчетная	A	Расчетная	T	$X_i;$ $i = 1, 2 \dots$ $\dots S - 1$ То же
»	z		То же	v	Расчетное	То же	Расчетная	$N_i.$ $i = 1, 2, \dots, S$ То же
»	z		»	Расчетная	A	»		
Сферическое [11]	z		»	То же	Расчетное	»	T	$X_i; i = 1, 2, \dots, S$ То же
Коническое [12]	z			v	A	»	Расчетная	
Расширяющееся ядро пламени	t	Расчетное		Расчетная	Расчетное	»	T	»
Теоретическая схема	T	$\int \left(\frac{dT}{dz} \right) dz$	То же	То же	»	»	T	»

ных долях, то плотность обычно определяется путем измерения температуры. С другой стороны, если концентрация получена в абсолютных единицах, скажем N_i , то плотностью задаются; измерять температуру в этом случае не требуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirschfelder J. O. и др. The Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, N.-Y., 1954 (Гершфельдер Дж. и др. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. ИЛ, 1961).
2. Fairbanks D. F., Wilke C. R. Ind. Eng. Chem., 1950, v. 42, p. 471.
3. Walker R. E. a. oth. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1314.
4. JANAF Thermochemical Tables, prepared by a group The Thermal Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Mich.
5. Hirschfelder J. O. Phys. Fluids, 1960, v. 3, p. 109.
6. Friedman R., Nugent R. G. Seventh Symposium (International) on Combustion, Butterworth and Co. Ltd, L., 1959, p. 311. (Вопросы горения. Материалы VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Металлургиздат, 1963).
7. Levy A., Weiberg F. J., Combust. Flame, 1959, v. 3, p. 229.
8. Friedman R., Burke E. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 824.
9. Westenberg A. A., Fristrom R. M. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1393.
10. Fristrom R. M. a. oth. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1386.
11. Fristrom R. M. Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 560.
12. Fristrom R. M., Westenberg A. A. Combust. Flame, 1957, v. 1, p. 217.

АЭРОДИНАМИКА ПЛАМЕНИ

Основными аэродинамическими переменными, характеризующими ламинарное пламя, являются локальная скорость газового потока и форма трубок тока, т. е. функция A отношения площадей поперечных сечений. Дополнительной аэродинамической переменной можно считать локальную плотность газа, так как она связана со скоростью и площадями общим уравнением сохранения массы. В главе V было показано, что для обычного квази-одномерного плоского пламени это уравнение имеет вид

$$\rho v A = \rho_0 v_0 = m. \quad (\text{VI-1})$$

Плотность обычно получают по экспериментально найденным температуре и составу с помощью уравнения состояния

$$\rho = \frac{p\bar{M}}{RT}; \quad \bar{M} = \sum_i X_i M_i. \quad (\text{VI-2})$$

Однако плотность можно также получить, используя аэродинамические измерения с помощью уравнения (VI-1). Если плотность известна, то можно ее использовать для упрощения или исключения некоторых аэродинамических измерений, что и излагается в последнем параграфе этой главы.

Скорость выражают как производную расстояния по времени. Представляющая интерес компонента лежит вдоль направления распространения пламени и нормальна к фронту пламени, который можно визуальнo наблюдать в виде светящейся области. В одномерных системах скорость имеет простой профиль, так как зависит только от расстояния (рис. VI-1).

Отношение площадей поперечных сечений — это площадь трубки тока (измеренная перпендикулярно скорости), отнесенная к некоторой начальной площади поперечного сечения, которую обычно выбирают в области поступающего холодного газа. Величина отношения площадей определяется экспериментально путем визуального наблюдения линий тока. Для пламени произвольной формы задача интерпретации таких линий представляет собой весьма сложную геометрическую проблему. Эту задачу

можно упростить путем исследования осесимметричных пламен, для которых функцию отношения площадей можно определить, измеряя линии тока только в одной плоскости.

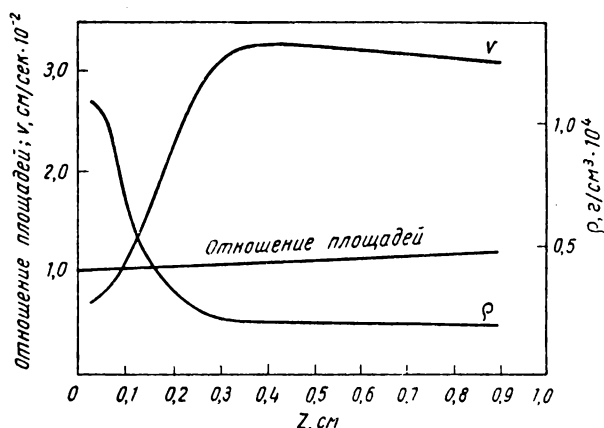


Рис. VI-1. Профили аэродинамических параметров метан-кислородного пламени [$X_{\text{CH}_4} = 0,078$; $X_{\text{O}_2} = 0,92$, $p = 10,13 \text{ кН/м}^2$ (0,1 атм)]

Настоящая глава посвящена описанию методов измерений аэродинамических характеристик пламени, а также обсуждению специфической для пламени аэродинамической характеристики — скорости пламени.

1. СКОРОСТЬ ПЛАМЕНИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ ПЛАМЕНИ

Совместное рассмотрение уравнений (VI-1) и (VI-2) показывает, что скорость в любой точке пламени может быть связана с температурой:

$$v = \frac{\rho_0 v_0}{\rho A} = \frac{mRT}{ApM}. \quad (\text{VI-3})$$

Неизменный поток массы m входит в решение уравнений пламени. Он обусловлен начальной плотностью и скоростью (индекс «0»), причем термин «начальный» относится к точке первого заметного увеличения температуры. Начальная скорость (обозначаемая v_0) называется скоростью пламени и является параметром, наиболее часто используемым для характеристики пламени. Однако при измерении скорости пламени в лабораторных условиях (рис. VI-2) * иногда возникает проблема нахождения

* На рисунке скорость пламени представлена как функция состава (в процентах от стехиометрического количества топлива в воздухе) [8].

так называемой начальной точки, в которой скорость газа становится скоростью пламени.

Это обусловлено тем, что фронт пламени заметно искривлен, а значение A меняется в нем, вследствие чего изменение скорости происходит еще до подъема температуры. Выбор сечения, служащего для начала отсчета, задача — более сложная, чем в идеализированном случае для строго одномерного пламени, модель которого используется для создания необходимой теории [1, 2]. Проблема приобретает практическое значение, когда необходимо найти скорость пламени по общим измерениям расхода и по площади пламени, поскольку методы визуального определения поверхности пламени (по свечению, шлирен- или теневой картине) соответствуют различным температурным уровням и разным соотношениям площадей.

Возникают два важных вопроса: 1) является ли скорость пламени действительной характеристической функцией начальной газовой смеси или просто величиной, усредненной по фронту пламени; 2) каково соотношение между теоретически найденной скоростью идеального одномерного пламени и экспериментально измеренной в лабораторном пламени, в котором наблюдается

заметное искривление и расширение трубок тока. Первый вопрос детально изучен экспериментальным путем [3—5]. Сделан вывод о том, что в неканальных лабораторных пламенах скорость пламени определяется как начальная скорость (нормальная к фронту пламени) в той точке, в которой впервые появляется заметное увеличение температуры, зависящее от начального состава газа, его начальной температуры и давления. Скорость пламени не зависит от аэродинамических внешних факторов: формы пламени, размеров горелки, расхода или характера течения. Следует добавить, что хотя эти экспериментальные наблюдения и носят приближенный характер, они весьма точны в количественном отношении ($\pm 1\%$). Если же подойти строго к этому вопросу, то фактически не существует системы, которая, показывая искривление или расширение трубок тока, могла бы быть действительно одномерной (см. главу V).

Более сложный вопрос — это соотношение между скоростью пламени в теоретическом идеальном одномерном случае и скоростями, измеренными в лабораторных пламенах, в которых наблюдается заметное искривление и расширение площади. Тщательное изучение аэродинамики пламени показало [3], что полные изменения в поперечных сечениях трубок тока не являются пренебрежимо малыми даже в так называемых плоских пламенах (см. рис. VI-1).

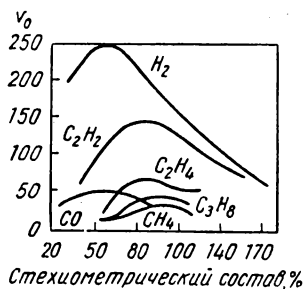


Рис. VI-2. Значение скорости некоторых типичных пламен

Обычно считают, что скорость пламени заметно зависит от кривизны фронта пламени [6]. Линнетт указал [1], что это определение можно толковать по-разному, если только не известна связь между отношением площадей и температурой. Многие из этих трудностей исчезают, если принять другую точку зрения.

Кажется достаточно ясным, что искомая поверхность — это геометрическое место точек начала реакции. Это действительно так, поскольку изменение площади трубки тока до этой точки

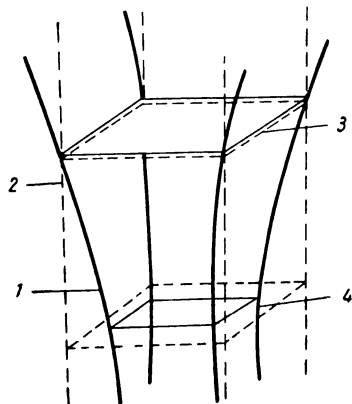


Рис. VI-3. Сопоставление трубок тока идеализированного одномерного ($\rho v = \rho_0 v_0^*$) и квази-одномерного лабораторного ($\rho v A = \rho_0 v_0^*$) пламен:

1 — лабораторное пламя, $\rho v A = \rho_0 v_0^*$; 2 — идеальное пламя, $\rho v = \rho_0 v_0^*$; 3 — поверхность начала реакции; 4 — поверхность начала подъема температуры

можно рассматривать просто как трубопровод, действительно влияющий только на распространение пламени, обуславливая этот эффект изменением входной скорости, начальной температуры или состава. С этой точки зрения любые пламена, обладающие одинаковой скоростью газа, температурой и составом смеси в точке начала реакции, могут быть определены как имеющие одинаковую скорость пламени.

Поверхность, где начинается реакция, обычно идентифицировалась с началом подъема температуры, что было использовано для обоснования шлирен-метода изучения поверхности [1]. Последние исследования структуры пламени показали, однако, что начало реакции происходило позже, в точке с более высокой температурой, приблизительно характеризующейся внутренним краем светящейся зоны (для углеводородных пламен). Некоторые экспериментальные методы проведения таких измерений обсуждаются ниже.

Скорость v_0^* идеализированного пламени, изображенного на рис. VI-3 (т. е. пламени с постоянной площадью трубки тока и при том же массовом расходе через единицу площади, что и на поверхности начала реакции), должна быть связана со скоростью пламени v_0 , измеренной для расширяющейся трубки тока:

$$v_0^* = \frac{v_0}{A_r}, \quad (\text{VI-4})$$

где A_r — отношение площадей, измеренное для поверхности начала реакции, как это определено в уравнении (1); некоторые типичные значения этих величин приведены в табл. VI-1.

Расширение трубки тока вблизи поверхности начала реакций
для некоторых типичных углеводородных пламен

Форма	Состав	Давление кн/м ² (ат)	v_0 , м/сек	v_0^* при 300° К м/сек	A_r
Коническая	$X_{C_3H_8} = 0,04$	25,3	0,52	0,442	1,12
	$X_{возд} = 0,96$	(0,25)	(315° К)		
Пуговичная	$X_{C_3H_8} = 0,04$	25,3	0,52	0,442	1,12
	$X_{возд} = 0,96$	(0,25)	(315° К)		
Плоская	$X_{CH_4} = 0,078$	10,13	0,667	0,558	1,02
	$X_{O_2} = 0,92$	(0,10)	(350° К)		
»	$X_{CH_4} = 0,078$	5,06	0,93	0,640	1,09
	$X_{O_2} = 0,92$	(0,05)	(400° К)		

Реакционная зона в углеводородных пламенах очень тонка по сравнению с пламенем, и расширение потока в этой области пренебрежимо мало. Следовательно, в первом приближении воздействие искривления фронта пламени заключается в изменении геометрии трубки тока внутри реакционной зоны, не приводящем к изменению основной скорости пламени. Экспериментально установлено, что рассматриваемая в этом свете скорость пламени почти не зависит от искривления фронта пламени [2] *.

Значительные расхождения [1] экспериментальных результатов определения скорости пламени, полученных различными методами, могут быть объяснены различием форм пламени.

2. ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПОТОКА ЧАСТИЦАМИ

Наиболее простым методом изучения аэродинамики пламени является визуализация потока взвешенными микроскопическими частицами пыли. Этот стандартный метод изучения аэродинамики применяли при исследовании пламен многие авторы [3—5, 8—12]. В ранних работах использовали штриховые фотографии и считали возможным пренебречь последующим расширением. В более поздних работах [3—11] показано, что для количественных исследований это нельзя принять, так что предварительно должна быть измерена скорость внутри фронта пламени.

Для проведения аэродинамических измерений по траекториям частиц необходимо сделать последние видимыми и затем количественно измерить эти траектории. Это может быть достигнуто путем фотографирования при одном и том же повторяющемся

* Искривление фронта пламени может быть так велико, что это сильно будет воздействовать на реакционную зону, фронт пламени разрушится (затухание вершин некоторых пламен) [7].

времени освещения системы. Скорость может быть найдена прямым измерением траекторий частиц на такой фотографии. Однако вследствие малых размеров частиц, коротких интервалов времени и требуемой высокой объемной разрешающей способности эта методика трудна с экспериментальной точки зрения. Необходимо иметь горелку, приспособленную для ввода частиц соответствующего размера, оптическую систему для фотографирования пламени и осветительную систему для визуализации частиц.

Частицы и инжектирующие системы

Чтобы быть пригодными для исследований методом изучения траекторий, вводимые в пламя частицы должны быть мелкими, нелетучими, нереакционными и некаталитическими. Ряд материалов, пригодных для этих исследований, приведен в табл. VI-2. Таблица делится на две части. В первой указаны частицы, улетающие при относительно низкой температуре и, следовательно, полезные

Таблица VI-2

Физические свойства некоторых материалов
для исследований пламени методом измерения траекторий

Материалы	Теплопроводность при 293° К $\frac{\text{вт}}{(\text{м} \cdot \text{град})}$ $\left[\frac{\text{кал}}{(\text{см} \times \text{град} \cdot \text{сек})} \right]$	Точка плавления ° К	Точка кипения, ° К	Плотность $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$ (293° К)	Примечание
Летучие	209,4 [0,5]	933	2320	2,70	Окисляется, но пригоден для исследований холодных газовых смесей
Al		Сублимируется 303	793	1,53	Для холодных газовых смесей и определения поверхности до 793° С
NH ₄ Cl			409	1,73	В пламени образуется TiO ₂
TiCl ₄				5,47	Сублимируется и восстанавливается пламенными газами
ZnO	3,35 [0,008] [1273° С]	>2073			—
Нелетучие		2273	2983	4,0	—
Al ₂ O ₃		673	3873	2,24	Очень отражает
Пайрекс				3,65	Обычно считается наилучшим
MgO	0,84 [0,002]	30,73			—
Кварц	3,01 [0,0072]	1973	3003	2,65	—
	12,55 [0,030]	Размягчается			—
TiO ₂		2403	Распадается	3,84 4,17 5,73	—
ZrO ₂		3273	4573		—

для нахождения опытным путем тех или иных изотермических поверхностей. Нелетучие частицы, приведенные во второй части таблицы, пригодны для определения траекторий по всему пламени. В последней группе наиболее часто используемым материалом является окись магния, которая выпускается промышленностью в виде пудры. Агломерированные частицы этой пудры имеют диаметр 1—5 мкм. Используются и другие вещества, такие как кварц, стекло. Частицы окиси цинка непригодны для богатых углеводородных пламен, так как они восстанавливаются до металлического цинка.

Поскольку пыль портит оптические системы, целесообразно свести к минимуму количество материала, следует вводить его в пламя только вдоль плоскости освещения и только в течение периода фотографирования. Это соображение положено в основу ряда методов. Две схемы, дающие удовлетворительный результат, показаны на рис. VI-4. На рис. VI-4, а показана схема метода резервуара. При встряхивании сосуда образуется взвесь частиц, которая при открытом кране поступает в поток. На рис. VI-4, б дана схема трубоочистительного метода. В этом случае взвесь частиц образуется при вращении трубчатого очистителя в решетчатой трубе.

Фотографические системы

Поскольку исследование траекторий частиц требует высокой разрешающей способности, необходимо более внимательно отнестись к требованиям,

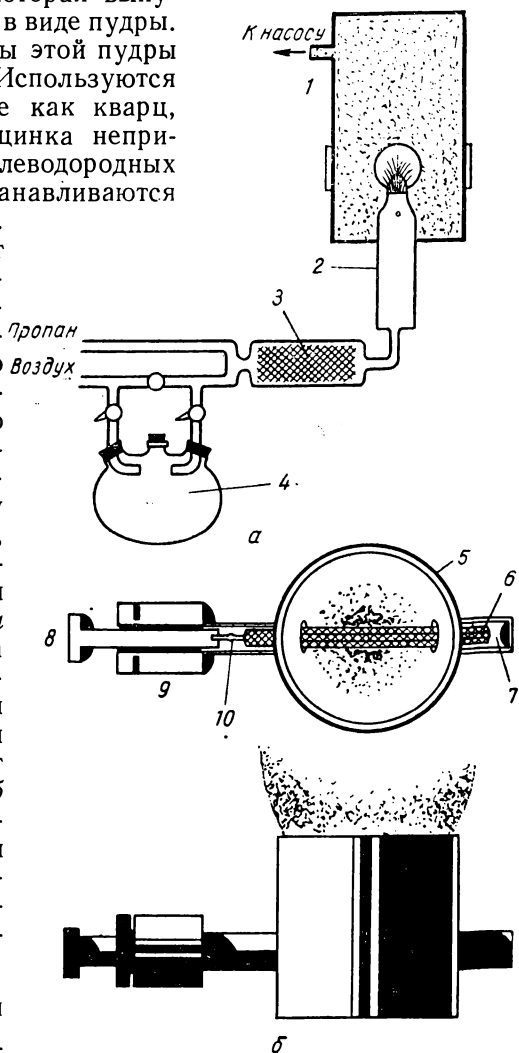


Рис. VI-4. Схемы методов введения частиц в горелку:

1 — камера; 2 — горелка; 3 — камера смешения; 4 — резервуар для частиц; 5 — горелка; 6 — решетчатая труба; 7 — резервуар для частиц; 8 — привод; 9 — уплотнение Вильсона; 10 — трубчатый очиститель

предъявляемым к фотографическому оборудованию. Обычно используемые методы достаточно близки к методам микрофотографии. В пламенах с цилиндрической симметрией необходимо изучать только траектории частиц в диаметральной плоскости. Для точного определения фокальной плоскости и получения высокой разрешающей способности необходимо использовать

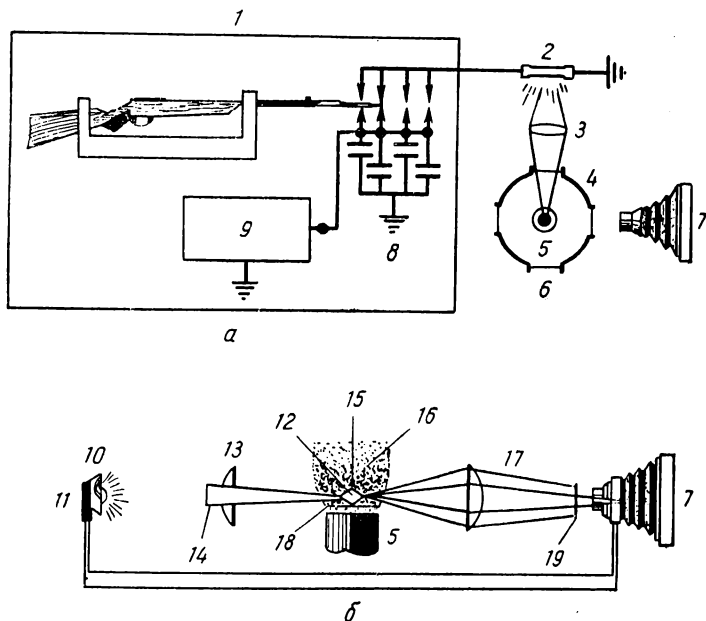


Рис. VI-5. Схемы фотографических систем:

а — оптическая система и баллистический выключатель для получения мгновенной картины по отражению частиц при использовании электронной вспышки (освещение частиц под углом 90° к направлению визирования камеры); *б* — осветительная система с темным полем для получения штриховых фотографий с использованием магневой вспышки; 1 — баллистический выключатель; 2 — лампа-вспышка; 3 — конденсорная линза; 4 — кожух; 5 — горелка; 6 — окно; 7 — камера; 8 — конденсаторная батарея; 9 — силовое питание, 10 кв; 10 — магневая лампа-вспышка; 11 — синхронизирующий контакт камеры; 12 — перевернутое изображение; 13 — линза; 14 — препятствие; 15 — плоскость изображения камеры; 16 — частицы; 17 — линза; 18 — пламя; 19 — изображение препятствия

прецизионную высокоапертурную оптику с тем, чтобы изображения были близки, насколько возможно, к диаметральной плоскости.

Существуют три источника оптической аберрации: объектив, окно камеры и само пламя. Правильно используемые удовлетворительные объективы дают искажение менее 1% и обеспечивают разрешающую способность, превышающую 10^{-5} м. Проверку характеристик объективов осуществляют фотографированием стандартной сетки. Следует помнить, что большинство объективов для камер спроектировано таким образом, чтобы иметь изображение,

уменьшенное по сравнению с объектом съемки. При исследованиях пламени возникает противоположная задача. Следовательно, наилучший результат получается при перевертывании объектива.

Пламя само по себе вносит искажение в изображение (гл. X): вследствие неравномерности плотности в пламени происходит неравномерное преломление световых лучей. Так как этот эффект зависит от плотности газа и градиента плотности, то такие искажения существенны для высокоскоростных пламен при высоком давлении и пренебрежимы для пламен при давлении ниже атмосферного и со скоростями менее 1 м/сек . Изображение в диаметральной плоскости можно выделить с помощью узкого пучка света, пропускаемого через набор щелей. Оптический метод выделения диаметральной плоскости характеризуется меньшими потерями света, чем щелевая методика. Это может играть определяющую роль при выборе метода, так как интенсивность света часто крайне низка. Поскольку и пламя и частицы излучают свет, то при достаточном освещении и использовании минимального количества частиц следует применять не специальные фильтры, а синхронизирующий затвор для предотвращения туманного изображения. Желательно получать изображение узкой светящейся зоны, поскольку она обеспечивает точку для начала отсчета и позволяет связать данные по траекториям частиц с другими характеристиками структуры пламени. Для всех этих исследований требуются высокая разрешающая способность и высокая чувствительность пленки.

Она должна быть сравнима с разрешающей способностью, обеспечиваемой объективом. На рис. VI-5 дано схематическое изображение фотографической системы, которую с успехом применяли во многих исследованиях.

Осветительная система

Осветительная система — очень важная составная часть экспериментальной установки. Трассирующие частицы настолько малы, что видимость их обуславливается скорее расстоянием, чем отражением света. Поэтому предъявляют больше требований к интенсивности света, чем к общей освещенности движущегося потока. Наиболее легко это достигается фокусировкой изображения очень яркого источника света на фотографируемой поверхности с тем, чтобы достигнуть максимума освещенности на единицу площади.

Поскольку оптическое изображение никогда не может быть ярче источника, яркость последнего должна быть весьма высокой. Хорошую яркость дают электронная лампа-вспышка [13], взрывающиеся проволочки [14], ударные волны высокой интенсивности [15] и с недавних пор лазеры [16]. Лампы-вспышки, работа которых зависит от горения магния или циркония, наименее подходят для этих исследований. Они дают высокоинтенсивный световой поток, но их яркость ограничена температурой пламени

магния или циркония, которая в свою очередь зависит от точки кипения образующихся окислов.

Поверхность источников такого типа можно успешно применять в специальных осветительных системах (рис. VI-5, б), которые основаны как на использовании общей поверхности источника, так и на увеличении эффективности освещенности, обусловленной рассеиванием света частицами по направлению луча [17]. Послед-

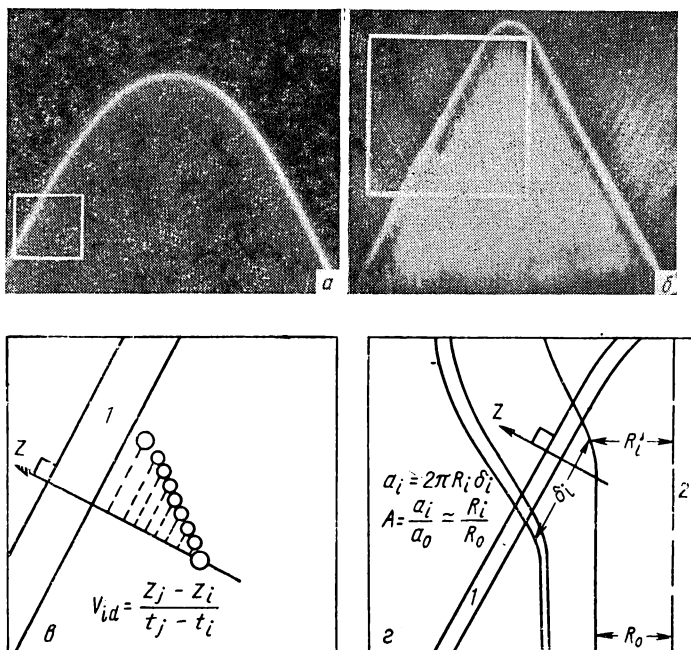


Рис. VI-6. Изменение скорости и отношения площадей при помощи точечных и штриховых картин:

а — точечные картины (магнелиевая вспышка продолжительностью 0,03 сек); *б* — штриховая картина (100 вт·сек, вспышка с промежутками в 100 мксек); *в* — измерение скорости газа перпендикулярно к светящейся зоне; *г* — определение отношения площадей методом измерения геометрии трубки тока; 1 — светящаяся зона; 2 — ось горелки

нее явление приводит к значительному увеличению рассеяния света по сравнению с обычным освещением под углом 90° . Основным недостатком такой системы является чувствительность оптических элементов к запылению. Лампы первичного действия непрактичны вследствие высокого потребления энергии. Для работы лампы непрерывного действия с интенсивностью, равной интенсивности лампы-вспышки, требуется источник энергии мощностью порядка 100 Мвт.

Примером таких исследований являются два снимка, приведенные на рис. VI-6. С помощью одного из них могут быть уста-

новлены положения частиц, а другого — интервалы времени. При многократном фотографировании с лампой-вспышкой можно найти скорость, исходя из ее определения как перемещения в единицу времени. Как уже упоминалось ранее, нас интересует компонента (скорости), соответствующая направлению распространения пламени.

Отношение площадей можно найти при помощи штриховых фотографий, выполняемых с большой выдержкой. Отношение измеряют нормально к вектору скорости и, следовательно, параллельно

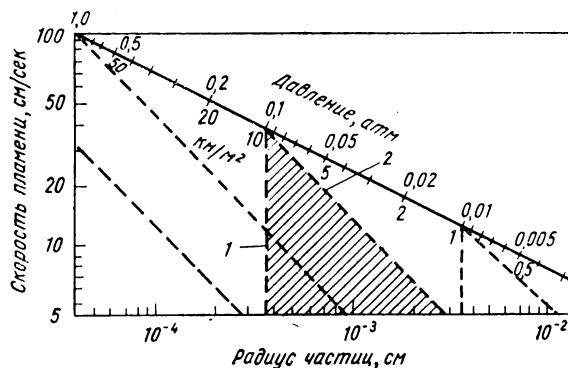


Рис. VI-7. Области применимости трековых измерений:

- 1 — предел, обусловленный термомеханической ошибкой;
2 — предел, обусловленный ускоряющим отставанием

светящейся области. Рис. VI-1 можно рассматривать как пример определения профиля скорости методом сфотографированных траекторий частиц.

Если точность $\pm 3\%$ приемлема, то метод фотографирования траектории частиц можно использовать для количественных исследований аэродинамики фронта пламени. Можно достичь точности $\pm 0,5\%$, если отсутствует ускорение. На рис. VI-7 обобщены пределы применимости рассматриваемого метода. Область удовлетворительного исследования траекторий частиц (ошибка менее $\pm 3\%$) при $10,13 \text{ кН/м}^2$ ($0,1 \text{ атм}$) на рисунке закрашена. Для ограничения области при любом другом давлении, значение которого нанесено на диагональной оси, из этой точки опускают нормаль к оси абсцисс и проводят линию, параллельную диагонали давления.

Ошибки, которые нужно учитывать в траекторных исследованиях, можно классифицировать по трем направлениям: ошибки вследствие влияния физических факторов на пламя, ошибки вследствие влияния химических факторов на пламя и ошибки, обусловленные несоответствием траектории частиц пути газового потока (т. е. тем, что частицы не в состоянии абсолютно точно следовать за потоком газа).

При введении частиц происходит возмущение пламени, степень этого возмущения зависит от типа, размера и числа частиц. В крайнем случае пламя может быть погашено частицами. Плотность вводимых частиц должна быть выбрана такой, чтобы полученные результаты не зависели от ее изменения. Основное физическое воздействие частиц на пламя заключается в отборе тепла, обусловленном теплоемкостью частиц и их излучением в окружающую среду. Обычно в результате этих явлений теряются доли процента энергии, выделяющейся во фронте пламени, и, следовательно, возмущение от воздействия физических факторов пренебрежимо мало.

Химическое воздействие частиц на пламя установить труднее. Частица может действовать как ускоритель или ингибитор или менять направление реакции. Вследствие малого времени пребывания во фронте пламени влияние частицы должно быть ограничено окружающей ее диффузионной областью. Можно сделать это влияние пренебрежимо малым для пламени в целом путем уменьшения плотности потока частиц.

Газовый поток и трассирующие частицы заметно ускоряются при прохождении через фронт пламени. Эта ускоряющая сила должна быть уравновешена силами аэродинамического торможения, вызываемыми скольжением частиц по отношению к несущему газу. Порядок этой ошибки можно определить, если приравнять силы ускорения и торможения частицы, используя для этого закон Стокса. Этот закон справедлив для сферических частиц, диаметр которых больше длины свободного пробега молекул. Он позволяет установить нижнюю границу торможения. Сила торможения частицы радиусом r , выраженным в метрах, по закону Стокса определяется как

$$F_{\text{торм}} = 0,6\pi\bar{\eta}r\Delta v,$$

где $\bar{\eta}$ — средняя вязкость газа, $\text{н}\cdot\text{сек}/\text{см}^2$ ($\text{г}\cdot\text{сек}/\text{см}^2$);
 Δv — относительная скорость между частицей и газом, т. е. скольжение, $\text{м}/\text{сек}$.

Приравнявая это выражение средней ускоряющей силе $m\bar{a}$ и решая полученное уравнение относительно Δv , получим

$$\Delta v = \frac{m\bar{a}}{6 \cdot 10^{-5}\pi\bar{\eta}r}, \quad (\text{VI-5})$$

где m — масса частицы с плотностью ρ , кг;

$$m = 4/3\pi r^3\rho;$$

\bar{a} — среднее ускорение частицы при прохождении через пламя, $\text{м}/\text{сек}^2$.

Величину a можно определить делением разности между конечной скоростью v_∞ и начальной скоростью v_0 на время прохождения реакционной зоны:

$$\bar{a} \approx \frac{v_\infty^2 - v_0^2}{2L} = \frac{[(T_\infty/T_0)^2 - 1] v_0^2}{2L},$$

где L — толщина пламени, м;

$$L = \frac{0,25}{\rho v_0};$$

ρ — давление, кн/м².

Тогда уравнение (VI-5) может быть приведено к следующему виду:

$$\frac{\Delta v}{v_0} \approx \frac{r^2 \rho [(T_\infty/T_0)^2 - 1] v_0^2 \bar{\eta}}{0,225 \bar{\eta}}. \quad (\text{VI-6})$$

По уравнению (VI-6) можно найти радиус частицы:

$$r = \frac{0,47}{v_0} \left\{ \frac{\bar{\eta} (\Delta v / v_0)}{\rho P [(T_\infty/T_0)^2 - 1]} \right\}^{1/2}. \quad (\text{VI-7})$$

Это решение должно быть использовано для нахождения значения r , обеспечивающего некоторую приемлемую ошибку вследствие торможения. Например, при $v_0 = 0,50$ м/сек, $\bar{\eta} = 50$ мкн·сек/м² ($5 \cdot 10^{-3}$ г·сек/м²), $\rho = 3,5 \cdot 10^3$ кг/м³, $P = 10,1$ кн/м² (0,1 ат) и $T_\infty/T_0 = 7$ приемлемое отношение $\Delta v/v_0 = 0,03$ требует использование частиц с радиусом 1 мкм или меньше.

Так как используемые на практике частицы не имеют строго сферической формы, их действительное торможение, вероятно, больше рассчитанного приведенным выше способом. Таким образом, этот метод оценки, очевидно, дает представление о верхнем пределе требуемого размера частиц. Более усложненные способы обработки данных применяют для численных расчетов траекторий частиц различной формы [21, 23].

Другим источником ошибки, очень важным в исследованиях фронта пламени методом фотографирования траектории частицы, является термомеханический эффект. Это влияние обусловлено силой, которая возникает вследствие наличия температурного градиента. Она — результат разбаланса при молекулярных соударениях на горячей и холодной сторонах частицы. Эту силу также называют радиометрическим эффектом, ее можно рассматривать как макроскопический аналог термодиффузии. Этот эффект открыт Аткиным в 1884 г., его исследовали Релей, Максвелл, Эйнштейн и др. Наиболее современными работами являются теоретическое исследование Валдмана [22] и экспериментальное исследование Шмидта [23].

Установлено хорошее совпадение между теорией и экспериментом (рис. VI-8). Существуют два предельных режима, когда

частица или много меньше или много больше длины свободного пробега молекул. В первом случае она может быть представлена как гигантская молекула и расчет строят на базе кинетической теории газов. Скорость, обусловленная термомеханическим эффектом, определяется следующим образом:

$$v_{т.м} = \frac{0,1\lambda}{p(5 + \pi a/8)} \frac{dT}{dZ}, \quad (\text{VI-8})$$

где λ — теплопроводность, $\text{вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$ [$\text{дин}/(\text{сек} \cdot ^\circ\text{К})$];

p — давление, $\text{н}/\text{м}^2$ ($\text{дин}/\text{см}^2$);

a — коэффициент термической аккомодации для молекулярных соударений ($0 < a < 1$, обычно $a = 0,75$).

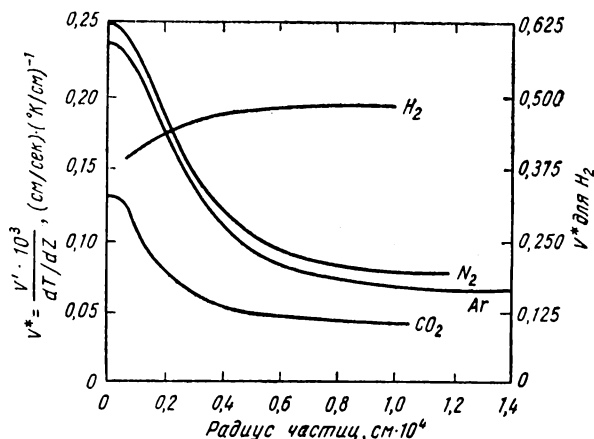


Рис. VI-8. Термомеханический эффект; уменьшение термомеханической скорости в зависимости от размера частиц для некоторых газов [23]

Это уравнение обеспечивает надежное описание большей части пламен на главном их участке, где происходит подъем температуры. Для таких пламен ошибка определения скорости при использовании частиц диаметром меньше длины свободного пробега газовых молекул составляет 15—20%.

Если диаметр частиц больше длины свободного пробега, то термомеханический эффект резко падает до нижнего предела, составляющего около одной пятой значения для мелких частиц (см. рис. VI-8). Таким образом, при использовании крупных частиц ошибка, составляющая 3—4%, зависит от таких факторов, как торможение и коэффициент аккомодации. Оценку величины эффекта можно дать при использовании данных, приведенных на рис. VI-8. Практически необходимо использовать частицы с размером, значительно большим длины свободного пробега молекул.

Аналогичным является диффузионно-механический эффект [2]. В этом случае скорость обусловлена градиентом концентраций. Влияние этого эффекта обычно не столь существенно в пламенах вследствие взаимосоключающего влияния градиентов концентраций продуктов и реагентов. Диффузионно-механический эффект становится существенным при большом различии в молекулярной массе газа до и после горения.

Мелкие частицы участвуют в неупорядоченном движении, называемом броуновским и обусловленным неуравновешенностью молекулярных соударений в каждый момент времени. Для частиц диаметр которых больше длины свободного пробега молекул, этот источник ошибок пренебрежимо мал.

Многие частицы в пламени заряжены, и пламя представляет собой разбавленную плазму. Разделение зарядов в пламени крайне незначительно, и, если только не присутствуют случайные поля, электростатическим эффектом можно пренебречь. Случайно наведенные поля от датчика, связанного линией переменного тока с каким-либо вторичным прибором, могут объяснить иногда наблюдаемое «опьянение» частицы, которая следует по синусоидальному пути.

Гравитация также влияет на частицы. Для установления величины этого влияния следует приравнять силу тяжести частицы и вязкостное торможение по закону Стокса:

$$\Delta v = \frac{0,22 \cdot 10^{-2} \rho g r^2}{\bar{\eta}}, \quad (\text{VI-9})$$

где g — ускорение силы тяжести, $9,81 \text{ м/сек}^2$.

В типичном случае [$r = 5 \times 10^{-6} \text{ м}$, $\rho = 3,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и $\bar{\eta} = 0,05 \text{ мН/(сек} \cdot \text{м}^2)$, или $5 \cdot 10^{-6} \text{ кг/(сек} \cdot \text{м}^2)$], рассчитанный дефект скорости составляет $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ м/сек}$, т. е. величину, которой обычно пренебрегают.

3. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ТРУБКОЙ ПИТО

Метод измерения скорости трубкой Пито наиболее распространен в аэродинамике. Принцип этого измерения прост и расчетное выражение может быть выведено из одномерного уравнения сохранения количества движения [уравнение (III-12)] идеальной жидкости для стационарного случая, т. е.

$$\rho v dv + dp = 0,$$

и уравнения сохранения массы

$$\rho v = \text{const.}$$

Объединяя эти уравнения и интегрируя, получаем

$$\rho v^2 + p = p_t (\text{const}). \quad (\text{VI-10})$$

Постоянная интегрирования p_i называется полным давлением или давлением торможения в отличие от статического давления. Трубка с загнутым концом, помещенная в поток против направления его движения и соединенная с соответствующим измерительным прибором, будет регистрировать величину p_i . Это происходит потому, что газ приводится в состояние покоя около отверстия трубки, и изменение количества движения проявляется как полное давление. Трубка, расположенная перпендикулярно к направлению движения потока, регистрирует статическое давление p . Таким образом, зонд, совмещающий измерение полного и статического давления и соединенный с дифференциальным манометром, будет регистрировать давление, равное ρv^2 , согласно уравнению (VI-10). Если известно значение p или ρv , то можно определить скорость. На практике положение сильно осложняется при использовании зондов очень малого размера.

Устройство для измерения скорости в пламени состоит из небольшого зонда, выполненного из кварца или жаропрочной стали, смонтированного на микрометрическом приводе, и чувствительного прибора для измерения давления.

Как было показано в гл. III, изменения скоростей и соответствующих давлений в пламени невелики. Тем не менее измерить их вполне можно [25—27]. Если пренебречь влиянием пограничного слоя, то из уравнения (VI-10) можно получить выражение

$$v_0 = \left[\frac{p_0 - p_\infty}{\rho_0 (\rho_0 / \rho_\infty - 1)} \right]^{1/2}. \quad (\text{VI-11})$$

Зная величину падения давления по длине пламени [26], можно найти значение скорости, используя уравнение (VI-11). В последних исследованиях были измерены профили локального статического давления в пламени [27], но использование этих данных затруднено, поскольку размеры зонда должны быть меньше толщины фронта пламени. Если это условие не соблюдается, то влияние пограничного слоя велико, а число Рейнольдса очень мало. Измеренное давление зависит не только от скорости, но и от числа Рейнольдса, которое в свою очередь является сложной функцией температуры и диаметра зонда. Эти вопросы рассмотрены в работе [24].

4. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ ГАЗА

Существует ряд других методов измерения малых скоростей газа, но большинство из них не применимо к исследованиям пламени вследствие высокой температуры и требования высокой пространственной разрешающей способности. Так, методы нагретой проволоки, используемые, например, при исследовании пограничных слоев и турбулентности [24], приводят к серьезным ошибкам

при их применении к изучению пламени, что обусловлено температурными градиентами. Интересным вариантом данного метода является вибрирующая нагретая проволочка Волкера и Вестенберга [28], которые использовали горячий след пульсирующей раскаленной проволоочки в качестве траектории (рис. VI-9). Эти

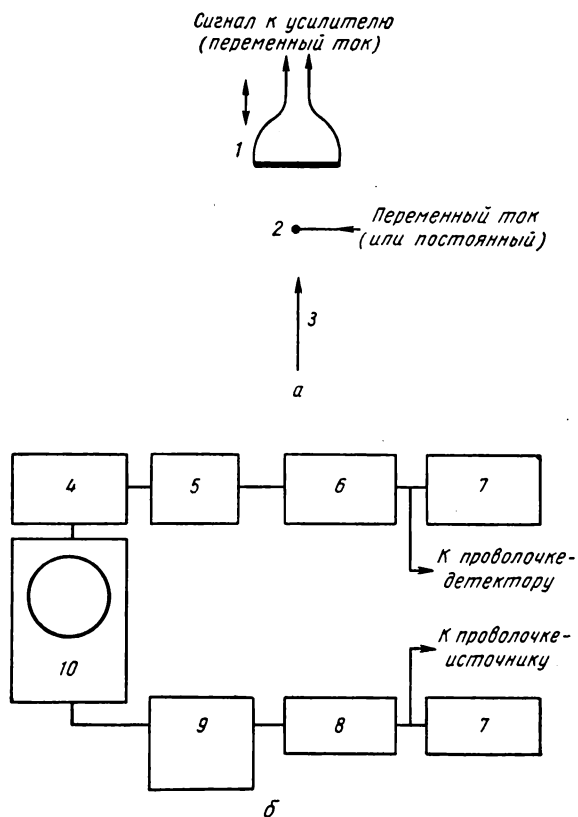


Рис. VI-9. Анемометр с пульсирующей нагретой проволокой:

a — схема измерительной системы; *б* — блок-схема электрических компонентов анемометра; 1 — движущаяся проволока-детектор; 2 — фиксированная проволока-источник; 3 — газовый поток; 4 — фильтр низкочастотной полосы пропускания; 5 — усилитель; 6 — предварительное усиление; 7 — источник постоянного тока (сухая батарея); 8 — усилитель мощности; 9 — генератор с кварцевой стабилизацией частоты; 0,1—1,0 кГц; 10 — осциллоскоп

пульсации определялись второй нагретой проволочкой, расположенной далее в потоке. Различие фаз определяемого сигнала в двух положениях при известном расстоянии можно связать со скоростью. Методика пригодна для высокотемпературных исследований, но требует усовершенствования для получения разрешающей способности, требуемой при исследованиях структуры пламени.

5. ВЫЧИСЛЕНИЕ АЭРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Аэродинамические измерения очень трудны и наименее точны из всех методов изучения структуры пламени. Следовательно, желательно их избежать или, по крайней мере, свести к минимуму зависимость окончательного результата от непосредственных измерений аэродинамических характеристик. Если известна скорость пламени, то профили скоростей можно рассчитать по этим данным с помощью отношений площадей и по плотностям, определяемым из результатов измерений температуры, полученных с помощью термопар или другими путями (гл. VII). Так как нахождение отношения площадей требует снятия только штриховых картин, то его легче измерить, нежели скорость. Это также снижает ошибки в анализе результатов по структуре пламени до минимума.

В сферических пламенах симметрия определяет профиль отношения площадей и нет необходимости в прямом измерении аэродинамических переменных. Единственной и главной проблемой, связанной с использованием симметрии или измерения отношения площадей, является наложение профилей, измеренных двумя различными методами. Это требует определения наиболее рационального положения отборного зонда (см. гл. X).

6. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ПЛАМЕНИ

Для измерения скорости пламени существует много методов [1, 2, 27]. Два из них уже обсуждались в связи с измерениями профилей скорости. Другие способы пригодны только для измерений скорости пламени, но не подходят для измерения скоростных профилей. Эти методы можно разделить на две группы: методы свободного распространения пламени и горелочные методы.

Методы свободного распространения пламени

Скорость пламени можно определить из скорости свободного распространения пламени через определенное пространство. Этот способ часто называют методом пламенных ядер. Скорость распространения пламени, зажженного искрой, обычно находят путем последовательного фотографирования через известные интервалы времени. Фотографирование требует сочетания низкой скорости движения газа и высокой светимости пламени, так как для получения мгновенной картины движения пламени необходима малая экспозиция съемки.

Это ограничение можно обойти, используя высокочувствительную пленку. Если непосредственное фотографирование невозможно, то картину распространения фронта пламени можно получить, применяя шлирен- или теневое фотографирование (гл. VII). Обычно применяют три метода [29—31]: вращающийся барабан

(рис. VI-10), многоэкспозиционное фотографирование и фотографирование с задержкой времени. В двух последних методах используют неподвижную камеру. В методе вращающегося барабана предполагается симметрия ядра пламени, а съемочная камера фокусируется на щель поперек диаметра. Фотопленка движется перпендикулярно этой щели и получаемая картина показывает

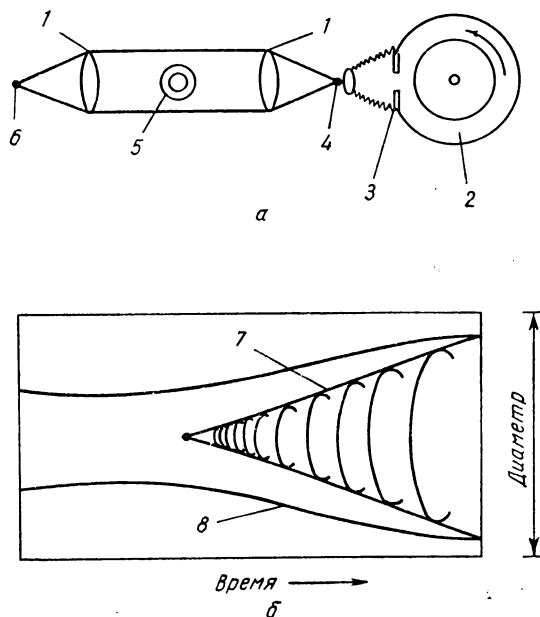


Рис. VI-10. Камера с вращающимся барабаном для изучения распространения пламенных ядер с использованием метода мыльного пузыря:

a — схема аппарата; *б* — диаграмма распространения пламенного ядра и мыльного пузыря; 1 — линза; 2 — барабан для вращения пленки; 3 — горизонтальная щель; 4 — штир-препятствие; 5 — пламенное ядро; 6 — точечный источник света; 7 — расширение пламенного ядра; 8 — расширение мыльного пузыря

треугольник расширения (рис. VI-10). Угол наклона этого изображения дает пространственную скорость пламени.

В последовательных изображениях многоэкспозиционной камеры с использованием теневой штир-фотографии ядра получаются целиком (рис. VI-11). В этом методе также можно было бы использовать движение пленки, поскольку время выдержки мало. При фотографировании с задержкой времени предполагается воспроизводимость явления, и пламя фотографируется с определенной выдержкой (рис. VI-11, *б* и *в*).

При получении одиночных картин фотографии могут быть весьма высококачественными. Обычно применение этого метода лимитируется воспроизводимостью явления.

Количественно измеряемой с помощью всех этих методик величиной является пространственная скорость пламенного ядра. Она не идентична скорости пламени, так как расширение газа при горении приводит к увеличению объема пламенного ядра со ско-

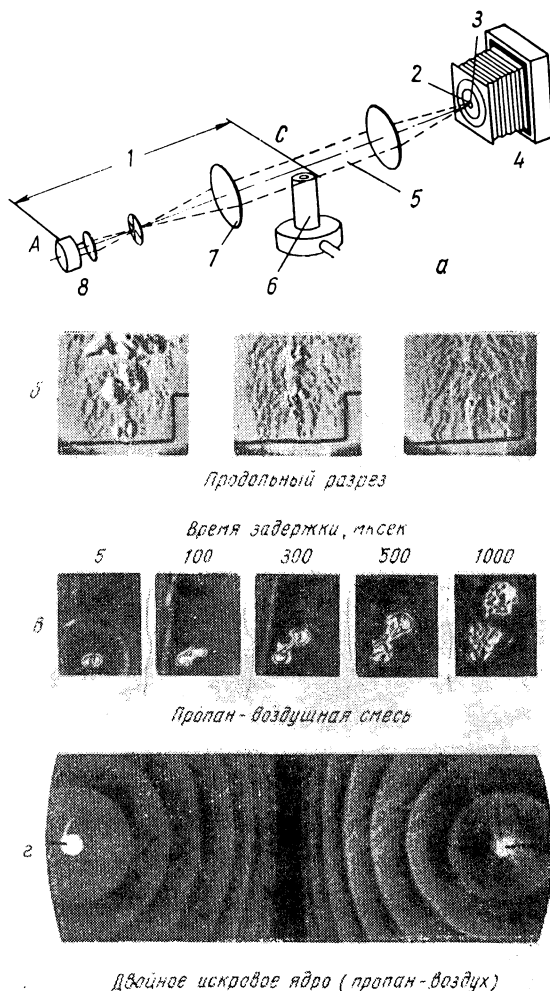


Рис. VI-11. Камера с фиксированной пленкой для изучения расширения пламенного ядра:

a — шлирен-камера для пламенных исследований; *б* — многократная экспозиция пламенного ядра в движущемся газовом потоке с использованием пульсирующего источника света [29]; *в* — серия одиночных картин, полученных при помощи хронофотометрической методики [29]; *г* — многократная экспозиция двойного пламенного ядра (постоянный источник света модулируется механическим путем щелевым вибратором) [32]; *1* — регулируемое время запаздывания между *С* и *А*; *2* — схождение коллимированного пучка; *3* — шлирен-препятствие; *4* — камера, сфокусированная на *С*; *5* — коллимированный пучок; *6* — труба горелки; *7* — щель; *8* — осветительный разрядник

ростью, в несколько раз превышающей действительную скорость распространения пламени. Если пламенное ядро настолько велико, что начальное неустановившееся воспламенение быстро исчезает и конечной толщиной реакционной зоны можно пренебречь, то отношение наблюдаемой пространственной скорости к скорости пламени дается выражением

$$v_0 = \frac{v_s}{\rho_0/\rho_\infty - 1}. \quad (\text{VI-12})$$

Можно видеть, что для определения скорости пламени необходимо знать величину отношения начальной и конечной плотностей во фронте пламени. Если пламя адиабатное, то эту величину можно рассчитать, исходя из термодинамических соображений (см. гл. IV). Однако многие пламена не являются адиабатными системами, и отношение плотностей нужно измерять экспериментально.

Для измерения фактора плотности в пламенных ядрах используется так называемый метод мыльных пузырей, заключающийся в использовании мыльного пузыря, наполненного горючей газовой смесью, и в прослеживании его расширения по мере горения пламенного ядра газа. Отношение начальной и конечной плотностей выражается третьей степенью отношения конечного радиуса ядра к начальному радиусу пузыря. Оценки фактора плотности указывают на незавершенность горения [1, 29]. Это несколько неожиданно, поскольку в горелочных пламенах конечная достигаемая температура пламени очень близка к адиабатной (гл. VII). Такая незавершенность может быть следствием нескольких причин. Если измерения выполнены на малых ядрах, то время опыта может оказаться слишком небольшим для достижения конечного равновесия. Радиус ядра должен быть достаточно большим по сравнению с толщиной пламени. При атмосферном давлении влиянием конечной толщины пламени можно пренебречь только для пламенных ядер диаметром порядка 0,25 м, однако в этом случае могут стать значительными потери тепла излучением.

Другой недостаток этого метода обусловлен наличием влаги в мыльной пленке, следы которой могут сильно влиять на скорость горения. Этого можно избежать, используя глицериновые моющие смеси, имеющие крайне малые давления паров. Более серьезным является влияние дифференциальной диффузии, которой, строго говоря, достаточно, чтобы в смеси, содержащей водород или гелий, происходили заметные изменения в концентрации за время прохождения пузыря. При должном внимании методом мыльных пузырей могут быть получены вполне удовлетворительные результаты, хотя существует некоторая неопределенность в измерении конечной плотности.

Пламена, в которых источником зажигания служит искра, можно изучать при распространении их по трубам. Преимуще-

ство этой методики обусловлено использованием минимального количества материала, пригодного для исследований при давлениях, отличающихся от атмосферного, и допускающего наличие электрического разряда. Проблема движения холодного газа может быть решена путем организации распространения пламени внутри трубки с закрытым концом, в которой несгоревший газ должен находиться в состоянии покоя. Распространение по трубке с закрытым концом часто становится, однако, осциллирующим, а при использовании открытых трубок необходимо применять заполненные камеры и диафрагмы.

Пространственная скорость не равна скорости пламени, поскольку форма фронта пламени сложна и площадь должна определяться фотографическим путем. При вертикальном распространении форма пламени является обычно осесимметричной, но при горизонтальном распространении симметрия нарушается вследствие гравитационных сил. Скорость пламени обычно принимают равной произведению пространственной скорости и отношения поперечного сечения трубки к площади пламени. Если горение носит осциллирующий характер, что часто может быть прослежено по изменению формы пламени, то интерпретация результатов затруднительна.

Измеренная скорость является усредненной по всей поверхности пламени. Для компенсации влияния стен измерения должны быть проведены в трубках нескольких диаметров с последующей экстраполяцией результатов к бесконечно большому диаметру. Этот метод удобен только при малых количествах исследуемого материала. Его результаты обычно менее надежны, чем результаты, полученные горелочными методами.

Пламенные ядра можно исследовать в закрытых бомбах, которые также удобны при небольшом количестве изучаемого материала. Развитие пламени можно проследить фотографическим путем или путем измерения роста давления. При использовании второго способа необходимо иметь по меньшей мере одно определение размера ядра пламени в известный момент времени. Распространение пламени происходит в широком интервале давлений. Известно много быстродействующих приборов, которыми можно измерить давление с достаточной точностью. В случае единичного потока это изменение давления можно использовать для измерения скорости пламени при нескольких давлениях. К сожалению, давление есть функция времени, выражаемая третьей степенью последнего, так что большая часть измерений приходится на тот диапазон времени, когда точные измерения затруднительны. Большинство трудностей, связанных с изменением давления, обусловлено меняющейся толщиной фронта пламени.

Большая часть проблем, возникающих в связи с применением методов пламенного ядра, вызвана влиянием кривизны и конечной толщины фронта пламени и нахождением окончательной плотности

газа. Этих трудностей можно избежать, используя методику двойных ядер, разработанную Рейзером и Олсеном [32]. В соответствии с этой методикой два ядра воспламеняются на определенном расстоянии друг от друга.

Так как оба ядра распространяются навстречу друг другу, то фактически наблюдаемое радиальное движение газа ограничено в направлении линии, соединяющей их центры. Это обусловлено тем, что скорости движения противоположны по направлению и равны по величине. Остаточное относительное движение фронтов пламени, следовательно, обусловлено только нормальным распространением пламени и равно удвоенной скорости пламени. Вспомогательных измерений не требуется, а картина сближения ядер почти такая же, как и в случае идеального плоского пламени (см. рис. VI-11).

Значения скорости пламени, полученные этим методом, хорошо совпадают с измерениями, выполненными другими способами [32]. Преимущества рассмотренного метода — это умеренные размеры требующихся образцов и только одно измерение. Эти данные можно объединить с одноядерными измерениями для вычисления значений конечной плотности и адиабатной температуры пламени. Температура пламени, найденная таким путем, должна быть несколько ниже истинной величины по ранее рассмотренным причинам.

Горелочные методы

Устойчивые пламена можно получить, используя какую-либо проточную систему и горелки. Геометрические характеристики системы зависят от многих факторов (см. гл. II). Два наиболее распространенных типа пламен — это пламя на поддерживающей решетке и коническое бунзеновское пламя. Если профиль скорости не измеряют, то скорость пламени можно получить из общих измерений расхода и площади.

Такая методика сопряжена с рядом трудностей, а неверное представление о методах изучения аэродинамики фронта пламени является источником многих ошибок в публикуемых по этому вопросу работах. Для плоского пламени можно дать почти идеальное определение скорости, так как в этом случае скорость может быть найдена как расход, деленный на площадь поперечного сечения сопла горелки. В результате передачи тепла к горелке начальная энтальпия таких пламен всегда ниже (как и конечная температура пламени), чем энтальпия аналогичной смеси при той же исходной температуре, горящей в открытой трубе. Чтобы свести к минимуму эти расхождения, можно или измерять скорость пламени исходя из наибольшего расхода газа, которым будет поддерживаться плоское пламя, или измерить тепловые потери (тепло, отданное горелке) и экстраполировать экспериментально найденную скорость пламени к нулевым тепловым потерям [33].

Каждое значение энтальпии, таким образом, соответствует какому-то фиктивному невозмущенному пламени с более низкой входной температурой. Погрешности метода плоского пламени в основном обусловлены смещением на краях, что может быть уточнено исследованиями с использованием горелок разных диаметров.

В общем это один из лучших методов определения скорости пламени.

Другим полезным (и исторически более ранним) методом измерения скорости пламени является метод конуса бунзеновского пламени. Так же как и в предыдущем случае, скорость можно рассчитать исходя из общих измерений расхода и площади. Два типа течения четко определяют профили скорости в плоскости выходного сечения: 1) в длинной трубе с полностью развитым пуазейлевским течением и параболическим распределением скоростей; 2) при прохождении через сужающееся сопло, обеспечивающее достаточно однородный профиль скорости. Оба эти течения могут быть реализованы на практике и использованы для исследований структуры пламени.

Осуществить метод конуса бунзеновского пламени можно различными путями [2].

Наиболее прямой метод заключается в простом фотографировании или измерении общей площади конуса пламени и делении расхода на эту величину, так как можно считать, что весь газ проходит перпендикулярно фронту пламени; этот метод аналогичен методу плоского пламени. Практически измерить площади можно на видимом светящемся конусе, используя шлирен-изображения или теньевую фотографию (рис. VI-12).

Каждая из получаемых таким путем поверхностей соответствует различной температуре и площади, поэтому результат будет зависеть от используемого конуса. Большая часть наиболее точных определений скорости пламени получена при использовании шлирен-изображения. Определяемой величиной является скорость пламени для какой-то определенной его формы, а поправка для связи с идеальным значением (плоского пламени) требует знания отношения площадей в пламени. Оно может быть получено при использовании метода вершины пламени, который будет описан ниже.

Помимо определения измеряемой площади, основным источником ошибки в общем измерении является оценка влияния пограничной области горелки. Если нет возможности точно измерить скорость, то лучше всего определить ее как функцию от диаметра горелки и экстраполировать к определенному диаметру. Толщина области, в которой заметно влияние границ, должна оставаться приблизительно постоянной, так что значение поправки зависит в основном от отношения толщины пограничной зоны к радиусу горелки.

Метод усеченного конуса представляет собой измененный метод бунзеновского конуса, его используют для того, чтобы избежать влияния пограничного эффекта. Делается предположение о том, что поток газов в пламени не расширяется пока не достигнет реакционной зоны и что толщина реакционной зоны пренебрежимо мала. Метод определения площади применим к той части

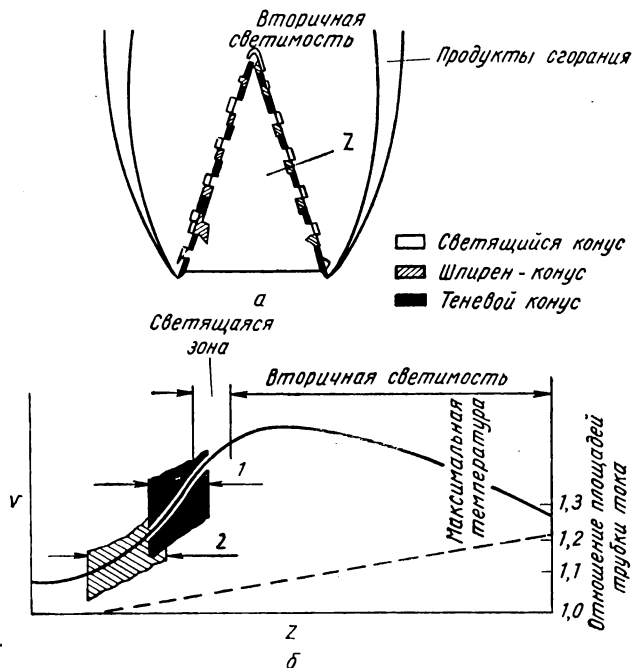


Рис. VI-12. Сравнение различных методов визуализации различных поверхностей пламени:

a — бунзенский конус [4]; *б* — локализация различных поверхностей относительно профиля скорости [2]; 1 — теневое изображение; 2 — шлирен-изображение

конуса пламени, на которую не воздействуют вершина и пограничный слой у среза горелки. В случае использования сопла с равномерной скоростью истечения соответствующие расчеты весьма просты. При использовании горелки с параболическим распределением скоростей скорость пламени равна объемному расходу на входе Q_0 , деленному на площадь зоны, но распределение скоростей нужно рассчитывать согласно соотношению

$$v_0 = \frac{Q_0 (r_1^2 - r_2^2)}{R^2 a}, \quad (\text{VI-13})$$

где r_1 и r_2 — радиусы усеченной поверхности a ;
 R — радиус горелки.

Этот метод также не свободен от ошибок, поскольку падение давления во фронте пламени искажает предполагаемый идеальный профиль. Кроме того, если используется метод определения границ фронта пламени, не совпадающего с поверхностью начала подъема температуры, то ошибка будет нарастать, что обусловлено ограниченной толщиной фронта пламени. Эти ошибки малы при использовании шлирен-фотографии, но могут быть значительными, если используют светящиеся или теневые изображения.

Если предположить, что пламя является строгим конусом, то площадь можно легко рассчитать, исходя из геометрических соображений. Для этого достаточно измерить высоту пламени или угол сторон конуса. В горелках, в которых достигается приблизительно равномерная скорость, конус можно получить с достаточно большой точностью, хотя ошибки, обусловленные округлостью вершины и нависанием пламени за края горелки, могут быть весьма существенными. В горелках с параболическим распределением скоростей по сечению выходящего потока приближение к конической форме хуже, поэтому использование метода измерений высоты пламени ведет к большим ошибкам. Метод с измерением угла пламени может, однако, быть использован и при параболическом профиле скорости, если угол измеряют при радиусе, равном $0,707$ радиуса трубки (или в другой точке с заведомо известной скоростью), так как в этой точке скорость газа равна средней скорости, используемой для расчета общего объемного расхода. Таким образом:

$$v_0 = \frac{Q (\sin \theta)_{0,707R}}{\pi R^2}, \quad (\text{VI-14})$$

где θ — угол между осью горелки и поверхностью пламени.

По изменениям вершины бунзеновского пламени можно также рассчитать скорость идеализированного пламени. При использовании сопла с постоянной скоростью простая геометрическая модель, представляющая собой равносторонний конус со сферической вершиной (см. рис. VI-6), обеспечивает вполне удовлетворительное приближение. Округленность вершины и свешивание пламени за края горелки указывают на конечную толщину областей предварительного подогрева и реакции. Исследования методом прослеживания траекторий частиц показали [3, 4], что трубки тока, проходящие через пламя, можно приемлемо аппроксимировать трубкой вращаения (см. рис. VI-6).

Это интересное упрощение геометрии основано на эмпирическом наблюдении [3, 4], согласно которому в ортогональной системе координат линии тока внутри светящейся зоны с достаточной точностью параллельны, т. е. $ds = \text{const}$. Таким образом, поперечное сечение трубки тока пропорционально только радиальному расстоянию от оси пламени r .

Вершина пламени является сектором сферы, площадь которого равна

$$2R^2 [1 - (1 - r_r^2/R^2)^{1/2}].$$

Уравнения сплошности можно записать в следующем виде: для стороны

$$\rho_0 v_0 r_0 ds = \rho_r v_r r_r ds;$$

для вершины

$$\rho_0 v_g r_0^2 = \rho_r v_r 2R^2 [1 - (1 - r_r^2/R^2)^{1/2}], \quad (\text{VI-15})$$

где r — радиальная координата трубки тока, отделяющей боковые и вершинную области;

R — радиус кривизны вершины;

ds — ширина трубки тока;

v_g — входная скорость газа, рассчитанная по массовому расходу и диаметру горелки.

Индекс r обозначает реакционную поверхность, отождествляемую с внутренним краем светящейся зоны.

Т а б л и ц а VI-3

Вершины бунзеновских пламен

$v_g, \text{ м/сек} \cdot 10^2$	$R, \text{ м} \cdot 10^3$	$r_r, \text{ м} \cdot 10^3$	$v_0^*, \text{ м/сек} \cdot 10^2$	$v_0 = v_g \sin \theta, \text{ м/сек} \cdot 10^2$
83,9	3,53	2,22	37,4	65
83,9	3,50	2,24	37,0	65
92	2,65	2,14	37,4	59
92	3,14	2,34	38,3	59
99,5	2,64	2,33	36,7	54
Средние		$2,25 \pm 0,08$	$37,35 \pm 0,9$	

Измеренные значения такие [3]:

$$v_0 = 0,522 \pm 0,005 \text{ м/сек};$$

$$A_0 = 0,724;$$

$$v_0^* = 0,378 \text{ м/сек}.$$

Проверка при $r \approx t$

$$t = \frac{4,6 \cdot 10^{-2} \bar{\lambda}}{\rho c_p v_0} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ м}.$$

С учетом трубки тока на краю пламени

$$A_0 = \frac{a_0}{a_r} = \frac{r_0}{r_r} = \frac{\rho_r v_r}{\rho_0 v_0}. \quad (\text{VI-16})$$

Из уравнений (VI-15) и (VI-16) имеем

$$\frac{\rho_r v_r}{\rho_0} = \frac{v_g r_r^2}{2R^2 [1 - (1 - r_r^2/R^2)^{1/2}]} = v_0 A_0 = v_0^*, \quad (\text{VI-17})$$

где v_0^* — идеализированная скорость горения, которая должна быть инвариантной характеристикой пламени.

Из табл. VI-3 можно видеть, что величина v_0^* действительно не зависит от входной скорости газа и находится в хорошем соответствии с измеренными значениями, полученными методом фотографирования траектории частиц.

Значение этой величины заметно отличается от величины скорости горения, определенной по обычной методике — умножением входной скорости газа на синус половины угла конуса (см. табл. VI-3). Таким образом, у нас появился более приемлемый параметр для характеристики пламени по сравнению с обычной скоростью горения. Преимущество этого параметра становится еще значительнее вследствие того, что точность результатов измерения определяется в основном центральными трубами тока пламени, которые не искажаются краевыми эффектами или пограничным слоем.

Последующая экспериментальная проверка обеспечивается измерением величины r_r . Из уравнения (VI-17) видно, что

$$r_r = r_0/A_0$$

представляет собой расстояние наименьшего сближения двух трубок тока, на котором не наблюдается их взаимодействие между собой. Можно предполагать, что это расстояние — величина постоянная, порядок которой равен толщине зоны предварительного подогрева пламени. Так как постоянная величина A_0 имеет порядок единицы (0,724 для рассматриваемого выше примера), значение r_r также должно быть постоянным и примерно равным толщине зоны предварительного подогрева. Эту толщину можно установить теоретически, зная теплопроводность поступающего газа и используя уравнение (VI-18). Совпадение между измеренным r_r и рассчитанной толщиной получается вполне удовлетворительным (табл. VI-3):

$$r_r \approx t \approx \frac{4,6 \cdot 10^{-2} \bar{\lambda}}{\rho_0 c_p v_0}, \quad (\text{VI-18})$$

где t — толщина зоны предварительного подогрева;

$\bar{\lambda}$ — средняя теплопроводность, $\text{вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$ [$\text{ккал}/\text{м} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$];

c_p — средняя теплоемкость, $\text{дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$ [$\text{кал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$].

Другой интересный случай — это когда верхний и нижний пределы входной скорости газа наблюдаются в одном пламени.

Верхний предел достигается при равенстве скорости на подходе к соплу величине u_g . Превышение этого значения невозможно, поскольку это привело бы к несоответствию условиям равновесия в реакционной зоне, так как газовый поток не может замедляться. Такой предел наблюдается в некоторых пламенах, где вершина затухает, когда скорость газа превышает критическое значение [5]. Это не всегда наблюдаемое явление, потому что в очень высоких пламенах происходит значительное падение скорости от горелки до вершины, что обеспечивает соответствие условиям в очень широких пределах [3].

Нижний предел отвечает скорости, при которой расширение площади в области вершины больше, чем на краях. При очень малых скоростях газа бунзеновское пламя принимает пуговичную форму. Переходная скорость между этими формами является вполне отчетливой и воспроизводимой. Существует узкий интервал скоростей, в котором возможен переход от одной формы к другой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Linnett J. Fourth Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1953, p. 20.
2. Fristrom R. M. Comments and Bibliography on the Measurement of Burning Velocity T, Johns Hopkins Univ. Appl. Phys. Lab. Rept. TG 481, 1963.
3. Fristrom R. M. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 888.
4. Anderson J. W., Fein R. S. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 1268.
5. Lewis B., von Elbe G. J. Chem. Phys., 1943, v. 11, p. 75.
6. Petersen R. E., Emmons H. W. Phys. Fluids, 1961, v. 4, p. 456.
7. Broeze J. J. Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1949, p. 146.
8. Smith F. A. Chem. Rev., 1937, v. 21, p. 389.
9. Nicholson H. M., Field J. P. Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1949, p. 44.
10. Fristrom R. M. a. oth. Fourth Symposium (International) on Combustion, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1953, p. 267.
11. Fristrom R. M. a. oth. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 106.
12. Uberoi M. S. a. oth. Phys. Fluids, 1958, v. 1, p. 150.
13. Edgerton H. E. Flash, Hale, Cushman and Flint, N.-Y., 1939.
14. Chace W. C., Moore H. K. Exploding Wires, Plenum Press, N.-Y., v. I, 1959, v. II, 1962.
15. Proc. 5th. Inter. Congr. High Speed Phot., Society of Motion Picture and Television Eng., N.-Y., 1962, p. 49.
16. Proc. 5th Inter. Congr. High Speed Phot., Society of Motion Picture and Television Eng., N.-Y., 1962, p. 197.
17. Van de Hulst H. C. Light Scattering by Small Particles John Wiley and Sons, Inc., N.-Y., 1957 (Ванде Хюлс Г. Х. Рассеяние света малыми частицами. Пер. с англ. ИЛ, 1961).
18. Raezer S. Johns Hopkins Univ. Appl. Phys. Lab. Rept, CF-2697, 1957.
19. Fristrom R. M. Phot. Eng., 1953, v. 4, p. 74.
20. Wright F. The Particle-trach Method of Tracing Fluid Streamlines, The Jet Propulsion Laboratory, Col. Tech. Progr. Rept. 3—23, 1951.
21. Lapple C., Shepherd C. Ind. Eng. Chem., 1940, v. 32, p. 605.
22. Waldman L. Z. Naturforsch., 1959, v. 14a, p. 589.

23. Schmidt K. H. Z. Naturforsch., 1959, v. 14a, p. 870.
24. Dean R. Aerodynamics Measurement, Gas Turbine Laboratory, M. I. T., Cambridge, Mass, 1958, p. 93.
25. Quinn J. C. Harvard Univ. Combust. Aeron. Lab. Rept. 5 (May 1953).
26. Von Elbe G., Mentser M. J. Chem. Phys., 1945, v. 13, p. 89.
27. Flock F. Measurement of Burning Velocity, Physical Measurements in Dynamics and Combustion, v. XI, Princeton University Press, Princeton, 1954, p. 409.
28. Walker R. E., Westenberg A. A. Rev. Sci. Instr. 1956, v. 27, p. 844.
29. Olsen H. L., Gayhart H. L. Johns Hopkins Univ. Appl. Phys. Lab. Rept. CM855 (November, 1955).
30. Linnett J. W. a. oth. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, p. 974.
31. Hoare M. F., Linnett J. W. Trans. Faraday Soc., 1953, v. 49, p. 1038.
32. Raezer S. D., Olsen H. L. Combust Flame, 1962, v. 6, p. 227.
33. Botha J. P., Spalding D. B. Proc. Roy. Soc., 1954, A 225, p. 71.
34. Weinberg F. J., Proc. Roy. Soc., 1956, A 235, p. 510.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАМЕНИ

Для пламен обычно характерны высокая температура и резкие температурные градиенты. Профиль температуры одномерного пламени, являющийся функцией расстояния, обеспечивает его однозначную характеристику. Хотя строгий анализ структуры пламени требует наличия полных профилей всех рассматриваемых переменных (гл. V), однако знание температуры позволяет при определенных допущениях найти расчетным путем профили скорости, тепловыделения и в некоторых случаях общую скорость реакции. Само по себе распределение температуры зависит в первую очередь от состояния поступающего холодного газа и только во вторую — от геометрии, общей скорости потока и др.

Термин «температура» был определен в гл. III. Там же сделан вывод о том, что, хотя пламя не является химически равновесной системой и наблюдались случаи неравновесного состояния внутренних степеней свободы присутствующих соединений, все же можно достаточно обоснованно говорить о локальной поступательной температуре для большинства представляющих интерес пламен. Также установлено, что достигаемая разрешающая способность (по времени) в обычных пламенах (в отличие от ударных волн) вполне достаточна, чтобы можно было предположить существование равновесия между внутренними и поступательными степенями свободы. Дополнительные сведения можно почерпнуть из литературы [1, 2]. Таким образом, будем принимать, что однозначный параметр, называемый температурой, характерен для каждой точки пламени [3].

Эта глава посвящена изложению различных путей измерения температуры пламени. С аэродинамической точки зрения представляет интерес статическая температура, т. е. температура, измеряемая прибором, движущимся со скоростью потока. Расхождение между этой величиной и температурой торможения (измеренной стационарным прибором, который приводит газовый поток в некоторой точке к состоянию покоя) практически не существенно в данном случае, так как скорости газа настолько малы, что кинетическая энергия потока представляет собой пренебрежимо малую часть общей энергии системы,

Хотя существует множество методов измерения температуры (табл. VII-1), однако не все из них характеризуются достаточной надежностью и пространственной разрешающей способностью для нахождения локальных температурных характеристик пламени. Обсуждаемые ниже методы можно разделить на три группы: зондовую пирометрию, радиационную термометрию и определение плотности пламенных газов.

1. ЗОНДОВАЯ ПИРОМЕТРИЯ

Наиболее прямой метод измерения локальной температуры — это введение в пламя термометрического зонда. Термометр должен быть небольшим по сравнению с толщиной фронта пламени и достаточно стойким, чтобы выдержать высокотемпературное агрессивное воздействие пламени. При исследованиях пламен используют зонды двух типов: термопары и термометры сопротивления, хотя только первые находят широкое применение. В этом разделе описываются оба метода, а также обсуждаются некоторые проблемы, связанные с зондовой пирометрией.

Большая часть материала посвящена применению термопар, но все излагаемые принципы применимы к термометрам сопротивления и зондовым термометрам других типов.

Измерение с помощью термопары

Этот метод основан на использовании термоэлектрических свойств металлов. Если разнородные проводники соединены в двух точках с различной температурой, то создается потенциал, который будет пропорционален разности температур. Этот потенциал воспроизводим и является функцией материалов используемых проводников. Потенциал не зависит от способа, которым выполнены соединения (проводники могут быть сварены, спаяны или просто скручены вместе), лишь бы был обеспечен хороший электрический контакт при условии отсутствия значительного температурного градиента в месте соединения проводников. Строгость последнего требования зависит от величины градиента и требуемой точности. Существует большое число парных материалов для проводников, используемых в качестве термопар, но в исследованиях пламен применяются только некоторые из них, особенно пары Pt—Pt 10% Rh и Ir—Ir 40% Rh. Основные преимущества термопарного метода следующие: а) высокопрецизионная характеристика электрических измерений; б) можно изготовить очень маленькие по размеру термопары (диаметром до 10 мкм), так что может быть достигнута высокая разрешающая способность, а аэродинамическое возмущение фронта пламени будет минимальным; в) термопары можно изготавливать из материалов, противостоящих высокой температуре.

Т а б л и ц а VII-1

Сравнение методов измерения профилей температуры во фронте пламени

Метод	Верхняя температура предела	Пространственная разрешающая способность, м	Точность, %	Ошибка положения, м	Поправки	Влияние на пламя	Стоимость аппаратуры
Термометры	3000	10 (диам.) (10 ⁻⁴)	1	5 (диам.) (5·10 ⁻⁵)	На излучение	Аэродинамический след и катализ	Умеренно низкая
Термометром сопротивления	3000	10 ³	1	10 ⁻⁴	»	То же	Умеренная
Аэродинамических измерений	3500	10 ⁻⁵	3%	Незначительная	На отставание ускорения и термомеханический эффект	Тушения	»
Оптическая пирометрия	Нет	5·10 ⁻³	5	Нет	На неравновесные эффекты	—	»
Спектроскопия (интенсивности линий)	»	5·10 ⁻³	5	»	То же	Нет	Высокая
Пневматического зонда	2500	10 (диам.) 10 ⁻⁴	2%	5 (диам.) (5·10 ⁻⁵)	На коэффициенты диафрагмирования	Следы и катализ	Низкая
Поглощения рентгеновских лучей	Нет	5·10 ⁻³	3%	Нет	На молекулярную массу	Нет	Высокая
Интерферометром	»	5·10 ⁻³	1%	»	То же	»	»
Наклонной щели	»	5·10 ⁻⁴	1%	»	»	»	Низкая

Основным источником ошибок являются потери тепла излучением. Этот вопрос рассматривается ниже. Однако результаты измерений можно скорректировать и получить надежные данные о температуре с точностью по координате до 50 мкм для выбранной точки пламени (рис. VII-1). Ошибка, возникающая в связи с теплообменом термопары со средой, может быть совершенно исключена при использовании компенсационного метода. При этом термопара нагревается пропускаемым через нее электрическим током для уравнивания потерь теплоизлучением [6]. Пространствен-

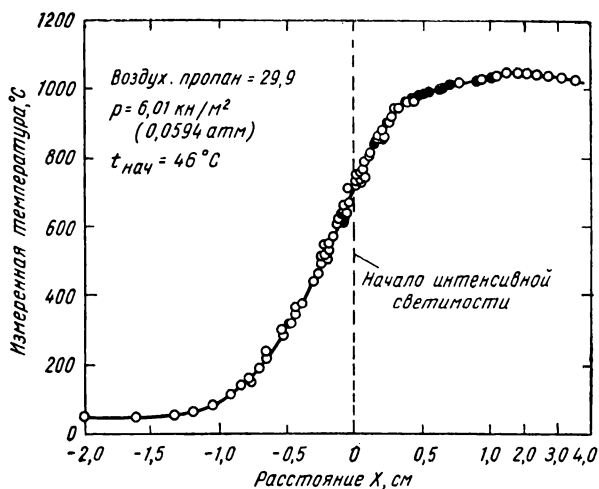


Рис VII-1. Экспериментальный профиль температур, полученный при помощи термопары [4]

ная разрешающая способность в основном ограничивается размером используемой проволоки и возмущениями, возникающими в результате вибрации и катализа. Надежно может быть измерена разность температур до 0,1 град при пространственной разрешающей способности около 1 мкм. Такие измерения пригодны и для определения производных, так как главные источники погрешностей вызывают взаимно уничтожающиеся ошибки.

Техника измерений температуры с помощью термопар достаточно полно описана в литературе [7, 8]. Обычно устройство состоит из соответствующим образом смонтированной термопары и прибора для измерения развиваемой ею э. д. с. Методика изготовления термопар из благородных металлов диаметром до 10 мкм и покрытия их кремнием (для уменьшения катализа) приведена в приложении к этой главе. Холодный спай термопары должен быть помещен в среду с известной температурой (обычно комнатной), контролируемой хорошим ртутным термометром. Это позволяет использовать только одно соединение (горячий спай) из благород-

ных металлов, а холодный спай обеспечивается обычным электрическим соединением. При измерениях с точностью до одного градуса э. д. с. нужно измерять потенциометром. Если достаточно точность 10 *град*, то можно использовать хороший милливольтметр с коррекцией на падение напряжения в самом приборе.

Термометры сопротивления

Термометры сопротивления были использованы для определения максимальной температуры в кислородно-ацетиленовом пламени низкого давления [9]. Описываемый метод основан на том известном факте, что сопротивление проводника зависит от его температуры, причем эта зависимость достаточно хорошо приближается к линейной. В качестве термометра сопротивления можно использовать тонкую проволоку из благородного металла. В принципе сопротивление проволоки можно рассчитать по ее длине и диаметру, но практически ее обычно калибруют. Экспериментальная установка требует источника постоянного тока и измерительного устройства для определения сопротивления проволоки. Сопротивление проволоки часто весьма невелико и для его измерения лучше всего использовать двойной мост Кельвина.

Проблемы, возникающие в связи с катализом процессов горения на поверхности проволоки и ее испарением, рассматриваются в литературе [9]. Этих трудностей можно, вероятно, избежать, если напылением нанести на проволоку кремний. Как и при термодинамических измерениях точность метода может быть в пределах нескольких градусов. Возможность введения поправки на потери тепла излучением с помощью компенсационных измерений также существенно повышает точность метода. Высокая разрешающая способность, достигающая 0,1 мм, может быть получена при установке проволоки в ровном и натянутом положении. Аппаратура для этих измерений весьма проста, но сам метод иногда менее удобен, нежели измерение термодиаграммами и, следовательно, используется менее часто.

Источники погрешности

Введенный в газовый поток термометр будет регистрировать температуру, отличную от истинной температуры потока. Это может быть обусловлено влиянием, которое зонд оказывает на пламя, и прямыми ошибками, связанными с теми или иными особенностями метода. Первая проблема — влияние зонда на пламя — всегда может быть решена путем уменьшения размеров термометра. При этом пределы приближения показанной термометром температуры к истинной обусловлены или возможностью изготовления зонда, или сложностью передачи тепла термометру, размеры которого меньше длины свободного пробега молекул. Вносимые зондом возмущения можно классифицировать как аэродинамические,

термические или химические. Они обсуждаются более подробно применительно к отборным зондам в гл. VIII. Однако между воздействием на пламя зондовых термометров и отборных зондов имеется существенное отличие.

Основным аэродинамическим эффектом термометрического зонда является возникающий за ним след со спадом скорости, который в первом приближении может быть визуализирован. Этот след приводит к тому, что пламя располагается ближе к зонду в области следа и свидетельствует о том, что вторичный прибор будет регистрировать более высокую температуру, чем температура, характеризующая невозмущенный поток. Этот эффект пропорционален диаметру проволоки. Необходимые поправки можно ввести в соответствии с описанием, приведенным в гл. X.

Термический эффект термометрического зонда обусловлен стоком тепла, который пропорционален разности температур потока и термометра. Но, поскольку надежное измерение температуры в любом случае требует малого значения этой разности, обычно проблемы не возникает. Расчетное определение порядка величины погрешности, обусловленной этим фактором, можно выполнить при трактовке термометра как стока энергии в результате излучения или стока энергии в результате теплопроводности. Такой расчет показывает незначительность погрешности для термометров используемых размеров. Эта проблема может быть рассмотрена так же, как и возмущение, вносимое отборным зондом [10], который рассматривается как сток массы (см. гл. VIII). Действительно, приведенные к безразмерному виду поля температуры и концентрации подобны. Интенсивность стока отождествляют с потерями тепла излучением и переносом тепла теплопроводностью. Платиновая термопара диаметром 25 *мкм* представляет собой сток мощностью 40 *мквт*, что меньше (по отношению к энергии, выделяемой в пламени) величины потерь массы (отнесенной к массе пламени в целом), найденной в работе [10]. В этой работе установлено пренебрежимо малое влияние стока на поле концентраций. Следовательно, возмущение, вносимое такой термопарой в поле температуры, должно также быть пренебрежимо малым.

Химическое возмущение, вносимое зондом, заключается в способствовании каталитическим реакциям на поверхности термопары. Это приводит к получению неправдоподобно высоких температур и гистерезисов в профилях температуры [4]. На металлических поверхностях этот эффект значителен, но его можно сделать пренебрежимо малым, если нанести слой неметаллических материалов, таких как кремний [4, 5].

Даже если термометр и не вызывает возмущений в пламени, он регистрирует температуру, отличающуюся от действительной статической температуры потока, вследствие потерь тепла излучением и теплопроводностью. Поправки на эти потери могут быть установлены путем приравнивания количества энергии, получае-

мой термопарой в результате теплопроводности от газа, и потерь в результате излучения и теплопроводности вдоль электродов термопары [5, 7, 8]. В общем случае ошибки могут быть уменьшены, если уменьшать размер термопары (до того предела, при котором ее размер становится сравнимым с длиной свободного пробега молекул) и увеличивать плотность и скорость газа до числа Маха, равного 0,1, когда различие между статической температурой и температурой торможения становится уже значительным. Потери теплопроводностью для большинства измерений температуры в пламенах можно сделать пренебрежимо малыми, если расположить оба электрода термопары в плоскостях с одинаковой температурой.

Потери тепла излучением остаются серьезным источником ошибок. Их величину можно определить, приравнивая этим потерям количество тепла, передаваемого от газа к зонду. Для сферического зонда диаметром d , находящегося при установившейся температуре T_c и введенного в газ с коэффициентом теплопроводности λ и температурой T_d (при $T_d > T_c$), количество тепла, передаваемого на единицу площади поверхности зонда, можно приблизительно определить как $(2\lambda/d)(T_d - T_c)$. Это справедливо для зонда, диаметр которого достаточно мал для того, чтобы число Рейнольдса было много меньше единицы. Величина тепловых потерь излучением к стенкам при температуре стенок T_w характеризуется величиной $\varepsilon\sigma(T_c^4 - T_w^4)$, где ε — степень черноты зонда и σ — постоянная Стефана—Больцмана. Приравнивание выражений для этих двух тепловых потоков позволяет найти погрешность в измерении температуры, возникающую вследствие излучения:

$$T_d - T_c = \frac{\varepsilon\sigma d(T_c^4 - T_w^4)}{2\lambda}. \quad (\text{VII-1})$$

Во многих случаях значения ε и λ не известны для количественного использования уравнения (VII-1). Но верхний предел в типичном случае, когда $d = 20$ мкм, $T_c = 2000^\circ \text{K}$, $T_w = 300^\circ \text{K}$, $\lambda = 0,1$ вт/(м·град), или $0,08$ ккал/(м·ч·град), $\sigma = 5,76$ вт/(м²·°K⁴), или $4,9 \cdot 10^{-8}$ ккал/(м²·ч·град⁴), можно установить

$$T_d - T_c \approx 1000^\circ \text{K}$$

для максимального значения $\varepsilon = 1$.

Значение этой поправки, обусловленной теплопередачей к цилиндру, было более тщательно вычислено Кескеном [5]:

$$T_d - T_c = \frac{1,25\varepsilon\sigma d^{3/4}}{\lambda} \left(\frac{\eta}{\rho v} \right)^{1/4} (T_c^4 - T_w^4), \quad (\text{VII-2})$$

где η , ρ и v — соответственно вязкость, плотность и скорость газа.

Если все эти теплофизические характеристики не известны, то эффективную калибровку термопары можно выполнить, поместив

ее в газовый поток с заведомо известной температурой и измерив получающиеся температуры. Поскольку не всегда легко найти калибровочный газовый поток, предполагают, что наивысшая измеряемая температура соответствует адиабатной температуре пламени. Однако желательно проверить эту точку другим независимым методом. Принимают также, что теплопроводность газа и его скорость постоянны в пределах области применения уравнения (VII-2). Это приемлемо, поскольку такая коррекция важна только для высокотемпературной области, в которой изменения скорости и теплопроводности не велики. Тем не менее поправка на потери тепла излучением остается одним из наиболее значительных источников ошибок при измерениях температуры пламени с помощью термопар. Ее можно свести к минимуму, используя достаточно малый по размеру зонд или применяя «компенсационный метод», при котором потери тепла компенсируются в результате электрического нагрева термопары. Термопара поглощает тепло от пламени, если ее температура ниже температуры пламенных газов, и отдает тепло пламени, если она нагрета до более высокой температуры. Это приводит к отклонению измеренной температуры от температуры, определяемой по кривой тепло — сила тока, полученной при градуировке термопары. Этот принцип может быть применен как к термометрам сопротивления, так и к термопарам [6, 9].

Так как температурные измерения должны быть связаны с определенным положением зонда, другим серьезным источником погрешности является его движение или колебание. Колебание значительно усложняет определение положения зонда и пространственно-временное усреднение показаний, не говоря уже о таких эффектах, как турбулизация потока, интенсификация процессов горения и др. Возникшие колебания представляют собой одну из наиболее серьезных трудностей, так как термометры, используемые в пламени, обычно имеют длинные участки тонкой проволоки, в которой легко возникают колебания с амплитудой до 0,5 мм и частотой порядка 50 гц. Поскольку рассматриваемая область течений характеризуется чрезвычайно низкими числами Рейнольдса, эти колебания, вероятно, не являются следствием турбулентных вихрей. Колебания возникают в области резких температурных градиентов. Причиной их возникновения может быть термическое расширение и сжатие проволоочки. Этих трудностей можно избежать если использовать более тяжелые и короткие поддерживающие проволоочки, хорошо натянутые.

2. РАДИАЦИОННАЯ ПИРОМЕТРИЯ

Измерение излучения и поглощения электромагнитных волн положено в основу очень чувствительного метода радиационной пирометрии. Техническое осуществление этого метода видоизменяется в зависимости от типа используемой аппаратуры (от про-

стейших оптических пирометров до наиболее совершенных видов спектрометров). Измерения производятся в диапазонах длин волн от рентгеновских лучей до микроволновой области.

Основным преимуществом радиационных измерений является то, что они не вносят никаких возмущений в исследуемую систему, а также то, что верхний предел измерений температуры не ограничен. Основные недостатки — это плохая пространственная разрешающая способность радиационных замеров и значение температуры, среднее для каждого поперечного сечения пламени.

С молекулярной точки зрения, энергия некоторой системы распределяется среди различных молекул по квантовым уровням. Если молекулы находятся на достаточном расстоянии друг от друга, т. е. их взаимодействие пренебрежимо мало, как например в случае газов при умеренных давлениях, то энергия складывается из поступательной, описываемой классическими методами, и внутренней, рассматриваемой методами квантовой физики. Квантование внутренней молекулярной энергии приводит к явлению поглощения и излучения света только на отдельных длинах волн, являющихся функцией молекулярных параметров. Если взаимодействие между молекулами становится достаточно сильным, как в случае сжатых газов, жидкости или твердого тела, то линии излучения и поглощения расширяются и в итоге они сливаются в сплошной спектр.

Внутренние энергетические состояния, находящиеся в равновесии, распределяются согласно классическому закону Максвелла—Больцмана (различие между результатами классической и квантовой статистик при температурах пламени пренебрежимо мало). Таким образом, вероятность нахождения молекулы в частном состоянии E_i пропорциональна величине $\exp(-E_i/RT)$. Температура T отождествляется с обычной поступательной температурой, если внутренние и поступательные степени свободы также находятся в равновесии. Можно показать [3], что интенсивность излучения или поглощения для данного перехода между внутренними состояниями пропорциональна величине $\exp(-E_i/RT)$. Отсюда следует, что единственное измерение полного поглощения или излучения для известного перехода является достаточным для определения температуры T . Практически вследствие трудности измерения полной излучательной способности более удобно выполнить два или три измерения при различных длинах волн с тем, чтобы затем вычислить температуру. Этот метод имеет то дополнительное преимущество, что можно определить отклонения системы от максвелловского распределения, а также зависимость поглощательной и излучательной способности от длины волны.

Для выполнения таких измерений разработано множество методов [11] и некоторые из них будут рассмотрены ниже. Большинство рассматриваемых с этой точки зрения систем содержит

три обязательных элемента: а) пламя подходящей формы, чтобы гомогенные области можно было определить оптически; б) оптическое устройство, включающее монохроматор и прибор для измерения интенсивности излучения; в) эталонный излучатель.

Измерение температуры методом обращения

Простейшим радиационным методом является оптическая пирометрия, которая представляет собой по существу измерение яркости. Температуру находят путем сравнения яркости излучаемого пламени со светящимся источником, находящимся при известной температуре. В промышленных пирометрах нить лампы накаливания оптически совмещается с изображением исследуемой области пламени. Для регулирования температуры нити измеряют подаваемое на нее напряжение, и, когда температура двух изображений одинаковая, нить не видна на фоне пламени. Эту точку определяют визуально или используя фотоэлемент (с точностью до нескольких градусов). В подавляющем большинстве случаев применяют вольфрамовую или углеродную нити. Их калибруют по абсолютно черному телу, измеряя его температуру по какому-нибудь вспомогательному методу. Методика калибровки оптических пирометров и их использование описаны в литературе [12]. Пирометры также могут быть использованы для измерения температуры в пламенах содержащих дисперсную фазу, хотя должна быть введена небольшая коррекция с тем, чтобы учесть зависимость излучения от размера частиц [13].

Пламя не является оптически плотным в видимой области, поэтому при отсутствии в нем твердой фазы оно должно быть подцвечено материалами, которые излучают в исследуемой области (например, солями натрия, лития и железа или йодом). Поскольку спектр такой добавки содержит дискретные линии, методику, используемую в этом случае, называют методом обращения линий. Например, при добавлении соли натрия появляется известная желтая двойная *D*-линия. При сопоставлении с источником сравнения эти линии представляются светлыми или темными в зависимости от того, какая температура источника сравнения: ниже или выше температуры содержащего натрий пламени. Когда температуры пламени и источника равны, линии исчезают. Это и есть точка обращения. Вводимые в пламя добавки NaCl , например, являются посторонними примесями, и возникает вопрос о вносимом ими возмущении. Однако, поскольку добавки вносятся в незначительном количестве, проблема не представляется серьезной.

Более важным ограничением при подцвечивании пламени является то, что большинство вводимых добавок не дает заметного излучения при температуре ниже 1700°K . В экспериментальных установках необходимо обеспечить плоскую форму пламени и ввод излучающей добавки в однородные части пламени. Иначе показа-

ния температуры будут беспорядочно усредненными. Это требование вполне выполнимо, схема такой горелки с системой ввода добавки приведена на рис. VII-2. Достигаемая пространственная разрешающая способность имеет порядок 1 мм. Следует отметить,

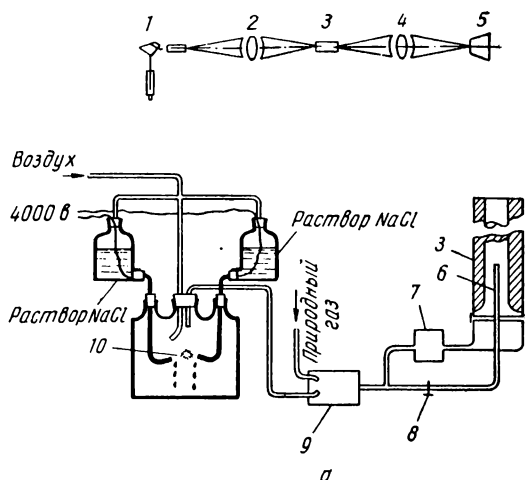
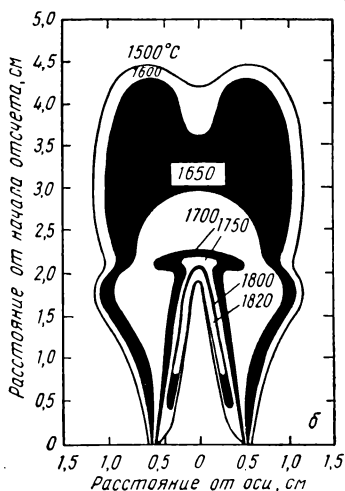


Рис. VII-2. Аппаратура (а) для фотометрии подвеченного пламени (метод обращения линии натрия) [14] и распределение температур (б) в пламени городского газа [$X_{\text{газ}} = 0,07$; $X_{\text{O}_2} = 0,93$; $p = 101,3 \text{ кн/м}^2 (1 \text{ ат})$]:

1 — спектрофон; 2 — линза; 3 — горелка; 4 — линза; 5 — эталонный излучатель; 6 — внутренняя трубка; 7 — фильтр NaCl; 8 — клапан; 9 — камера смешения; 10 — разряд



что при использовании метода обращения линий можно исследовать область пламени с завершенным горением [14].

Если сравнивают две спектральные области, то знание степени черноты не является необходимым, поскольку предполагают, что в обеих областях она постоянна. Измерения обычно проводят в инфракрасной области, в которой пламя характеризуется высокой плотностью излучения. Некоторое внимание должно быть

уделено тому, чтобы избежать трудностей, обусловленных усреднением температуры, уширением линий и другими факторами, так как в большей степени сравнивают конечные спектральные области, а не спектральные линии. Однако эти проблемы вполне преодолимы и измерения можно проводить с хорошей точностью [11]. Пределы применения, точность и разрешающая способность аналогичны для всех методов измерения температуры с помощью поджигания пламени (± 5 град и 1 мм). Преимущество метода сравнения двух спектральных областей состоит в том, что не нужно вводить посторонние материалы и не обязательно знать степень черноты.

Другой удобный метод — это двухлучевой, основанный на измерении интенсивности излучения для одной и двух хорд с использованием зеркала. Это по существу метод обращения, в котором источник используется в качестве фона. Этот метод особенно полезен, если интенсивность излучения меняется со временем. Чтобы применять этот метод, необходимо знать отражательную способность зеркала и предположить, что степень черноты очень мало зависит от длины волны. При использовании двухлучевого метода можно достигнуть разрешающей способности, вполне сравнимой с величинами, получаемыми по другим оптическим методам, хотя двойное прохождение и порождает проблему получения узкого луча света, требуемого для обеспечения высокой пространственной разрешающей способности. Основные неопределенности связаны с плотностью излучения в выбранной области, допущением о постоянстве степени черноты и влиянием гетерогенности оптического пути. В неблагоприятных случаях ошибка может достигать сотен градусов, хотя при тщательной работе ее можно снизить до нескольких градусов.

Методы измерения температуры по интенсивности линий

Наиболее точную и подробную информацию можно получить при изучении относительных интенсивностей серий индивидуальных спектральных линий. Если система термически равновесна, то график с координатами логарифм интенсивности этих линий, умноженный на вероятность перехода, — начальный энергетический уровень представляет собой прямую с наклоном $1/T$. Как было замечено ранее, это очень чувствительный метод проверки равновесности, и необходимо следить за правильностью получаемых результатов [2, 15].

Рис. VII-3 иллюстрирует поведение неравновесной системы. График представлен в виде функции вращательной энергии. Заметно различие в наклоне кривых, указывающее на отсутствие равновесия. Такие измерения позволяют определить значение температуры, зависящее от состояния отдельных соединений, и ука-

зять, находятся ли они в равновесии. Этот метод часто дает ключ к разгадке причин неравновесного поведения. В настоящее время большинство неравновесных положений слишком сложно для количественной интерпретации, и их рассмотрение должно быть отложено до тех пор, пока не будут поняты простейшие равновесные ситуации.

При правильном использовании этот метод позволяет получить высокую точность и большую чувствительность. Однако его про-

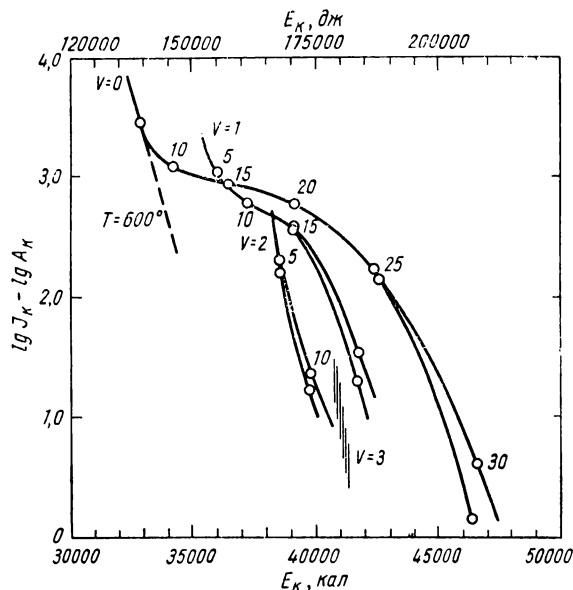


Рис. VII-3. Характер заселения ОН вращательных уровней при электрическом разряде в водяных парах и давлении 6 н/м^2 ($0,5 \text{ мм рт. ст.}$) [2] (величина V характеризует различные колебательные уровни; числа означают различные вращательные уровни)

странственная разрешающая способность небольшая, и, кроме того, метод не применим при низких температурах. Вращательная тонкая структура колебательно-электронных полос обеспечивает особенно благоприятные условия для такого анализа, поскольку сравниваются линии, расположенные достаточно близко. Для двухатомных молекул вероятностные множители для рассматриваемых энергетических уровней обычно известны. Совсем не так обстоит дело для многоатомных молекул, имеющих крайне сложные спектры излучения и поглощения. Однако большая часть важнейших молекулярных соединений пламени уже изучена с этой точки зрения. Для таких исследований особенно удобны радикалы ОН, поскольку они имеют хорошо известный и легко определяемый

спектр в близкой ультрафиолетовой области. Другими хорошо изученными соединениями являются CH , Li , Fe , I_2 , HCl и др. Экспериментальная трудность, связанная с этим методом, заключается в том, что для разложения линий необходимо использовать

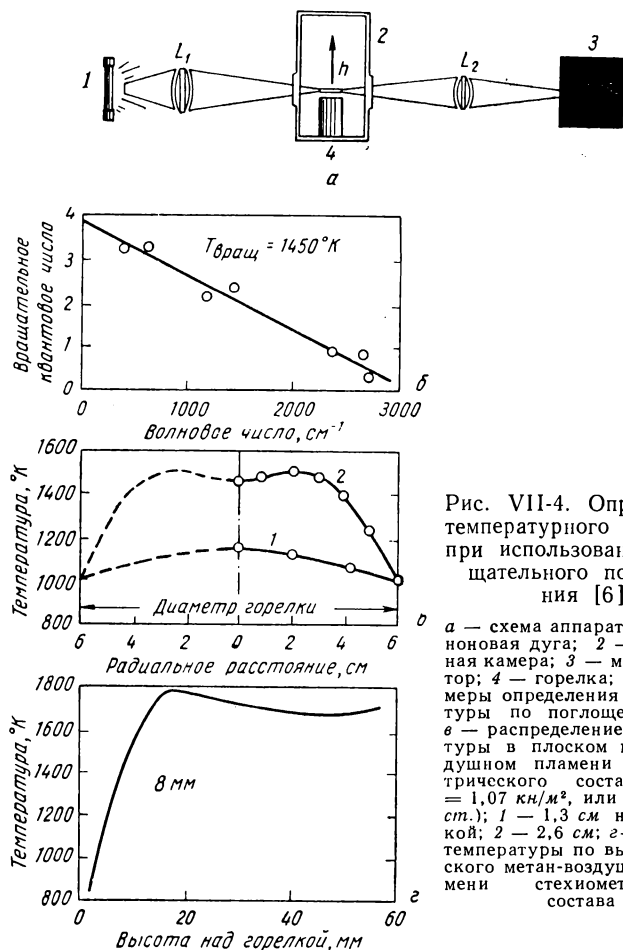


Рис. VII-4. Определение температурного профиля при использовании вращательного поглощения [6]

a — схема аппарата; 1 — ксеноновая дуга; 2 — горелочная камера; 3 — монохроматор; 4 — горелка; b — примеры определения температуры по поглощению OH ; v — распределение температуры в плоском метан-воздушном пламени стехиометрического состава ($p = 1,07 \text{ кг/м}^2$, или 8 мм рт. ст.); 1 — $1,3 \text{ см}$ над горелкой; 2 — $2,6 \text{ см}$; $г$ — профили температуры по высоте плоского метан-воздушного пламени стехиометрического состава

спектрометры с высокой разрешающей способностью решетки. Должны исследоваться только слабые линии спектров излучения. (следовательно, и линии спектров поглощения), так как в противном случае соотношения интенсивностей нарушаются вследствие «самопоглощения» [15] и равновесие не может быть установлено [11].

Такого рода исследования проводят в основном при использовании спектра поглощения [6], а не спектра излучения (рис. VII-4). Подобные проблемы изучались ранее, основная трудность заклю-

чалась в определении оптического пути. Используя для подцветки йод, можно провести исследование при относительно низких температурах [16]. При этом следует обязательно принимать во внимание то, что I_2 является ингибитором и может участвовать в реакции горения.

Методы измерения температуры по форме линий

Если закономерность уширения той или иной линии спектра для исследуемого случая известна, то можно определить температуру по форме линии. Для этого обычно определяют полуширину и полувысоту линии. Увеличение ширины линии может, однако, вызываться совершенно различными факторами. Поэтому к интерпретации таких данных следует относиться с большой осторожностью. В видимой области основной источник уширения линии — эффект Доплера, обусловленный случайным распределением составляющих скорости в направлении, параллельном направлению излучения. Самопоглощающее уширение является усложняющим фактором, который нужно учитывать [17]. Этот вид уширения можно связать с температурой. Между тем в области рентгеновских лучей основной источник уширения — это естественная ширина линии, которая не зависит от температуры.

Формы линий можно изучать, используя какой-либо эталон. В работах по структуре пламени эталоном не пользуются. Но проведено очень интересное исследование этим методом выходящих ракетных газов. В этом случае проблема пространственной разрешающей способности не стоит так остро [17]. Изучение формы двойной D -линии натрия позволило рассчитать температуру и скорость газа, которую в этом случае можно сравнивать со скоростями молекул. Это обусловило асимметричность линии. Достижимая в настоящее время разрешающая способность в инфракрасной области является предельной для такого рода исследований. В плазме уширение линий, обусловленное в основном эффектом Старка, также может быть связано с температурой.

3. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ПЛОТНОСТИ ГАЗА И ПО ДРУГИМ ПАРАМЕТРАМ

В общем случае плотность газа ρ можно увязать с температурой используя уравнение состояния, которое для идеального газа может быть записано

$$T = \frac{p\bar{M}}{\rho R}. \quad (\text{VII-3})$$

Следовательно, любой метод определения или вычисления плотности можно использовать для нахождения температуры при условии, что можно определить среднюю молекулярную массу \bar{M} . Это не столь существенное препятствие, так как значение \bar{M}

обычно известно или его можно установить с достаточной точностью. Уравнение (VII-3) можно связать со статистической механической моделью молекул, для которых внутримолекулярные силы пренебрежимо малы.

Обоснованность такой модели доказана экспериментально для предельных случаев, когда плотность очень низка (молекулярный объем становится пренебрежимо малым), а температура высока (кинетическая энергия молекул становится много больше по сравнению с внутримолекулярными силами). Этим условиям удовлетворяет большинство газов в пламенах, и закон идеального газа можно применять для измерений температуры, если приемлема точность, выражаемая в долях процента. Существует ряд экспериментальных методов измерения плотности газа. Некоторые из них удовлетворяют требованиям, предъявляемым условиями измерения температуры и условиями пространственной разрешающей способности.

Аэродинамические измерения плотности

Тщательное изучение аэродинамики пламени позволило определять локальную плотность при помощи общего уравнения неразрывности (см. гл. VI). Используя уравнение сохранения массы

$$\rho_0 v_0 = \rho v A \quad (\text{VII-4})$$

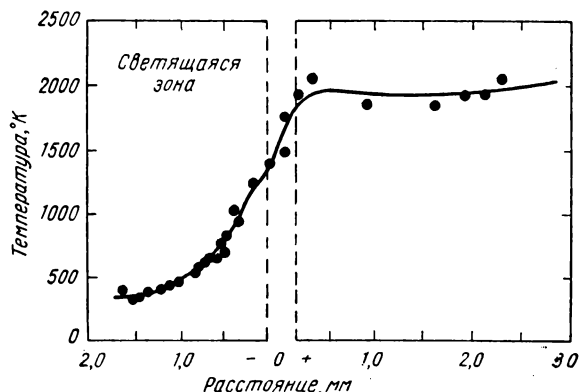


Рис. VII-5. Температурный профиль пропан-воздушного пламени стехиометрического состава ($p = 25,3$ кн/м², или 0,25 ат), полученный в результате аэродинамических трековых исследований [18]

в сочетании с уравнением (VII-3), получаем

$$T = T_0 A \frac{v}{v_0} \frac{\bar{M}}{M_0}. \quad (\text{VII-5})$$

Экспериментальная методика подробно обсуждалась в гл. VI. Пример профиля температуры, найденного этим способом, приведен на рис. VII-5.

Исследование поглощения радиации

Плотность можно определить по поглощению подходящего для данного случая излучения, испускаемого трассирующими соединениями, которые не вступают в реакцию горения, протекающую в пламени. Можно использовать любую часть спектра, но наиболее полезны для этих измерений ультрафиолетовая область и область рентгеновских лучей, поскольку коэффициенты поглощения увеличиваются с частотой. Наиболее пригодны переходы из основного к первому возбужденному состоянию. Это желательно потому, что при температурах в пламени не имеется других состояний с заметным заселением. Вследствие этого должна быть введена поправка на изменение заселения основного состояния при изменении температуры. Удобно использовать пары ртути в качестве трассирующего соединения, хотя необходимо учитывать возможность катализа. Обычно выбирают резонансную линию 2537-А в ультрафиолетовой части спектра кварца.

Для измерения плотности в ударных трубах [19] используют поглощение кислорода в шумановской ультрафиолетовой области. Это же явление можно использовать и для изучения пламени.

Поскольку воздух сильно поглощает в этой области, требуется вакуумная спектрометрия, и методика становится экспериментально сложной.

Поглощение α -частиц, нейтронов и электронов тоже пропорционально плотности газа, так что некоторые разновидности этих методов можно использовать. Метод, основанный на поглощении α -частиц, применен для определения конечной температуры пламени [20], принцип поглощения электронного луча — для нахождения плотности газа в аэродинамической трубе при низком давлении [21], но ни один из этих методов не был использован для определения локальных температур в пламенах.

α -частицы и нейтроны рассеиваются ядрами, в то время как электроны рассеиваются электронными оболочками, окружающими атомы. Рассеяние почти не зависит от молекулярного состава системы. Это — наиболее существенное преимущество рассматриваемых методов определения плотности, поскольку результаты измерений не зависят от состава газовой фазы. Для определения профилей температуры пламени использовали также поглощение рентгеновских лучей [22]. Этот метод наиболее пригоден для изучения структуры детонационных волн [23, 24].

Поглощение рентгеновских лучей является функцией общего числа электронов и, следовательно, определяется в первую очередь числом присутствующих атомов и их атомным числом и лишь во вторую очередь — особенностями молекулярной структуры. Для данного элементарного состава поглощение прямо пропорционально плотности. Большинство интересующих нас пламен содержит легкие молекулы, которые мало поглощают. В этих случаях

желательно и обычно необходимо добавлять в незначительных количествах интенсивно поглощающие газы, такие, например, как

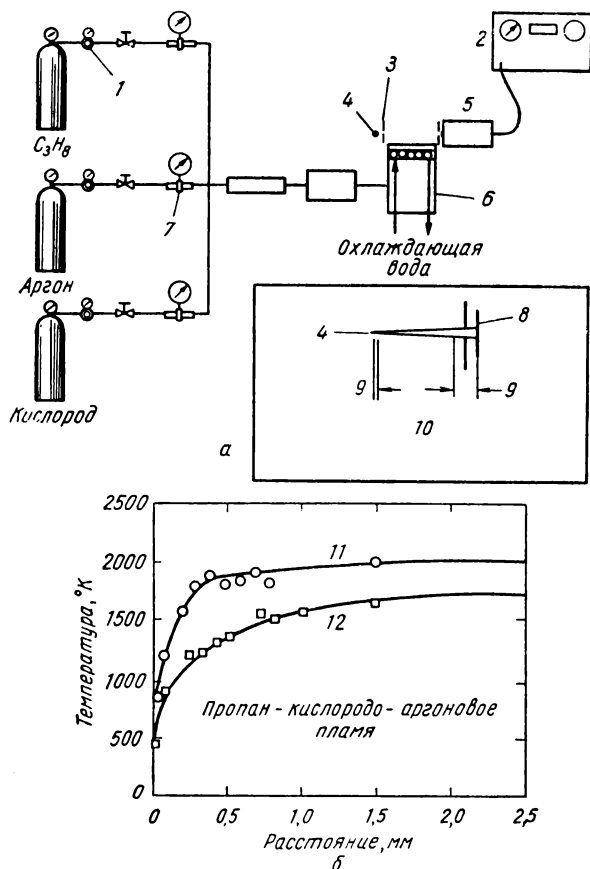


Рис. VII-6. Схема прибора (а) для определения температурных профилей в пламенах при использовании поглощения рентгеновских лучей радиоактивного источника [22] и температурные профили (б) некоторых пропан-кислород-аргоновых пламен при атмосферном давлении, определенные по поглощению рентгеновских лучей:

1 — прецизионный регулятор; 2 — счетчик импульсов; 3 — коллимирующая щель; 4 — радиоактивный источник; 5 — трубка Гейгер-Мюллера; 6 — пористая металлическая горелка; 7 — диафрагма; 8 — окно детектора; 9 — путь по воздуху; 10 — высокотемпературные продукты сгорания; 11 — смесь, близкая к стехиометрической (эквивалентное отношение 0,98); 12 — бедная смесь (эквивалентное отношение 0,65)

ксенон. Поглощение рентгеновских лучей становится пропорциональным плотности этого газа (добавки), а поскольку газ не участвует в реакциях горения, его плотность, а также поглощение рентгеновских лучей пропорциональны общей плотности излучаемой газовой фазы.

Чтобы избежать вредного влияния на организм жестких рентгеновских лучей, применяют мягкие рентгеновские лучи, получаемые или с помощью импульсных трубок или с помощью радиоизотопов, таких как Fe^{55} . Первые особенно удобны для изучения стационарных систем, таких как ударные или детонационные волны. Разработаны и используются соответствующие устройства для получения «вспышек» рентгеновских лучей [27] с микросекундной продолжительностью и высокой энергией. Fe^{55} обеспечивает непрерывный стабильный источник излучения для исследований в стационарных системах, таких как пламена [22]. Схематическое изображение аппаратуры дано на рис. VII-6. В установке используется несколько различных детекторов, включая прямой электронный умножитель и сцинтиллирующий счетчик.

Определение плотности методом интерферометрии

Для измерения плотности газа можно также использовать оптические методы интерферометрии [25—27]. Скорость света зависит от плотности среды, поэтому время прохождения лучей через газы с различной плотностью различное. Если лучи первоначально когерентны *, то они расходятся по фазе и могут интерферировать. Величина этого фазового сдвига, или запаздывание, пропорциональна разности плотностей изучаемого и эталонного газов. Получающаяся в итоге интерференционная картина может быть использована для количественного определения плотности несложным расчетным путем.

На возможность изучения пламен таким способом указал Олсен [26], но проведено только одно такое исследование [25]. Этот метод имеет важное преимущество перед другими способами оптических исследований, так как он не вносит возмущения в систему. Можно достигнуть превосходной точности измерений, хотя проблема определения пути в случае двумерных пламен или интерпретация сложных результатов в трехмерных пламенах весьма сложны. Чувствительность метода к составу оказывает не столь значительное влияние на результаты, поскольку в первом приближении показатель преломления пропорционален атомным объемам. Исследование ударных трубок показало [28], что даже при больших концентрациях атомов кислорода сохраняется простое соотношение между плотностью и показателем преломления. В присутствии атомов азота эта зависимость сильно иска-

* Чтобы два луча были когерентными, они должны иметь один и тот же источник. Это обычно осуществляется в полупрозрачной посеребренной пластине, частично пропускающей и отражающей лучи. Между лучами неидентичных источников интерференции не происходит, за исключением радио- и микроволновой областей. Монохроматическое излучение не является обязательным, но значительно упрощает технику экспериментов.

жается, и метод становится чувствительным к составу изучаемой газовой фазы. Это означает, что методом интерферометрии можно количественно исследовать обычные системы горения только до

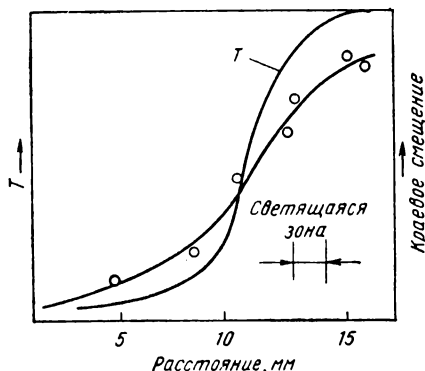


Рис. VII-7. Температурный профиль этиленового пламени, определенный методом интерферометрии [25] (точки показывают крайнее смещение, по которому вычислена температура)

температур, при которых происходит заметная диссоциация азота, т. е. до 5000°K . Рис. VII-7 иллюстрирует результаты, полученные методом интерферометрии.

Расчет температуры по измеренным градиентам плотности газовой фазы

Значение температуры можно найти по измерениям пространственной производной плотности. Эти производные можно непрерывно определять оптическими методами. Первую производную можно найти с помощью шлирен-фотографии, а вторую — по теневому изображению. Строго говоря, шлирен-метод позволяет измерить величину dp/dz , а по теневому изображению можно найти значение $d^2\rho/dz^2$. Большая часть работ по исследованию микроструктуры пламени выполнена с использованием несколько видоизмененного шлирен-метода, хотя во многих работах по исследованию геометрии пламени применяют метод теневой фотографии. Этот вопрос рассматривал Вайнбер [27]. Устройство с наклонной щелью (рис. VII-8) является, вероятно, наиболее удачным, хотя имеются сообщения и о других экспериментальных установках [29—32]. Аппаратура состоит из устройства для получения надежно коллимированного луча света (угол $\pm 15^{\circ}$), определяющей щели, горелки, и фотографической пластинки лучеприемника, по изображению на которой определяют отклонения изображения щели.

Получаемое в результате изображение (рис. VII-8, б) представляет собой кривую, вертикальное смещение которой от прямой линии, получаемой при отсутствии пламени, пропорционально градиенту плотности. Масштабный фактор определяется из геометрического соотношения оптического пути и измеренной длины

пути через пламя. Измерение параметров кривой на такой фотографии дает график показателя преломления как функции расстояния через фронт пламени. Следует заметить, что z — это положение скорее несмещенного, чем смещенного изображения.

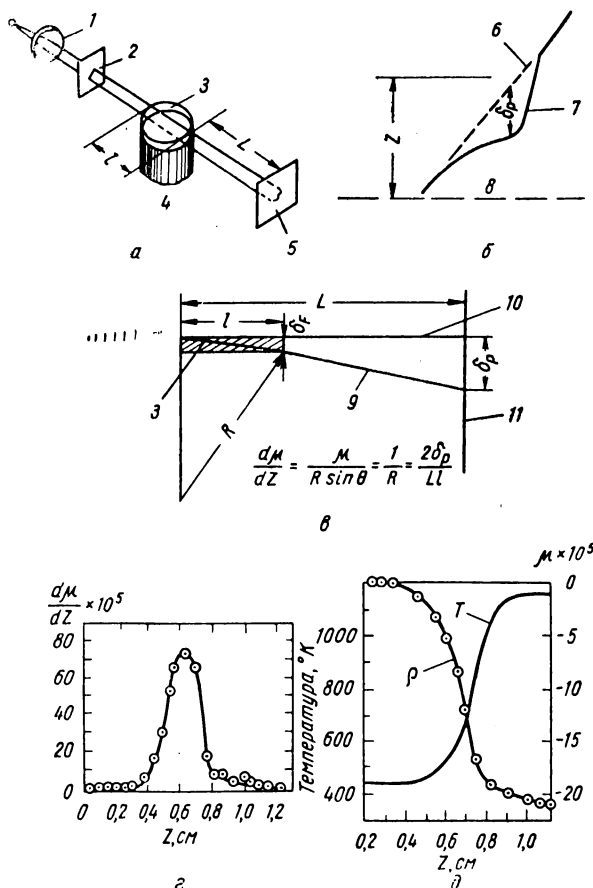


Рис. VII-8. Установка для определения температурного распределения методом наклонной щели [27]:

a — схема; b — изображение щели; c — геометрия траекторий света в эксперименте; d — кривая градиентов показателей преломления в предельно бедном этилен-воздушном пламени; e — распределение плотности и температуры; 1 — коллиматорная линза; 2 — щель; 3 — пламя; 4 — горелка; 5 — экран или фотопластинка; 6 — несмещенное изображение; 7 — смещенное изображение; 8 — поверхность горелки; 9 — отклоненный световой пучок; 10 — неотклоненный световой пучок; 11 — фотопластинка

Если масштабный фактор для градиента определен и начальная плотность известна, то экспериментально полученную кривую градиента можно проинтегрировать для получения распределения

плотности. Ее можно интерпретировать, используя температуру и закон идеального газа, при условии, что средняя молекулярная масса известна. Такие исследования в основном проводят с разбавленными пламенами, для которых изменением средней молекулярной массы можно надежно пренебречь.

При вычислении температуры по измерениям отклонения луча (рис. VII-8, в) было замечено, что градиент показателя преломления обратно пропорционален радиусу кривизны луча света, отклоняемого в факеле. Отношение между измеренным отклонением δ_p и этим радиусом кривизны R имеет вид

$$-\frac{d\mu}{dz} = \frac{\mu}{R \sin \theta} \approx \frac{1}{R} \approx \frac{2\delta_p}{Ll}, \quad (\text{VII-6})$$

где μ — показатель преломления газов пламени в точке измерения;

θ — угол между лучом света и направлением $d\mu/dz$ ($\theta \approx 90^\circ$);

l — толщина пламени;

L — расстояние между фронтом горелки и фотопластинкой.

В прецизионных работах для учета параболического характера пути луча в пламени вычитают член второго порядка $\delta^2/6Ll$.

Кривую плотности можно найти интегрированием результирующей экспериментальной кривой показателя преломления (рис. VII-8, г), а температуру рассчитывают по этому профилю плотности, используя уравнение состояния. Основное преимущество этого метода заключается в том, что аппаратура проста и проводимые измерения не вносят никаких возмущений в пламя. Основным недостатком метода заключается в необходимости коррекции по составу изучаемой газовой фазы.

Измерение температуры с помощью пневматического зонда

Если падение давления через диафрагму достаточно велико (отношение давлений больше 2), то скорость газа в месте наибольшего сужения становится равной скорости звука, а расход — зависимым от давления, температуры, молекулярной массы и теплоемкости среды. Для учета влияния пограничного слоя вводят незначительную поправку на число Рейнольдса. Если две диафрагмы соединены последовательно таким образом, чтобы критические расходы были в обеих, то легко показать, что температуры и давления перед первой и второй диафрагмами связаны следующим соотношением:

$$T_1 = KT_2 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2, \quad (\text{VII-7})$$

где K — константа, определяемая путем калибровки каждого прибора (предполагают, что молекулярная масса и теплоемкости постоянны).

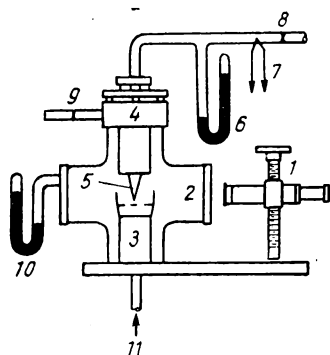


Рис. VII-9. Установка для температурных измерений пневматическим зондом:

1 — прецизионный катетометр; 2 — стеклянная труба; 3 — горелка плоского пламени; 4 — водоохлаждаемая отводная труба; 5 — зонд; 6 — прецизионный ртутный манометр; 7 — термопара в газовом потоке; 8 — калиброванная диафрагма; 9 — диафрагма отводной трубы; 10 — манометр; 11 — подвод газа

Таким образом, если T_1 — неизвестная температура на входе в соответствующую зондовую диафрагму, то ее можно рассчитать, измерив T_2 , p_2 и p_1 [33]. Очевидно, чтобы T_2 удобно было измерять, эта температура должна быть близкой к комнатной.

Такой пневматический зонд обеспечивает уникальный метод измерения температуры, позволяющий одновременно определять связанные между собой температуру и состав путем отбора проб газовой фазы с помощью одного и того же устройства. Хотя для количественных измерений температуры требуется индивидуальная калибровка зонда, окружающая среда на температуру не влияет и нет необходимости в радиационных поправках, как например в случае термопарных измерений. Калибровочная константа K

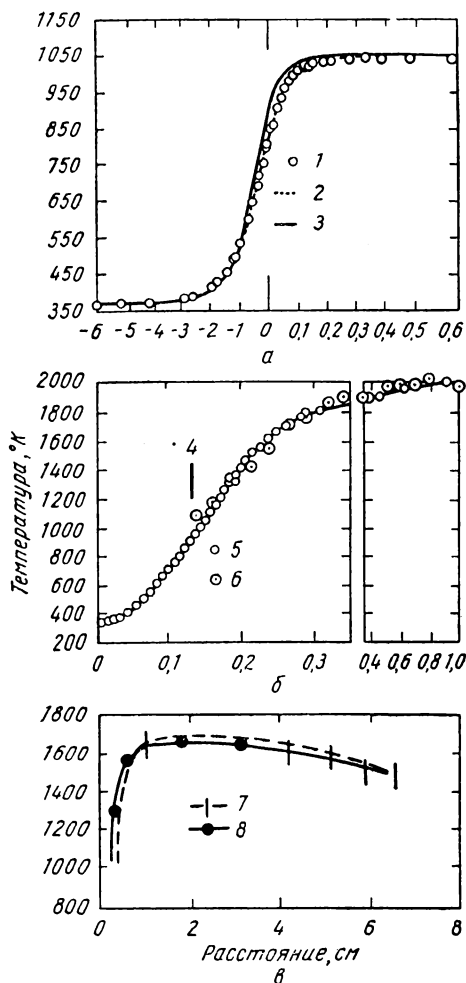


Рис. VII-10. Сравнение различных методов измерения профилей температуры в пламени:

а — наклонная щель и термопара [32]; б — пневматический зонд и термопара [36]; в — по методу абсорбционной спектроскопии и термопары [6]; 1, 5, 8 — термопара, скорректированная по излучению; 2 — оптический профиль; 3 — «скорректированный» оптический профиль; 4 — внутренний край светящейся зоны; 6 — пневматический зонд; 7 — ОН-поглощение; 8 — термопара

является функцией числа Рейнольдса для каждой диафрагмы. Для очень маленького зонда влияние числа Рейнольдса может быть достаточно сильным, так что K в действительности с температурой меняется. Однако нет абсолютной необходимости проводить калибровку при высоких температурах, поскольку влияние числа Рейнольдса может быть вызвано скорее изменением давления, чем изменением температуры. Это весьма существенно, поскольку технически трудно получить калибровочные данные для температуры выше 1500°K .

Необходимо, чтобы обе диафрагмы работали в режиме неразрывного потока и чтобы не было большой концентрации атомов и радикалов, поскольку они рекомбинируют до прохождения второй диафрагмы, меняя, таким образом, молекулярную массу и теплоемкость. Для удобства работы необходимо иметь минимально возможный объем между двумя диафрагмами, так как время установления равновесия пропорционально этому объему. Давление можно измерить любым удобным для данного случая способом, но с точностью не менее 1%. Наиболее известны anerоидные и ртутные манометры. Измерительные приборы Мак-Леода непригодны для конденсирующихся газов, находящихся в пламенах, большинство же других приборов чувствительно к составу газа. Масс-спектрометром можно измерять давление, если уже изучен состав. Тогда общее давление можно найти как сумму парциальных давлений. Экспериментальная установка показана на рис. VII-9, а некоторые результаты, полученные с помощью пневматического зонда, представлены на рис. VII-10, б.

Определение температуры по измерению скорости звука

Температуру газа можно вычислить по измерению скорости звука. Для идеального газа распространение возмущения, вносимого таким источником давления, как звук, является чисто адиабатным и обратимым процессом, который протекает со скоростью

$$c = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s. \quad (\text{VII-8})$$

Индекс s указывает на постоянство энтропии [34]. Поскольку изоэнтропный процесс в идеальном газе характеризуется отношением

$$\frac{p}{\rho^{\gamma}} = \text{const}, \quad (\text{VII-9})$$

используя уравнения (VII-9), (VII-3) и (VII-8), получаем

$$c = \sqrt{\frac{\bar{\gamma} p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\bar{\gamma} R T}{M}}. \quad (\text{VII-10})$$

Это значение скорости звука определено при некотором составе газа. Поскольку газы в пламенах достаточно близки к идеальному, уравнение (VII-10) представляет собой вполне приемлемое приближение. Этот метод используют также для измерения температуры в электрических дугах [35].

При использовании такого метода измерения температурных профилей в пламени необходимо знать среднюю молекулярную массу \bar{M} и среднее отношение теплоемкостей $\bar{\gamma}$. Эти данные можно получить или из распределения концентраций при предположении постоянства отношения $\bar{\gamma}/\bar{M}$ по всему фронту пламени, или из других экспериментальных определений, которые включают это отношение. Предположение о постоянстве величины $\bar{\gamma}/\bar{M}$ обычно вполне приемлемо. Проблема пространственной разрешающей способности при использовании этого метода является, вероятно, наиболее острой. Однако она не настолько ограничивает пределы применения этого метода измерения конечной температуры пламени, чтобы отказаться от метода. При проведении опыта необходимо не возмущать систему в течение периода измерения, поскольку используется одна звуковая волна, которая передвигается, не возмущая пространство перед собой.

4. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОФИЛЕЙ И НЕКОТОРЫЕ ОБОБЩЕНИЯ

Выше рассмотрен ряд методов, используемых для определения температурных профилей. Каждый из них имеет определенные преимущества (см. табл. VII-1). Однако для исследований структуры пламени наиболее пригодны термопара и метод наклонной щели. Сравнение различных методов дано ранее в литературе (см. рис. VII-10). Результаты измерения с помощью термопар сравнивают с результатами аэродинамических измерений, с данными, полученными по методу пневматического зонда [36], с результатами спектрометрических измерений при поглощении и излучении [6] и с данными, полученными по методу наклонной щели [32]. Другие методы обычно проверяли сравнением с расчетной температурой адиабатного пламени. Установлено хорошее соответствие между различными методами измерения температуры.

Метод термопары сочетает в себе высокую точность и хорошую пространственную разрешающую способность с легкостью измерения. Возникают три основные проблемы: введение поправки на излучение, пространственное перемещение, обусловленное аэродинамическим следом, и необходимость избежания каталитической рекомбинации на поверхности термопары. Верхний температурный предел ограничен стойкостью используемых материалов, но для многих изучаемых систем это не является проблемой,

Преимущества метода наклонной щели — это достаточно высокая точность и пространственная разрешающая способность, легкость измерения и способность не возмущать пламя. Это обеспечивает неизменность выбранной точки во фронте пламени и гарантирует мгновенность измерений. Чувствительность методики падает с ростом температуры, но в остальном нет ограничений в измерении верхнего предела температуры. Трудности обусловлены сравнительно сложной расчетной обработкой получаемых данных и необходимостью располагать данными по усредненной молекулярной массе.

Расчет температуры по аэродинамическим измерениям дает ограниченную точность и небольшую пространственную разрешающую способность. В основном этот метод полезен как проверка более точных измерений и для установления начальной точки отсчета координатной поверхности в пламени.

Пневмозондовые измерения умеренно точны и имеют среднюю пространственную разрешающую способность. Их преимущество — это возможность прямой связи между данными по концентрациям и температурам. Прибор, используемый в качестве пневмозонда, не нуждается во введении поправки на излучение. Проблемы, осложняющие применение этого метода, связаны с влиянием зонда на пламя и падением чувствительности с ростом температуры. Измерение верхнего предела температуры зависит от материала, из которого выполнен зонд (обычно это кварц). Кроме того, необходимо вносить поправки на изменения, обусловленные рекомбинацией радикалов в самом зонде. Если зонд очень мал, то необходимо учитывать возможное влияние числа Рейнольдса.

Спектроскопические измерения и определение излучательной способности обеспечивают хорошую точность, но имеют ограниченную пространственную разрешающую способность. Они не вносят возмущение в пламя, хотя для оптической пирометрии является необходимым использование какого-либо излучателя, а в связи с этим могут возникнуть некоторые дополнительные задачи.

Основными трудностями при использовании этого метода являются неравновесное излучение, ограничения для относительно высокотемпературных областей и в случае спектроскопических измерений сравнительно высокая стоимость оборудования.

Метод поглощения рентгеновских лучей обеспечивает умеренную точность и хорошую пространственную разрешающую способность. Использование метода поглощения рентгеновских лучей ограничено, поскольку эту аппаратуру обычно не применяют широко в лабораториях, в которых изучают горение.

Интерферометрия позволяет получить хорошую точность и хорошую пространственную разрешающую способность, при этом система не возмущается. Этот метод с трудом применяют при очень резких градиентах, но его хорошо дополнить измерениями

методом наклонной щели. Применение этого типа измерений сдерживается высокой стоимостью оборудования, хотя недавно появились более дешевые интерферометры [27].

П р и л о ж е н и е

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МИКРОТЕРМОПАР

При тщательных измерениях температуры пламени необходимо использовать очень маленькие термопары. Их изготовление весьма трудоемко, но методикой можно овладеть при достаточной практике. Методика состоит из двух операций: сваривание соединения и покрытие спая для уменьшения каталитического эффекта. Термопары обычно изготавливают из благородных металлов (Pt—Pt 10% Rh или Ir—Ir—40% Rh), хотя иногда для исследований, проводимых в низкотемпературной области, используют хромель-алюмелевые термопары. Эти проволоки диаметром до 0,013 мм есть в продаже.

Платиновые термопары диаметром до 0,025 мм можно легко изготовить. Проволочки меньшего диаметра настолько непрочны, что даже от сильного дыхания они рвутся; работать с ними очень трудно. Иридиевые термопары прочнее и жестче, их можно выполнить диаметром до 0,013 мм.

Для изготовления спая существуют два метода: электрическая и огневая сварка (спаянное соединение неприемлемо для использования при температурах пламен). Электрическую сварку используют для неблагородных металлов во избежание их окисления, в то время как огневую сварку более удобно применять для благородных металлов.

Простая техника сварки, которую используют для соединения проволочек диаметром 0,075 мм, показана на рис. VII-11, *а* и *б*. Методика электросварки еще меньших по диаметру термопар приведена в работах [37, 38].

При огневой сварке микротермопар из благородных металлов необходимо применять микроманипулятор для стыкования двух проволочек. Когда проволочки закреплены в требуемом положении, к месту соединения подносят паяльную микролампу, и это место нагревают до точки плавления платины. При этом проволочки слегка сдвигаются, поэтому пламя должно быть немедленно убрано, иначе термопара сгорит. Чтобы спай термопары был удовлетворительным, его диаметр не должен превышать диаметр исходной проволочки более чем на 50%. При диаметрах электродов 0,025 мм в Pt и 0,013 мм в Ir термопарах спай должен быть

достаточно прочным для того, чтобы выдержать легкое поддерживание пальцами. При меньшем размере проволоочки недостаточно прочны для такого испытания.

Термопары можно монтировать с помощью сварки на поддерживающих проволоках, так как последние толще электродов термопар.

Обычным методом является навивание термопарной проволоки на опорную и их огневая сварка. Термопару можно затем натянуть путем осторожного сгибания поддерживающей проволоки.

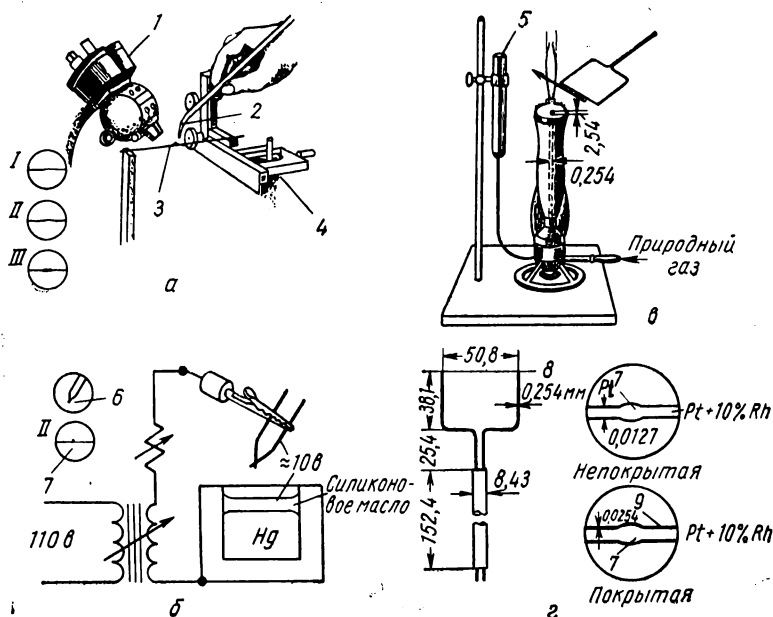


Рис. VII-11. Техника изготовления микротермопар:

a — пламенная сварка термопар из благородных металлов; *б* — электрическая сварка термопар из неблагородных металлов; *в* — пламенное покрытие кремнием термопар из благородных металлов; *г* — схема термопарной опоры и идеальная термопара; *1* — микроскоп; *2* — паяльная микролампа; *3* — термопара; *4* — трехкоординатный микроманипулятор; *5* — сосуд с силиконовым маслом; *6* — скрученная проволока; *7* — спай; *8* — сварка; *9* — покрытие

Последняя операция — это нанесение кремния. Это наиболее легко осуществить путем «огневого напыления» [5]. Методика заключается в медленном продвижении термопары (1 проход в секунду) через пламя, содержащее частицы кремния. Частицы осаждаются на поверхности термопары в виде однородного слоя, если температура пламени соответствует критической точке (2133° К). Толщину покрытия можно регулировать, меняя число проходов термопары через пламя. Эту величину можно проверять под микроскопом после каждого прохода. Горелка, пригодная для

огневого напыления, представлена на рис. VII-11, в. В качестве силиконового соединения рекомендуется диметилсилоксан, но можно применять и силиконовые масла. Качество покрытия можно проверить под микроскопом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hetzield K. Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, v. II, Reinhold, Publishing Corporation, N.-Y., 1955, p. 233 (Температура и ее измерение. В сб. докладов на III Международном симпозиуме по термометрии, Вашингтон, 1954. Пер. с англ. ИЛ, 1960).
2. Dieke G. H. in the same place, p. 19.
3. Hirschfelder J. O. and oth. The Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, Inc, N.-Y., 1954 (Гиршфельдер Дж. и др. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. ИЛ, 1961).
4. Fristrom R., Burke E. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 824.
5. Kaskan W. E., Sixth Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp, N.-Y., 1957, p. 134. Вопросы горения, Материалы VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Metallurgizdat, 1963).
6. Wagner H. Gg. a. oth. Z. Physik Chem. Frankfurt, neune Folge, 1960, v. 26, p. 93.
7. Dean R. Aerodynamic Measurement, Gas Turbine Laboratory, M. I. T., Cambridge, Mass, 1953, ch. II, p. 25.
8. Fristrom R., Sounders O. M. J. Inst. Fuel, 1939, 12 (64), S. 5—15, S. 82—107.
9. Gilbert M., Lobdell J. H. Fourth Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1953, p. 285.
10. Westenberg A. A. a. oth. Combust. Flame, 1957, v. 1, p. 467.
11. Penner S. S. Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, Addison-Wesley Publishing Comp. Inc., Reading, Mass., 1959, ch. 16. (Пеннер С. С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. ИЛ, 1963).
12. Forsythe W. E. Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry, v. I, Reinhold Publishing, Corp, N.-Y., 1941, p. 1115.
13. Gaydon A., Wolfhard H. Flames, Chapman and Hall, Ltd, L., 1954.
14. Lewis B., von Elde G. J. Chem. Phys., 1943, v. II, p. 75.
15. Broida P. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1165.
16. Beck N. J. a. oth. Fifth Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp, N.-Y., 1955, p. 412.
17. Stromg H. M. a. oth. Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomene. The Williams and Wilkins Comp. Baltimore, 1949, p. 641.
18. Fristrom R. M. a. oth. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 106.
19. Camac M. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 448.
20. Shirodkar A., Phil. Mag., 1933, v. 15, p. 426.
21. Schumacher B. W., Gadamere E. Can. J. Phys., 1958, v. 36, p. 659.
22. Mullaney G. J., Rev. Sci. Instr., 1958, v. 29, p. 87.
23. Kistiakowsky G. B., Kydd P. H. J. Chem. Phys., 1958, v. 25, p. 824.
24. Knight H., Venable D. Rev. Sci. Instr., 1958, v. 29, p. 92.
25. Schulz-Grünow F., Wortenberg G. Intern. J. Heat Mass Transfer, 1961, v. 2, p. 56.
26. Olsen H. L., Third Symposium on Combustion, Flame, and Explosion Phenomena. The Williams and Wilkins Compt., Baltimore, 1949, p. 663.
27. Weinberg F. J. The Optics of Flames and Methods for the Study of Refractive Index Fields in Gases, Butterworth and Co (Publishers), Ltd, L., 1963.
28. Alpher R., White D. Phys. Fluids, 1959, v. 2, p. 153.

29. Dixon—Lewis G., Wilson M. J. G. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, p. 1106.
30. Dixon—Lewis G. Fourth Symposium (International) on Combustion, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1953, p. 263.
31. Reck J. a. oth-Fuel, 1956, v. 35, p. 364.
32. Dixon-Lewis G., Isles G. L. Eighth Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wilkins Compt., Baltimore, 1962, p. 448.
33. Moore D. W. Aeron. Eng. Rev., 1948, v. 7, p. 5.
34. Shapiro A. H. The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow, v. I, The Ronald Press Comp., N.-Y., 1953.
35. Suits C. G. Its Measurement and Control in Science and Industry, v. I Reinhold Publishing Corp., N.-Y., 1941, p. 720.
36. Fristrom R. M. a. oth. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1386.
37. Stover G. M. Rev. Sci. Instr., 1960, v. 31, p. 605.
38. Martz L. Rev. Sci. Instr., 1961, v. 32, p. 990.

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УСТОЙЧИВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАМЕНИ

Сведения о составе газов внутри зоны пламени представляют собой очень интересную информацию, особенно для химиков и инженеров-химиков. Чтобы проникнуть в сущность химико-кинетических процессов, идущих в пламенах, необходимо наряду с другими данными знать состав газовой фазы.

Отдельные частицы, присутствующие в газах пламен, обычно классифицируют на молекулы, свободные радикалы, атомы и ионы. Термин «молекула» обычно относят к многоатомным соединениям, которые достаточно устойчивы и сохраняются при обычных температурах и давлениях, например H_2O , CO_2 , CO , H_2 и др. Свободные радикалы — это части молекул, обычно многоатомных. Они характеризуются наличием одного или более неспаренных электронов, хотя электрически они нейтральны. Неспаренные электроны означают, что газообразные свободные радикалы неустойчивы или высокореактивны при обычных условиях. Свободными радикалами являются CH_3 , OH , C_3H_7 , CH_2 и др.

Свободные радикалы, содержащие один атом, обычно называют «атомом» или «неустойчивым атомом» в отличие от устойчивых атомов, таких, которые присутствуют в редких газах и в которых все электроны спарены. Неустойчивые атомы, интересующие нас в пламенах, — это части элементов, обычно существующих как двухатомные газы, т. е. H , O , Br и др. Ионами обычно называют любые соединения, несущие заряд и являющиеся неустойчивыми. Молекулы, радикалы и атомы или ионы распределяются в пламени в соотношении $1 : 10^{-2} : 10^{-7}$.

В данной главе рассматривается определение концентрации устойчивых молекул в пламенах (т. е. устойчивых в условиях обычных методов отбора проб). Такие измерения обычно выполняются одним или двумя методами: зондовый отбор, за которым следует анализ, или анализ при помощи спектроскопии. Каждая методика имеет свои преимущества и неоднократно использовалась в различных исследованиях пламен. Большая часть исследований устойчивых соединений выполнена с использованием отборных зондов, поскольку такой метод, как спектроскопия, применим не для всех соединений. Зондовые отборы и методы анализа рассмотрены в этой главе, а спектроскопические методы изложены в гл. IX при описании определения концентраций неустойчивых соединений.

1. ЕДИНИЦЫ КОНЦЕНТРАЦИИ

Обычно при исследованиях пламен используют различные единицы измерений концентрации. Некоторые единицы уже были рассмотрены в этой книге. Уместно подытожить сведения о различных единицах и их связи между собой.

Наиболее полезной абсолютной единицей концентрации является число молей * вещества в единице объема, т. е. удельная молярная плотность. Для этой величины принята размерность килограмм-моль на кубический метр (N_i). Иногда используют и другие единицы (килограмм-моль на литр и др.). Общее число молей в единице объема N равно

$$N = \sum_i N_i. \quad (\text{VIII-1})$$

Другой абсолютной единицей является число молекул в кубическом сантиметре, которое равно N_i , умноженному на число Авогадро $6,02 \times 10^{26}$. Наиболее полезной относительной единицей концентрации является мольная доля X_i :

$$X_i = \frac{N_i}{N}. \quad (\text{VIII-2})$$

Встречаются две другие единицы: масса вещества в единице объема, которую обозначают w_i , а размерность ее выражают в килограммах на кубический метр:

$$w_i = N_i M_i, \quad (\text{VIII-3})$$

где M_i — молекулярная масса, кг;

w_i — можно представить как удельную плотность данного соединения.

Общую плотность массы ρ можно выразить как

$$\rho = \sum_i w_i. \quad (\text{VIII-4})$$

Тогда массовую долю f_i можно выразить как

$$f_i = \frac{w_i}{\rho}. \quad (\text{VIII-5})$$

Можно показать, что некоторые другие полезные взаимосотношения будут иметь вид:

$$f_i = \frac{X_i M_i}{\bar{M}}; \quad \bar{M} = \sum_i X_i M_i; \quad \rho = N \bar{M}.$$

В отличие от концентрации, являющейся скалярной величиной, плотность потока вещества представляет собой векторную величину, характеризующую число молей (или килограммов) вещества, проходящего через единицу площади в единицу времени,

* Моль — это единица массы, определяемая как молекулярная масса, выражаемая в килограммах.

при неподвижной системе координат. Для исследований пламен наиболее удобно эту переменную выражать уравнением (гл. V) [17]

$$G_i = \frac{N_i M_i (v + V_i)}{\rho v},$$

где G_i — доля общего расхода массы, обусловленная соединением i .

Собственно вектор определяется скоростью диффузии V_i , которая может быть положительной или отрицательной в зависимости от направления концентрационного градиента. Используя предыдущие определения концентрации, можно показать, что

$$G_i = f_i \left(1 + \frac{V_i}{v} \right) = \frac{X_i M_i}{M} \left(1 + \frac{V_i}{v} \right). \quad (\text{VIII-6})$$

При отсутствии градиента концентрации (когда, следовательно, $V_i = 0$) доля расхода становится равной обычной концентрационной массовой доле, т. е. $G_i = f_i$.

2. ЗОНДОВЫЕ ОТБОРЫ ПРОБЫ

Зондовые отборы представляют собой весьма простой процесс — отбирают пробу газовой фазы, охлаждают ее и анализируют. Применительно к пламени возникает ряд проблем, боль-

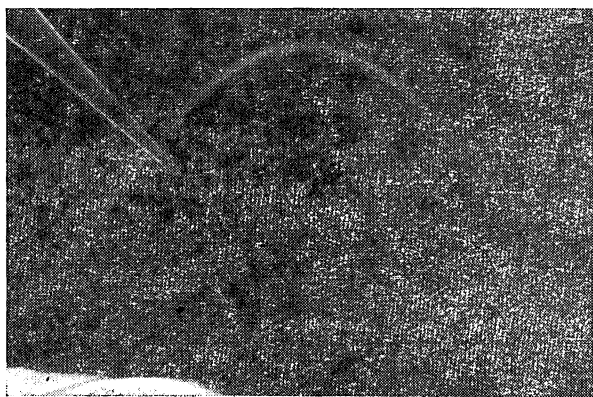


Рис. VIII-1. Отборный зонд, введенный в пламя (пропан-воздушное пламя стехиометрического состава, $25,3 \text{ кн/м}^2$, или $0,25 \text{ ат}$) на 12,7-мм горелочном сопле

шинство из которых можно решить, используя очень маленький микрозонд, выполненный из кварца, и масс-спектрометр или иную микроаналитическую технику [1]. Такими зондами можно отобрать только несколько микрограммов образца в секунду. По-видимому, они не вносят возмущений в пламя (рис. VIII-1). Профилированное сопло и большой перепад давлений способ-

ствуют эффективному гашению протекающих в пламени реакций, так что в анализирующее устройство поступает вполне достоверная проба. Отбор газовых проб с помощью водоохлаждаемого зонда при скорости отбора, равной скорости потока, не является удовлетворительным, поскольку при достигаемых в зонде скоростях охлаждения пробы не прекращаются полностью реакции [2], а само пламя возмущается охлаждаемыми поверхностями. Однако для излучения крупных систем, подобных реактивным двигателям, такой зонд очень полезен [3].

Конструкции отборных зондов

Отборные зонды проектируют с учетом обеспечения минимального возмущения пламени. Это возмущение возникает при отборе пробы и при внесении в пламя самого зонда. Зонд должен обеспечи-

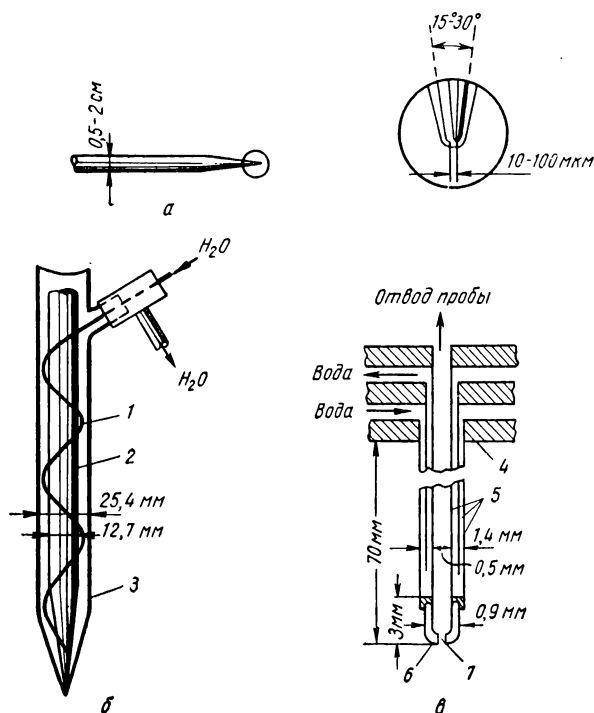


Рис. VIII-2. Микро-зонд:

а — неохлаждаемый кварцевый; *б* — водоохлаждаемый кварцевый; *в* — водоохлаждаемый микро-зонд из жаропрочной стали [4];

1 — тефлоновая трубка диаметром 1,27 мм; *2* — кварцевая труба; *3* — кварц; *4* — бронза; *5* — мо-
нелевые трубки со стен-
кой толщиной 0,076 мм;
6 — серебряный наконеч-
ник; *7* — отверстие диа-
метром 0,038 мм

вать быстрое расширение и удаление пробы в холодную область вне пламени. Это может быть достигнуто при использовании заостренного кварцевого микрозонда с маленьким входным отверстием (рис. VIII-2, *а* и *б*). Угол при вершине конуса в 15—45° обычно вполне достаточен. Соединяющую трубку выбирают такой, чтобы обеспечить путем изменения разряжения регулируемый расход

массы на входе, гарантирующий пяти- или десятикратное падение давления сразу после входного отверстия. Размеры самой трубки не существенны, так как возмущение пламени зависит в основном от ее суженной части.

Отверстие зонда выбирают наименьшим, но так, чтобы обеспечить удовлетворительный отбор проб. Обычно требуемый расход массы составляет несколько микрограммов в секунду. Для пламен в области давления в десятки килоньютонов на 1 м^2 (доли атмосферы) этот расход может быть получен при отверстиях диаметром 10—100 $\mu\text{м}$.

Выбранный диаметр должен быть больше длины свободного пробега молекул в самой горячей (с наименьшей плотностью) части пламени, иначе будет нарушаться равновесие отбора. Проблема отбора пробы зондом с отверстием, размер которого меньше длины свободного пробега, обсуждается в разделе, посвященном отбору проб при низком давлении.

Маленький водоохлаждаемый микрозонд был изготовлен и использован Фридманом и Сайфером в исследовании пламени при низком давлении [4]. Конструкция зонда показана на рис. VIII-2, в. Несмотря на очень маленькие размеры зонда, обнаружено заметное искажение пламени, так что пробы отбирали только из широкой зоны (реакции монооксида углерода в углеводородном пламени). Получено хорошее соответствие между пробами, отобранными водоохлаждаемым и неохлаждаемым кварцевыми зондами.

Сравнение периодического отбора с непрерывным отбором проб

Пробы можно отбирать порциями, используя подходящий сосуд, или вводить пробы в анализирующий прибор из отводящей трубки проточной установки (рис. VIII-3). При периодическом отборе не требуется соединять отборное устройство с анализирующей аппаратурой, поэтому пробы можно анализировать не спеша. Однако достоверные результаты анализа трудно получить вследствие адсорбции газа на стенках сосуда, что особенно существенно для полярных соединений, таких как вода. Чтобы этого избежать, в некоторых случаях используют тефлоновые или покрытые полиэтиленом сосуды. Лучшим решением проблемы является использование непрерывно проточной системы. При этом методе адсорбирующая поверхность в конце концов приходит в равновесие с отбираемой пробой и вещество, достигающее анализирующего прибора, идентично веществу на входе в зонд. При использовании тефлоновой линии для достижения равновесия с влажной пробой требуется только несколько секунд, в то время как в сравнимых условиях при наличии стеклянной или металлической системы для этого требуется несколько минут. При этом необходимо соблю-

дать меры предосторожности. Падение давления на входном отверстии должно превышать критическое значение, чтобы при подсоединении анализирующего прибора диффузионный насос можно было отсоединить от линии отбора. Это дает гарантию того, что различная скорость откачки смеси соединений с разной молекулярной массой не будет служить источником ошибки.

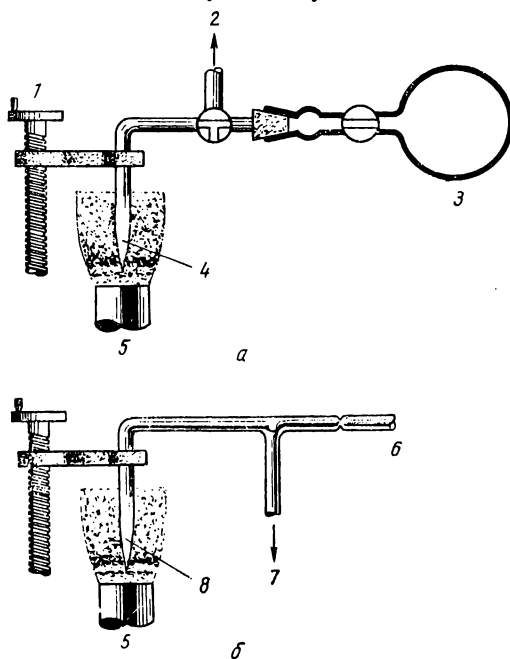


Рис. VIII-3. Схема установки порционного отбора (а) для изучения состава пламени и схема непрерывно-проточной отборной системы для изучения состава газов в пламени:

1 — привод зонда; 2 — диффузионный насос, $4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$; 3 — резервуар для проб, $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; 4 — кварцевый микрозонд; 5 — плоско-пламенная горелка; 6 — диффузионный насос, $8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$; 7 — масс-спектрометр; 8 — кварцевый микрозонд

Поток отобранной пробы должен быть неразрывным по длине всей отборной системы. Исключением является отбор проб для масс-спектрометрического анализа. В этом случае отбираемая проба проходит через фильтрующее звено и представляет собой как бы утечку газа. Доля образца, взятого для масс-спектрометра, должна быть небольшой (10^{-2}) во избежание смешения.

Хотя требуемая в проточных системах скорость откачки зависит обычно от размера зонда и давления в линии отбора, небольшие диффузионные насосы, обеспечивающие расход несколь-

ких литров в секунду при давлении $\sim 0,3$ н/м² (25 μ), обычно отвечают предъявляемым в этом случае требованиям. Для периодических отборов скорость имеет второстепенное значение, но тем не менее необходим надежно установленный вакуум ($\sim 0,01$ н/м², $\sim 0,1\mu$).

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Основная трудность анализа при исследованиях пламен обусловлена необходимостью работать с малыми пробами при низком давлении. Скорость отбора проб зондом составляет $10^{-7} - 10^{-5}$ м³·кн/(м²·сек) [0,001—0,1 см³·атм/сек], а для получения надежных результатов при периодических отборах требуется 15 мин.

Для анализа проб из пламени применяют метод Орса или объемный анализ, масс-спектроскопию, газовую хроматографию и абсорбционную спектроскопию.

Анализатор Орса

Эта методика основана на использовании газовых законов и физических и химических свойств исследуемых газов. Для определения величины пробы измеряют давление и объем газа при постоянной температуре. Затем пробу разделяют на компоненты при помощи соответствующих физических и химических операций. Аппаратура проста и недорога, а требуемые пробы достаточно невелики. При благоприятных обстоятельствах можно определить очень малые (следы) количества вещества.

Эта методика требует значительных затрат времени и опытного оператора. При достаточном времени можно проанализировать смесь почти любой сложности. Если время анализа не должно превышать 1 ч, то проанализировать можно лишь смесь из нескольких компонентов. Компоненты должны обладать заметным давлением паров при комнатной температуре, иначе адсорбция будет искажать результаты анализа. Следовательно, нужно избегать присутствия полярных соединений и соединений с низким давлением паров.

Анализатор Орса применяли для исследования полей концентраций Н₂—Вг₂ пламени [5] и зоны продуктов горения пропан-воздушного пламени [4]. Устройство, использованное в первом исследовании, показано на рис. VIII-4. Концентрация Вг₂ была впервые измерена при помощи колориметрического поглощения света. Вг₂ и Вг затем замораживали и содержание Н₂ в смеси определяли по остаточному давлению. Концентрацию НВг находили, исходя из общего давления пробы, по разности.

Идею физического или химического разделения можно использовать и для анализа проточных систем при условии, что пробу можно отбирать при соответствующем давлении [6]. Однако

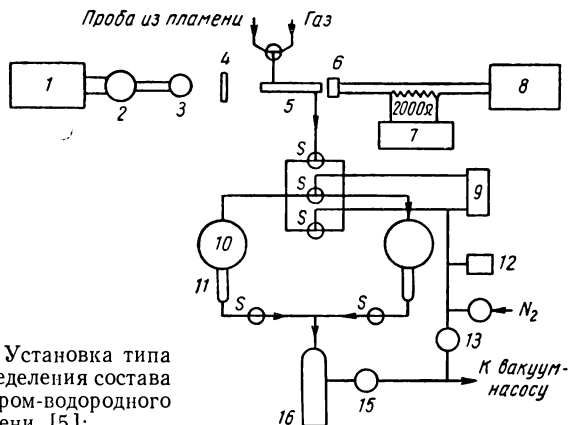


Рис. VIII-4. Установка типа Орса для определения состава проб из бром-водородного пламени [5]:

1 — регулятор напряжения; 2 — стабилизатор; 3 — вольфрамовая лампа; 4 — линза; 5 — светопоглощающая трубка; 6 — фототрубка; 7 — регистратор; 8 — регулятор переменного тока, 250 в; 9 — стеклянный манометр; 10 — емкость для пробы; 11 — холодильник; 12 — манометр Мак-Леода; 13 — десятиповоротный игольчатый клапан; 15 — клапан; 16 — конденсационный сосуд (S — запорный кран)

в такой проточной системе используется скорее непрерывный аналитический метод определения теплопроводности, чем измерения давления и объема.

Масс-спектрометрический анализ

Масс-спектрометрия обеспечивает наиболее гибкую и удобную методику анализа газов пламени. Выпускаются два типа приборов: стандартный спектрометр с магнитным отклонением и спектрометр «по времени пролета». Первый основан на том факте, что при управляемой электронной бомбардировке молекулярные соединения образуют воспроизводимое распределение ионов, которые можно разделить путем электростатического ускорения в перпендикулярном магнитном поле. Практически пробу вводят в виде молекулярного потока и бомбардируют электронным пучком от нагретой нити. Для ускорения ионов в поперечном магнитном поле устанавливают электроды (рис. VIII-5).

Радиус кривизны ионной траектории пропорционален отношению массы к заряду, или «массовому числу», как его обычно называют. Используя коллимационные щели, можно разделить ионы с различным отношением заряд : масса. Ток, который они возбуждают, попадая на электрод-мишень, обеспечивает сигнал, пропорциональный парциальному давлению молекулярного соединения, образовавшего ион. Разрешающая способность метода

или минимальная массовая доля, которую можно разделить, меняется от $1/30$ единицы массы в простых приборах до 1×10^{-6} в изотопных спектрометрах. Разрешающая способность и высокая

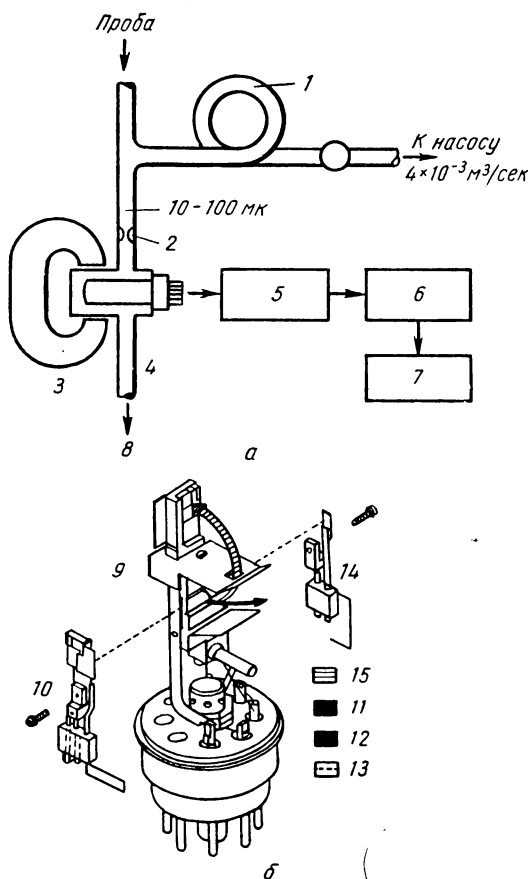


Рис. VIII-5. Масс-спектрометр с магнитным отклонением для анализа проб из пламени:

а — схема спектрометра, предназначенного для анализа потока пробы из микрозонды; *б* — схема ионно-разделяющей трубки (диатрона); 1 — петля 100 см, диаметр 1 см; 2 — молекулярное течение, 3 мксм·сек⁻¹; 3 — магнит; 4 — разделитель ионов (диатрон); 5 — предварительное усиление; 6 — усилитель; 7 — регистратор; 8 — насос и конденсационный сосуд; 9 — магнитное поле; 10 — нить; 11 — легкие частицы; 12 — тяжелые частицы; 13 — электроны из нити к аноду; 14 — анод; 15 — заряженные частицы с массовым числом, указываемым счетчиком

чувствительность обусловлены простотой, экономичностью и многосторонностью прибора. Для большинства исследований пламен приемлемы серийные приборы.

По масс-спектропии опубликовано несколько хороших книг [7, 8]. Обсуждение анализа газов в пламенах приведено в приложении VIII-1. Спектрометры «по времени пролета» отличаются от магнитно-отклоняющих приборов тем, что разделение ионов происходит во времени быстрее, чем в пространстве [9].

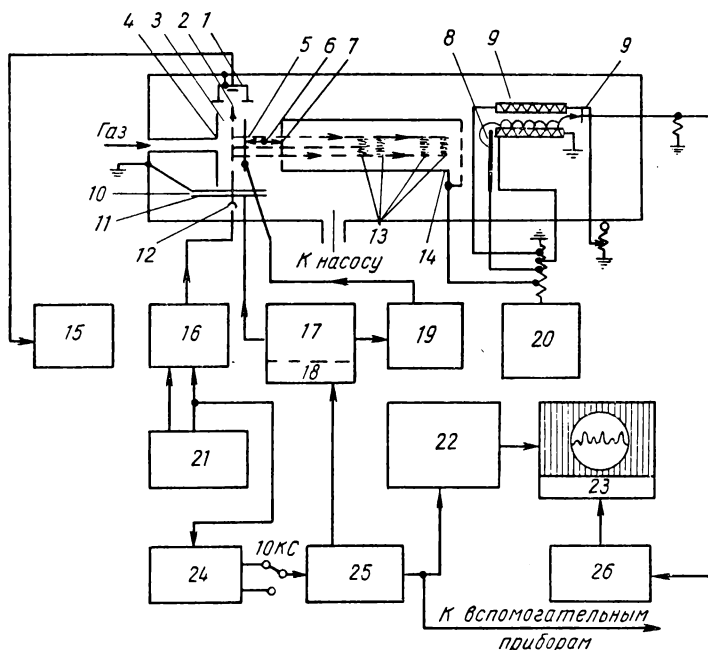


Рис. VIII-6. Схема спектрометра по времени пролета:

1 — электронный фильтр; 2 — поток электронов; 3 — зона ионизации; 4 — возвращающая пластина; 5 — сетка фокусировки ионов; 6 — зона ускорения; 7 — ионно-энергетическая сетка; 8 — ионный катод; 9 — магнитный электронный умножитель; 10 — электронный коммутатор; 11 — контрольная сетка; 12 — нить; 13 — группированные ионы; 14 — труба; 15 — стабилизатор тока; 16 — источник питания нити; 17 — импульсный генератор контрольной сетки; 18 — линия задержки; 19 — импульсный генератор ионной сетки; 20 — источник высокого напряжения, 3 кВ; 21 — задающий генератор; 22 — пусковой генератор осциллографа; 23 — осциллограф; 24 — часовой импульсный генератор; 25 — синхронный импульсный генератор; 26 — усилитель

Это объясняется тем, что в пульсирующем поле ионы образуются и ускоряются быстрее, чем в стационарном поле, и их движение направлено к электроду (рис. VIII-6). После ускорения ионов в пульсирующем поле запас кинетической энергии ($1/2mv^2$), сообщаемой всем ионам с равными зарядами, является одинаковым. Так как время, требуемое для прохождения таким ионом определенного расстояния до детектора, прямо пропорционально квадратному корню из массы иона, то ионы с одинаковыми зарядами могут быть разделены во времени на этом пути и обнаружены осциллоском.

Выпускаемые промышленностью приборы охватывают пределы «массовой единицы» от 1 до 4000 с разрешающей способностью до 1 : 600.

Одно из основных преимуществ спектроскопии этого типа — чрезвычайная быстрота определения. Полный спектр можно получить быстрее чем за 10^{-5} сек (скорость работы спектрометра может меняться в пределах от 10^2 до 10^5 циклов в секунду) при условии высокой скорости отношение сигнала к фоновым шумам — наибольшее — равное 1000, а точность составляет около 5%. Более высокую точность и чувствительность можно получить усреднением большого числа спектров в электронно-аналоговом детекторе. Этот метод не столь быстр, но значительно более точен. В этом случае спектр можно получить за несколько минут, а не долей миллисекунд, как в предыдущем случае. Достижимая чувствительность сравнима с чувствительностью других типов масс-спектрометров (1 : 10^9). Для работы на масс-спектрометре такого типа необходимы специальные приспособления с тем, чтобы свести процедуру анализа к обычной.

Хроматография

Хроматограф состоит из колонки, наполненной соответствующим адсорбентом, проточной системы, системы ввода пробы и чувствительного элемента (рис. VIII-7). Если пробу определенного объема вводят в такую проточную систему вместе с газом-носителем, то время пребывания в ней отдельных компонентов будет зависеть от их адсорбционных свойств. Для наиболее сильно адсорбируемых материалов требуется и наибольшее время пребывания в системе. Таким образом, если колонка достаточно длинна, то смесь будет разделяться на компоненты, а отдельные соединения будут выходить из трубки в разное время. Это сводит проблему многокомпонентного анализа к ряду последовательных анализов бинарной смеси.

Колонка представляет собой трубку длиной от 1 до 10 м. Она наполнена или покрыта изнутри адсорбирующим агентом, приемлемым для исследуемой системы. Универсального адсорбента не существует. Сложные пробы требуют использования нескольких параллельных или последовательных колонок. Колонки могут быть помещены в термостаты с различными температурами. Адсорбирующими агентами могут служить различные материалы: от молекулярных сит до промышленных очищающих средств. Интересна колонка Голлая, представляющая собой открытый капилляр с науглероженными стенками.

Состав можно определять любым методом: по теплопроводности, в ионизационных детекторах, основанных на использовании β -лучей или пламени, по балансам плотности и даже при помощи масс-спектрометра [11], хотя вследствие высокой стоимости масс-

спектрометра более разумно полагать хроматограф приложением к нему, а не наоборот. Комбинация хроматографа со спектрометром «по времени пролета» представляет собой мощный инструмент для анализа газов, использование которого при исследованиях пламени должно дать очень плодотворные результаты.

Хроматография имеет некоторые преимущества при анализе газов в пламени: а) высокая селективность, при правильно вы-

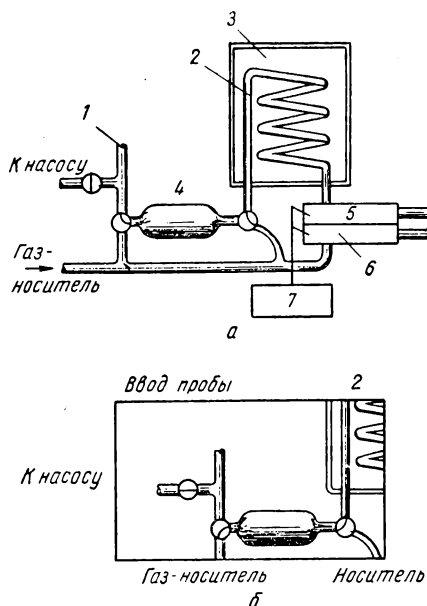


Рис. VIII-7. Газовый хроматограф, приспособленный для порционного анализа пламени при низком давлении:

а — запорные краны в положении, используемом для собирання пробы; б — установка запорного крана во время ввода пробы; 1 — пробга газа, $p \approx 0,133 \text{ кн/м}^2 (\approx 1 \text{ мм рт. ст.})$; 2 — колонка; 3 — печь; 4 — емкость, $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, $p = 0,0133 \text{ кн/м}^2 (\approx 1 \text{ мм рт. ст.})$; 5 — детектор; 6 — камера сравнения; 7 — регистратор

бранной колонке можно разделить даже изотопные молекулы и оптические изомеры; б) высокая чувствительность, позволяющая для применения β -лучевого детектора или пламенных детекторов определять следы соединений до 1×10^{-9} долей [10]; в) точность анализа достигает 1—2%; г) малые размеры пробы $10^{-3}—10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{кн/м}^2$ или $1—10 \text{ см}^3 \cdot \text{ат}$; д) достаточное быстродействие; время анализа зависит от условий его проведения, обычно оно составляет около 20 мин.

Адсорбционная спектроскопия

Спектроскопия представляет собой удобный метод анализа при исследовании пламени. Во многих работах этот метод обсуждался с теоретической и практической сторон [12, 13]. Измеряемой переменной является уменьшение интенсивности луча при прохождении через пробу.

Для поглощающих соединений, присутствующих в смеси при их парциальном давлении $P_i = (X_i p)$, отношение падающего

излучения интенсивностью J_0 к интенсивности J , определяемой после прохождения этим лучом газового слоя с толщиной L , дается законом Бэра:

$$I/I_0 = \exp(-\alpha_i p_i L_i), \quad (\text{VIII-7})$$

где α_i — коэффициент поглощения, зависящий от температуры.

Из уравнения (VIII-7) ясно, что величина α_i определяет степень поглощения луча на единице длины пути через чистый газ, находящийся при атмосферном давлении. В общем случае необходимо иметь дело с отдельными спектральными линиями поглощения низкой интенсивности, поскольку только для них справедлив закон Бэра. Для соединений, более сложных, чем двухатомные молекулы, значения α_i нужно определять экспериментальным путем.

Для анализа можно использовать любую область электромагнитного спектра, но наиболее часто при исследовании пламен пользуются только двумя областями — инфракрасной и ультрафиолетовой. Размер пробы, требуемой для промышленного измерительного прибора, часто является слишком большим для исследований пламен, где за достаточный период отбора накапливается только $100 \text{ см}^3 \cdot \text{кн/м}^2$ (несколько $\text{см}^3 \cdot \text{ат}$). Эту трудность можно преодолеть, если использовать специальные кюветы минимального объема и многопроходную оптику, которая отражает луч через кювету много раз. При помощи этой методики можно получить десятикратное увеличение чувствительности.

4. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧАЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты, полученные путем зондовых исследований, позволяют определить составы серии проб, взятых в разных точках. Соотношение составов в точке отбора пробы и в невозмущенном пламени обсуждается в гл. X. Вопросы, рассматриваемые в этом разделе, можно объединить с общей проблемой интерпретации, т. е. рассматривать ту степень, с которой найденный состав проб соответствует действительному составу в невозмущенном пламени при определенном положении зонда. Ниже дается оценка различных возмущающих факторов.

АЭРОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Аэродинамика потока во фронте пламени нарушается в результате ввода зонда и отбора пробы. В действительности эти эффекты имеют тенденцию к взаимному уничтожению, так что, как было замечено ранее, небольшой заостренный зонд, вводимый вдоль линий тока с горячей стороны пламени, не дает заметного возмущения. Искажение, вносимое отбором пробы, теоретически рассмотрено Розеном [14], использовавшим модель дискового стока.

При условии несжимаемости потока приближенные линии потока внутри области стока можно рассчитать. На рис. VIII-8, а, схематически показано, что сток радиусом r с интенсивностью, выражаемой как объемная скорость течения Q , нарушает первоначально невозмущенную скорость v_∞ . Теоретическая обработка

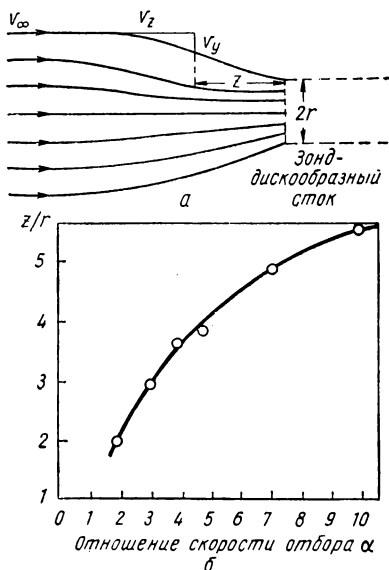


Рис. VIII-8. Теоретический расчет несжимаемого потока внутри зонда, представляющего собой дискообразный сток [14]:

а — схема линий тока, показывающая дисторсию в результате стока; б — расстояние (число радиусов стока) впереди зонда, на котором дисторсия v_y/v_∞ равна 5%

дает выражение для величины нарушения потока в виде отношения v_y/v_0 , зависящего от координаты z , и относительной скорости отбора:

$$\alpha = Q/\pi r^2 v_\infty.$$

Рис. VIII-8, б показывает результат для нарушения течения при $v_y/v_\infty = 5\%$. Типичные скорости зондовых отборов соответствуют значениям α в пределах от 10 до 100, так что 5%-ное нарушение наблюдается на расстоянии свыше 5—10 радиусов (z/r) течения в направлении, противоположном движению потока. Для зонда с $r = 10$ мкм это расстояние составит 0,05—0,1 мм, что не является серьезным аэродинамическим возмущением. Эти общие рассуждения подтверждены экспериментально при помощи шлирен-фотографии процесса поступления потока в зонд.

Влияние градиента концентрации

Одна из наиболее слабо решенных проблем — это будет ли состав зондовой пробы газа в данной точке представлять собой сумму потоков всех компонентов, протекающих через поперечное сечение трубки. Так как пламя характеризуется резкими концентрационными градиентами, то возмущение потока, вызываемое при отборе пробы, должно свидетельствовать об изменении перво-

начальных градиентов и состава газа, поступающего в зонд. Эту задачу в упрощенном виде исследовали и теоретически и экспериментально [16]. Зонд уподобляли точечному стоку, помещенному в поле концентраций бинарной смеси. Химическая реакция и температурный градиент исключались из рассмотрения с тем, чтобы в основном обратить внимание на главную проблему без дополнительных усложнений. Для облегчения решения осесимметричная трехмерная модель была заменена эквивалентной двумерной моделью при использовании стационарного стока, а концентрационное поле было рассчитано.

Было показано, что при градиентах концентрации, характерных для невозмущенного потока и аналогичных найденным для пламен даже при сильно увеличенной скорости отбора, градиент концентраций изменяется при вводе зонда крайне мало. Концентрация на входе в зонд незначительно отличалась от той, которая была в этой же точке при невозмущенном градиенте концентраций. Это становится понятным, если учесть существование и взаимодействие двух факторов. Наиболее важно отметить тот факт, что сток «видит» слишком высокую концентрацию в потоке до зонда, и это компенсируется слишком низкой концентрацией после зонда. При предельно низкой (нулевой) скорости течения сток, установленный на участке стационарного градиента, обеспечивает отбор газовой пробы в точном соответствии с действительной концентрацией. Другой эффект — это «самокорректирующее» свойство процесса диффузии, благодаря чему любые вновь возникающие градиенты стремятся к выравниванию. Для экспериментальной проверки зондовых отборов при известном градиенте концентраций была использована классическая аппаратура типа трубки Стефана [16]. Опыт проведен с жидким ацетоном, находящимся на дне длинной вертикальной трубы в атмосфере гелия.

При испарении ацетона в трубе устанавливается градиент давления паров ацетона от величины, близкой к насыщению над жидкой поверхностью, до нуля у открытого конца. Отборы пробы вдоль трубы убедительно доказывают, что с помощью зонда измеряется концентрация, а не расход ацетона. Последний должен быть постоянным во всей длине трубы, чтобы действительно обеспечить теоретически предполагаемый линейный градиент. Экстраполяция этих выводов применительно к исследованиям пламен, вероятно, обоснована. Однако нужно ясно представлять себе, что величина градиента в этом эксперименте много меньше, чем в пламенах.

Тепловые эффекты

Зонд представляет собой сток тепла, что приводит к возмущению пламени, так как температура пламени уменьшается и, следовательно, энтальпия в области отбора также уменьшается. Это

особенно существенно для охлаждаемых зондов. В случае неохлаждаемого кварцевого зонда основной источник потерь тепла — это излучение нагретого зонда. Степень черноты кварца очень низкая ($\epsilon = 0,02$), поэтому при 2000°K в области наконечника, как показали приближенные расчеты, теряется менее 1% энтальпии пробы. Это понижает температуру менее чем на 20 град. Так как количество излучаемого тепла пропорционально температуре в четвертой степени, то снижение температуры пламени в точке отбора составит менее 1 град при 1000°K и пренебрежимо малую величину при более низких температурах. Качественная точность этих расчетов доказана измерениями температуры поверхности кварцевого зонда, которая была только на 50 град ниже температуры газа в пламени с температурой 2000°K [15].

Каталитические эффекты

Зонд представляет собой твердую поверхность в газообразной горячей системе. В его присутствии могут ускоряться или замедляться реакции, протекающие в пламени и, как следствие этого, искажаются изучаемое пламя и состав отбираемой пробы. Сложный предмет гетерогенного катализа лежит далеко за пределами этой книги, и его невозможно обобщить на все случаи. Известно, что для катализа рекомбинации неустойчивых атомов, присутствующих в пламенах, кварц мало активен даже при высоких температурах, и кварцевый зонд очень мало или вообще не вызывает каталитического действия. Однако каталитическое влияние металлического зонда очевидно. О других реакциях мало что можно сказать. Следует заметить, что если картина поступления газа в зонд аналогична представленной на рис. VIII-8, а, то отбираемый газ действительно «не видит» сток зонда до входа в него. Поэтому любые каталитические эффекты будут ограничиваться областью вблизи наконечника зонда в уже миновавшей его части потока. Это не должно иметь какой-либо существенной обратной связи с составом отбираемого газа. Воспроизводимость результатов, полученных при помощи различных кварцевых зондов, подтверждает, что катализ, вероятно, не является столь важной проблемой.

Тушение

Быстрое прекращение химической реакции — наиболее важным условие работы зонда. Это нужно, чтобы обеспечить достоверность пробы. Зонд, в котором достигается течение газа с критической скоростью, наиболее подходит для отбора пробы. Тушение реакции происходит в результате падения давления и снижения температуры, обусловленных расширением газа при протекании его через зонд. Замедление реакции имеет направленный характер и можно представить себе, что если давление и температура па-

дают быстрее по сравнению со временем реакции, то состав отбираемой пробы будет «заморожен».

Количественное описание течения в отборном зонде содержит элементы, характерные для течения потоков реагирующих газов в сверхзвуковых соплах для ракет и в аэродинамических трубах [17—19]. Точное численное решение задач для таких течений со многими одновременными элементарными реакциями получено

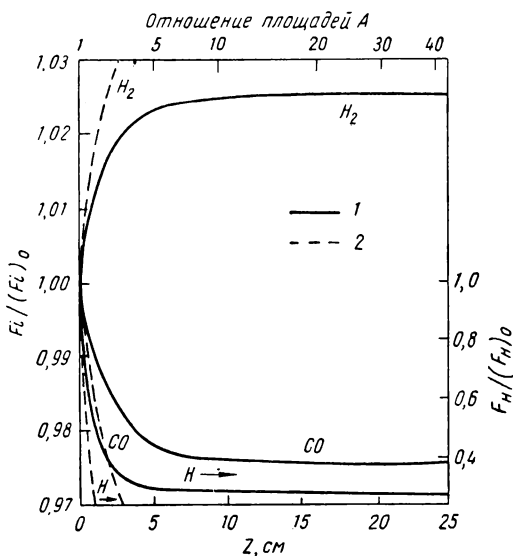


Рис. VIII-9. Концентрационное (массовая доля) распределение, рассчитанное для типичного сверхзвукового потока из реактивного сопла [19] (состав равновесной смеси: 45% H_2 , 25% CO_2 , 25% H_2O , 2% CO , со следами H и OH):

1 — вычислено по кинетическим константам; 2 — по константе равновесия

на быстродействующих счетных машинах при использовании наиболее надежных данных (из имеющихся в распоряжении) по константам скорости.

Примеры представлены на рис. VIII-9 для профилей CO , H_2 и H при размерах типичного ракетного сопла, имеющего форму конуса с углом 25° и выходным радиусом 1 см. Входящая в сопло смесь была равновесной при $3000^\circ K$ и давлении 4 Мн/м^2 (40 ат) с составом, характеризующимся массовыми долями элементов: углерод — 0,25, водород — 0,1, кислород — 0,65. Основными компонентами являлись CO , H_2 и H_2O с заметными следами H и OH . Рисунок ясно показывает прекращение всяких изменений состава на расстоянии около 0,05 м, где температура падает примерно на 1500 град , а давление меняется приблизительно в 20 раз.

Величины концентрации основных соединений отличаются на несколько процентов от входных значений, в то время как атомы и радикалы показывают много большее процентное изменение (вначале были только следы). Это исследование доказало решающее значение уровня входного давления при определении точки «замораживания». Установлено, что чем ниже давление, тем быстрее тушение.

Хотя эти исследования выполнены не с отборными зондами, а с достаточно большими соплами, имеются качественные соображения в пользу того, что поведение зондов будет аналогичным.

Низкое давление отбора, обычно используемое в исследованиях пламен, в значительной мере благоприятствует быстрому тушению. Очень маленькие размеры отборного зонда означают, что необходимое для достижения данного отношения площадей (являющегося важной величиной при данном давлении) время будет много меньше времени при больших соплах, для которых выполнялись исследования. Это благоприятствует быстрому расширению газов и эффективному тушению. Следовательно, представляется совершенно вероятным, что отборные зонды могут обеспечивать очень эффективное тушащее действие. Уже было сделано предположение о том, что если газ в зонде ускоряется и расширяется, то его кинетическая энергия постепенно уменьшается вследствие контакта с холодными стенками на некотором расстоянии от наконечника, помещенного в пламя. Действительное падение давления в зондах обычно таково, что режим движения близок к режиму течения со скольжением, следующему за начальным расширением в зонде.

Влияние радикалов на отбор проб из пламени

Критики зондовых отборов обычно указывают, и совершенно правильно, что если концентрации атомов и радикалов значительны по сравнению с содержанием устойчивых соединений, которые получают при их рекомбинации, то измерение концентраций этих устойчивых компонентов даст ошибочные результаты [20, 21]. В качестве примера обычно приводят водородно-воздушное пламя, которое показывает ненормально высокую концентрацию OH , в предельном случае в 5000 раз превышающую равновесное значение. В этом случае проблема отбора в самом деле трудна. Но в большинстве опубликованных работ рассматриваются пламена, в которых избыток концентрации радикалов над максимальной равновесной концентрацией определяется множителем, меняющимся в пределах от 2 до 5. Например, в метанокислородном пламени [22] радикальные мольные доли равны: $X_{\text{CH}_3} = 0,0005$, $X_{\text{H}_2} = 0,008$, $X_{\text{O}} = 0,015$ и $X_{\text{OH}} = 0,01$. Ошибка, вызываемая рекомбинацией радикалов при измерении концентраций CH_4 , H_2O и O_2 , составляет только несколько процентов. Отобранные газы

быстро охлаждались в результате расширения, и их отводили из пламени. При этих условиях роль радикально-молекулярных обменных реакций должна быть пренебрежимо малой, поскольку энергия активации составляет 20,8—41,7 кдж/моль (5 — 10 ккал/моль).

Если концентрация радикалов измерена непосредственно (гл. IX), то на эту ошибку можно ввести поправку при условии, что известен механизм рекомбинации. Каждое пламя, конечно, следует рассматривать в отдельности, но утверждения, встречающиеся в литературе о том, что радикалы всегда являются источником грубых ошибок, неправильны.

5. ОТБОР ПРОБ В ПРЕДЕЛЬНЫХ СЛУЧАЯХ

Ранее сделано предположение о том, что пробы отбирают при умеренных давлениях, температуре и скорости потока и что система находится в устойчивом состоянии. Данные, обсуждаемые в этой книге, получены именно для такой области. Однако возможны и другие случаи.

Отбор проб при высоком давлении (выше 101,3 кн/м², или 1 ат) связан с проблемами пространственной разрешающей способности. Толщина фронта пламени изменяется обратно пропорционально давлению, так что для поддержания необходимой разрешающей способности требуется уменьшение диаметра отверстия. Этот способ ограничен тремя следующими факторами: 1) диаметр наименьшего отверстия, которое может быть выполнено в кварцевом зонде, составляет несколько микрометров. При меньших отверстиях (это уже будет, очевидно, капилляр, а не диафрагма) характеристики тушения будут плохими; 2) невозможно установить зонд с точностью, большей, чем 1 мкм; 3) скорость отбора уменьшается пропорционально квадрату диаметра отверстия, а увеличивается с ростом давления только линейно. Следовательно, при аналогичной разрешающей способности из пламени при высоком давлении можно извлечь значительно меньшую по массе пробу. Это не вызывает последующих осложнений, если для анализа используют масс-спектрометр. Однако тушащее действие зонда при отборе из пламени с высоким давлением может быть недостаточным.

Зондовые отборы из пламен при низком давлении (несколько сот ньютонов на 1 м² или несколько миллиметров ртутного столба) дают очень хорошие результаты. Создается впечатление, что нижнего предела по давлению нет и что трудности обусловлены лишь получением соответствующего пламени. При слишком низком давлении для тушения проб можно использовать диффузионный насос. Последующую транспортировку пробы можно осуществлять при соответствующем высоком рабочем давлении (см. раздел гл. IX).

Отбор неохлаждаемым кварцевым зондом ограничен температурой размягчения кварца (2000°K). Однако эти трубки можно использовать и при температуре выше 2000°K , если предусмотреть радиационное охлаждение зонда. Повысить температурный предел использования неохлаждаемого зонда можно путем снижения давления, что уменьшает интенсивность теплопередачи к зонду.

Проблемы отбора проб из нестационарных горящих систем связаны в основном с последующей интерпретацией результатов. Могут быть достоверно изучены два случая: а) время изменения состава пробы меньше времени, необходимого для анализа пробы; б) зависимость изменения массового расхода пробы от времени известна и возможна статистическая обработка результатов.

Резюме

Микрозондовые отборы дают, по-видимому, достаточно точные значения локальной концентрации вещества в пламенах. Примеры приведены на рис. VIII-10. Получаемые результаты воспроизво-

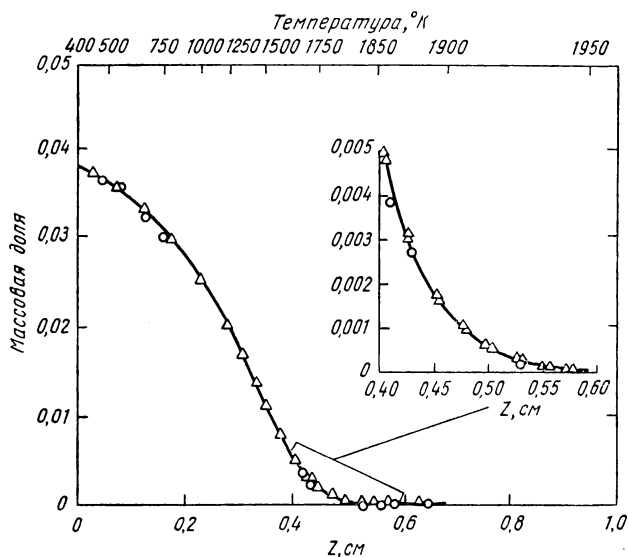


Рис. VIII-10. Типичный концентрационный профиль, показывающий воспроизводимость данных, полученных путем зондовых отборов и масс-спектрометрического анализа (кружками и треугольниками представлены данные, полученные в отдельные дни)

димы и не зависят от размера зонда, давления при отборе и температуры. На рисунке данные для CH_4 отложены как функция расстояния в плоском $\text{CH}_4\text{—O}_2$ пламени ($X_{\text{CH}_4} = 0,078$; $X_{\text{O}_2} =$

$= 0,92$; $p = 5,65 \text{ кн/м}^2$, или $0,05 \text{ атм}$). Сравнение заведомо известных концентраций с концентрациями, определенными для горячих равновесных систем при помощи зондов в определенных точках, показало хорошее совпадение [1, 4, 15, 23]. При этом получено вполне приемлемое сохранение потоков всех атомов соединений (гл. XII). Эти обобщения позволяют быть уверенными в результатах отбора, поскольку возможность случайных совпадений при анализе такого типа невелика. Речь идет не только об измерении состава, но и об измерениях, связанных с определением температуры, скорости и коэффициентов диффузии.

Сохранение отобранных зондом радикалов и атомов может быть проблемой при отборах из пламени (если они не «выделяются» некоторым образом, как обсуждается в гл. IX). При малой концентрации рекомбинация радикалов и атомов не оказывает заметного влияния на результаты отбора устойчивых соединений, но пренебрежение рекомбинацией при высокой концентрации радикалов является одним из основных источников ошибки. Ошибки можно избежать, если определить концентрацию радикалов.

П р и л о ж е н и е

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЗОВ В ПЛАМЕНАХ

При масс-спектрометрическом исследовании результаты получают в виде спектра, показывающего распределение потока ионов как функцию отношения масса: заряд ионных соединений. Отношение массы к заряду обычно выражают как отношение молекулярной массы к электронному заряду и обозначают как массовое число. Если известны некоторые определенные условия на входе, то конечное количество соединений с любым произвольно взятым массовым числом пропорционально числу образующихся ионов, которое в свою очередь пропорционально начальной концентрации (парциальному давлению) рассматриваемого соединения. В условиях высокой энергии электронного луча, которую обычно используют для увеличения чувствительности, количество образующихся при разрыве связей ионов различно. Образования ионов в результате перегруппировки не происходит.

Например, спектр воды указывает на содержание ионов с массовыми числами 18 (H_2O), 17 (OH^+), 16 (O^+) и 1 (H^+), но не 32 (O_2) или 2 (H_2). Кроме того, в соответствующем количестве пробы появляются все возможные изотопные, а также дважды ионизированные соединения.

Таким образом, даже простая молекула может давать достаточно сложный спектр. Следовательно, вероятность наложения спектров двух соединений является достаточно высокой. К счастью, распределение каждого соединения для данного массового числа аддитивно, так что их парциальные давления можно определить даже в этих случаях. При увеличении сложности смеси проблема наложения становится также более сложной, особенно если в анализируемой смеси есть следы соединений, интерферирующих с основными компонентами. В этом случае необходимы дополнительные методы разделения.

Эти вопросы рассмотрены на примере анализа газов углеводородно-кислородного пламени. Смесь состоит из следов углеводородов, промежуточных продуктов окисления, таких как формальдегид и метиловый спирт, моноокси углерода, водорода, воды, двуокиси углерода, кислорода и инертных газов. Этот состав отличается от обычно обсуждаемых в литературе, поскольку он включает значительные количества кислорода и кислородсодержащих соединений. Применение «науглероженных нитей» [7] нежелательно, так как в результате реакции кислорода с карбидами образуется дополнительное количество моноокси углерода. Поэтому лучше применять ренийевую или чистую вольфрамовую нить.

При анализе полученного спектра необходимо предварительно оценить возможность наличия тех или иных соединений. Рассматривать нужно все компоненты, в каком бы количестве они не находились, хотя уменьшение числа компонентов существенно облегчает анализ. Обычно предполагают, что вполне обосновано для большинства углеводородных пламен отсутствие более сложных по сравнению с подаваемым газом углеводородов, окисленных соединений (кроме формальдегида и, возможно, метилового спирта) и любых соединений азота, кроме элементарного азота.

Этот выбор должен быть проверен тщательным анализом типичного спектра, показывающего, что все наблюдаемые пики могут быть количественно объяснены. Для углеводородных систем эта процедура подробно описана в литературе [7]. Если установлен качественный состав анализируемой смеси, то каждому соединению должен быть приписан характеристический массовый пик. Самым резким массовым пикам и пикам, не отражающим примесей других компонентов, должно отдаваться предпочтение. В тех случаях, когда можно выделить уникальные массовые пики, которыми не обладают другие соединения, входящие в изучаемую смесь, анализ является тривиальным, поскольку парциальное давление равно высоте пика (с поправкой на фон), умноженной на коэффициент чувствительности, полученный при калибровке прибора. Мольную долю легко затем найти как парциальное давление данного соединения, деленное на сумму всех парциальных давлений.

В общем случае высота h_p данного массового пика обусловлена влиянием более чем одного соединения. К счастью, вклад каждого из соединений подчиняется аддитивному закону, так что наблюдаемая высота пика является суммой произведений парциального давления p_i каждого компонента, участвующего в формировании пика, на соответствующий ему коэффициент чувствительности K_i^p . Таким образом:

$$h_p = \sum_i p_i K_i^p.$$

Такое уравнение можно написать для каждого измеренного характеристического массового пика, т. е. одно уравнение соответствует каждому предполагаемому соединению. Это составит N линейных алгебраических уравнений с N неизвестными. Если в распоряжении имеется счетная машина и программирующее устройство, то решить эти уравнения не представляет трудности, это — простая задача обращения матриц. При ручном расчете решение 10 (или более) уравнений, конечно, потребует много времени. Практически наблюдается только несколько наложений, т. е. в составляемом определителе имеется только несколько недиагональных элементов, и обычно спектр молекул с малой массой не накладывается на спектр молекулы с высокой массой. Решая уравнения по порядку, начиная с уравнений для соединений с большой молекулярной массой, можно определить, что эти компоненты дают большую часть из ожидаемых наложений. Их парциальные давления рассчитывают предварительно. Таким образом, для газовой смеси из 12 компонентов нужно решить только пару совместных уравнений. При наличии небольшого опыта работы и простой счетной машинки анализ 10—15-компонентной смеси займет 20—30 мин.

Уравнения, используемые для анализа метано-кислородного пламени, приведены в качестве примера в табл. VIII-1.

Если число соединений велико, то получаемый в результате спектр становится очень сложным и анализ предыдущего типа (теоретически всегда удовлетворительный), не обеспечивает желаемой точности. Наиболее простое решение этой задачи — разделение пробы на две или более частей, которые анализируют отдельно. При этом можно использовать любой физический метод, но дифференциальное охлаждение является наиболее удобным. Используя замораживание, можно отделять соединения с высокой молекулярной массой от соединений с низкой молекулярной массой. Это особенно удобно, если присутствуют продукты окисления. Лучше всего разделение достигается в замораживающей ванне. Наиболее удобно с экспериментальной точки зрения применять сухой лед при 193° К и жидкий азот при 77° К, но с некоторыми другими охладителями легче работать. К ним относятся жидкий аргон (87° К), замороженный тетрагидрид углерода (228° К) и

**Детерминант для анализа масс-спектральных данных о газах
метано-кислородного пламени**

Мольные доли образца можно определить решением детерминантных уравнений, приведенных ниже для парциального давления соединений:

$$p_i = \frac{\Delta_i}{\Delta}; \quad X_i = \frac{p_i}{\sum_i p_i},$$

где p_i — парциальное давление соединения i ;

X_i — мольная доля соединения i ;

Δ — детерминантный фактор чувствительности, приведенный ниже;

Δ_i — детерминант, возникающий при замене i -той колонки измеренными значениями высот пиков.

Масса	Соединения							
	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	OCH ₂	O ₂	Ar	CO ₂
2	$K_{H_2}^2$	$K_{CH_4}^2$ *	$K_{H_2O}^2$ *	0	$K_{OCH_2}^2$ *	0	0	0
15	0	$K_{CH_4}^{15}$	0	0	$K_{OCH_2}^{15}$ **	0	0	0
18	0	0	$K_{H_2O}^{18}$	K_{CO}^{18} **	$K_{OCH_2}^{18}$ **	$K_{O_2}^{18}$ **	0	$K_{CO_2}^{18}$ **
28	0	0	0	K_{CO}^{28} **	$K_{OCH_2}^{28}$	$K_{O_2}^{28}$	0	$K_{CO_2}^{28}$
30	0	0	0	K_{CO}^{30} **	$K_{OCH_2}^{30}$	0	0	
32	0	0	0	0	$K_{OCH_2}^{32}$ **	$K_{O_2}^{32}$	0	0
40	0	0	0	0	0	0	K_{Ar}^{40}	0
44	0	0	0	0	0	0	0	$K_{CO_2}^{44}$

* Рекомбинационные пики обычно, но не всегда, пренебрежимо малы.

** Изотопные соединения, которые обычно пренебрежимо малы. Наложение, обусловленное образованием CO в реакции кислорода с карбидными нитями или отложениями углерода на стенках ионной камеры.

замороженный бромэтан (173° K). Температуру жидкого азота и аргона можно менять в умеренных пределах, сохраняя эти газы в жидком состоянии при возрастающем давлении газа путем использования предохранительного клапана или (при уменьшении давления) путем откачки. При работе с конденсированными газами необходимо соблюдать осторожность, должны быть предусмотрены предохранительные разрывные диски.

Интересно отметить, что при замораживании требуемое для масс-спектрометра давление мало (максимум 10 н/м², или 1 мм вод. ст.). Минимально определяемое давление также низкое (0,001 н/м², или 10⁻⁴ мм вод. ст.). Следовательно, обычные представления о том, что замораживается и что улетучивается при данной температуре, необходимо пересмотреть.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fristrom R. M. a. oth. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 386.
2. Halpern M. a. Ruegg A. J. Res. Natl. Bur. Std., 1958, v. 60, p. 29.
3. Tine G. Gas Sampling and Chemical Analysis in Combustion Processes, Pergamon Press, N.-Y., 1961.
4. Friedman R., Cyphers J. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1875.
5. Frazier G. C. a. oth. AICHE J., 1963, v. 9, p. 689.
6. Neumann R. K. a. oth. ARS J., 1953, v. 23, p. 244.
7. Barnard G. P. Modern Mass Spectrometry, Institute of Physics, L, 1954 (Барнард Дж. Современная масс-спектрометрия. Пер. с англ. ИЛ, 1957).
8. Robertson A. Mass Spectrometry. John Wiley and Sons, Inc., N.-Y., 1954.
9. Harrington D. B. Time of Flight Mass Spectrometry in Clark CF (ed.). Encyclopedia of Spectroscopy, Reinhold Publishing Corp., N.-Y., 1960, p. 628.
10. Phillips C. Gas Chromatography, Butterworth Scientific Publications, L., 1956 (Филлипс К. Хроматография газов. Пер. с англ. ИЛ, 1958).
11. Gohlke R. S. Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 535.
12. Sawyer R. A. Experimental Spectroscopy, Prentice Hall, Inc., Englewood, Cliffs, N.-Y., 1951 (Сойер Р. Экспериментальная спектроскопия. Пер. с англ. ИЛ, 1953).
13. Gaydon A. The Spectroscopy of Flames, Chapman and Hall, Ltd, L, 1957 (Гейдон А. Г. Спектроскопия пламен. Пер. с англ. ИЛ, 1959).
14. Rosen P., Potential Flow of a Fluid into a Sampling Probe, Johns Hopkins Univ. Appl. Phys. Lab. Rept. CF-2248, Silver Spring, Md, 1954.
15. Fristrom R. M. a. oth. Combust. Flame, 1957, v. 1, p. 102.
16. Westenberg A. A. a. oth. Combust. Flame, 1957, v. 1, p. 467.
17. Bray K. J. Fluids Mech., 1959, v. 6, p. 1.
18. Eschenroeder A. a. oth. Phys. Fluids, 1962, v. 5, p. 615.
19. Westenberg A. A., Favin S. Ninth Symposium (International) on Combustion Academic Press Inc., N.-Y., 1962, p. 785.
20. Kaskan W. E. Combust. Flame, 1959, v. 3, p. 49.
21. Minkoff G. J., Tipper C. F. H. Chemistry of Combustion Reactions, Butterworth and Co., Ltd, L, 1962.
22. Fristrom R. M. Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 560.
23. Fristrom R. M. Experimental Determination of Locad Concentrations in Flame, Sec. I. 4 in Surugue J. (ed.), Experimental Methods in Combustion Research, Pergamon Press, N.-Y., 1961.
24. Strong J. Procedures in Experimental Physics, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.-Y., 1938, c. V (Стронг Д. Техника физического эксперимента. Пер. с англ. Лениздат, 1948).

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕУСТОЙЧИВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАМЕНИ

Некоторые соединения в пламенах слишком реактивны для того, чтобы их можно было отбирать и анализировать по методике, описанной в гл. VIII. Эти соединения можно разделить на две общие категории: свободные радикалы (соединения с неспаренным электроном) и ионы (заряженные соединения). Такая классификация удобна, так как для определения концентрации этих соединений требуются различные экспериментальные методы. Радикалы и ионы изучены не так полно, как устойчивые соединения, что обусловлено экспериментальными трудностями. Обычно концентрации радикалов и ионов очень низкие (10^{-2} — 10^{-8} мольных долей).

Эти соединения называются неустойчивыми, поскольку время их существования и равновесные концентрации в обычных лабораторных условиях очень малы. Однако они не обязательно неустойчивы с точки зрения термодинамики: в высокотемпературной среде, такой как пламя, они относятся к наиболее устойчивым компонентам. В этой главе рассмотрены специальные методы их анализа.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ И СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Свободные радикалы играют очень важную роль в химических процессах, протекающих в пламени, так как они участвуют фактически в каждой важной реакции. Несколько соединений с непарными электронами, а именно молекулярный кислород и окислы азота и хлора, устойчивы при нормальных лабораторных условиях и с ними можно оперировать, используя стандартную методику отбора и анализа. Остальная (и большая) часть таких соединений, однако, настолько реактивна, что для отбора и анализа требуются специальные меры предосторожности. Эта трудность не единственная в исследовании пламен. При обычных кинетических исследованиях ее часто избегают, применяя стационарную аппроксимацию (см. раздел 2, гл. IV), которая позволяет рассчитать концентрации радикалов по результатам измерений концентраций устойчивых соединений. Это приближение предполагает, что изменение концентрации радикалов во времени равно

нулю. Такое условие обычно удовлетворяется, если абсолютная концентрация радикалов очень низкая. Поскольку возникают сомнения в применимости такого принципа, содержание радикалов должно определяться экспериментально. Для этой цели разработан ряд методов.

Масс-спектрометрические методы

Эльтентон [4], Робертсон [5], Фоунер и Хадсон [6] и другие широко использовали масс-спектрометр для изучения радикалов, образующихся в пламенах и других системах. Результаты успешного применения спектрометра Хоуманном, Мачизи и Вагнером [7]

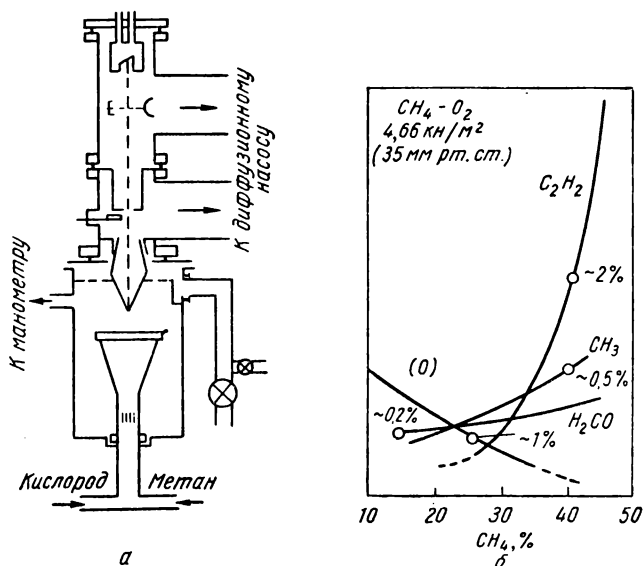


Рис. IX-1. Молекулярно пучковый отбор и масс-спектрометрия для исследований пламени [7]:

а — схема установки; б — зависимость максимальной концентрации промежуточных соединений, определенной в $\text{CH}_4\text{—O}_2$ пламенах, от состава

показаны на рис. IX-1. В связи с использованием этого метода возникают три основные проблемы: 1) введение радикалов в ионизационную камеру спектрометра таким образом, чтобы избежать реакции; 2) отличие радикалов от исходных молекулярных соединений; 3) калибровка спектрометра. В работах по исследованию структуры пламени возникает четвертая проблема, заключающаяся в сведении к минимуму возмущения пламени. В ранних исследованиях ею серьезно не занимались, поскольку интересовались скорее собственно радикальными соединениями, чем структурой пламени.

Наиболее удовлетворительным методом введения пробы в ионизационную камеру спектрометра является создание молекулярного пучка, состоящего из молекул, которые не соударяются ни друг с другом, ни со стенками. В такой системе радикалы могут видоизменяться только в результате внутренней перестройки. Систему ввода, в котором использовано быстрое течение при некаталитических стенках, успешно применяли в исследованиях медленно реагирующих радикалов [5]. Однако в каждом новом исследовании выбор той или иной входной системы необходимо обосновать. Вводы, позволяющие вводить пробу сразу же в ионизационную камеру спектрометра, дают возможность избежать соударений молекул, так как давление в ионной камере очень мало. При этом, однако, две проблемы остаются нерешенными. Во-первых, при таком вводе проба отбирается из пограничного слоя, который может быть и не типичным для изучаемой системы. Во-вторых, пока скорость откачки не предельно высокая, радикалы остаются в ионной камере достаточно долго и может произойти несколько соударений со стенкой. Соответствующая конструкция прибора может помочь решить обе эти проблемы [6].

Главная трудность при масс-спектрометрическом изучении свободных радикалов заключается в помехе, возникающей вследствие присутствия устойчивых соединений. В общем случае радикалы представляют собой компоненты — следы, а исходные молекулы, из которых эти радикалы образовались, присутствуют в достаточно высокой концентрации. Так как исходная молекула показывает при спектрометрическом изучении все пиковые характеристики радикала и, по крайней мере, одну дополнительную собственную *, спектр радикалов должен быть получен по разности. Это сильно снижает точность метода и требует знания спектра исходной молекулы. Проблему можно свести к минимуму, если определить напряжение ионизации между потенциалами образования молекулярных и радикальных соединений. Обычно это возможно, поскольку радикалы ионизируются легче, чем молекулы. К сожалению, при этом возникают две другие трудности: а) ионизация не прекращается резко вследствие распределения скоростей молекул, обусловленного высокой температурой источника электронов, так что некоторое наложение остается; б) снижение ионизирующего напряжения уменьшает вероятность ионизации всех соединений, уменьшая в свою очередь чувствительность спектрометра. Для типичного случая чувствительность спектрометра составляет 10^2 — 10^4 . Так как это не оказывает сильного влияния на величину отношения сигнал : шум, этих ошибок можно избежать, используя более чувствительный детектор, такой как ионный умножитель. Несмотря на эти трудности, спектроско-

* Например, атомы кислорода имеют массовый пик с $m/e = 16$, в то время как исходные кислородные молекулы имеют массовые пики с $m/e = 16$ и $m/e = 32$.

пические методы успешно применяли при изучении радикалов и получили много ценной информации.

Для калибровки спектрометра лучше всего использовать источник радикалов известной концентрации. Однако это часто осуществить невозможно и приходится пользоваться другими методами. Для калибровки можно выбрать настолько простую систему, что концентрацию радикалов возможно будет рассчитать по разности. В качестве примера можно привести двухатомную молекулу и ее диссоциированные атомы. Если общее давление и чувствительность спектрометра для исходной молекулы известны, то парциальное давление атома можно найти по разности между общим давлением и парциальным давлением данной молекулы, измеренным с помощью спектрометра. По этим данным и реакции спектрометра на радикальные соединения можно рассчитать его чувствительность. Точность метода мала, если концентрация радикалов низкая или давление измерено неудовлетворительно. После осуществления такой калибровки спектрометр можно использовать для изучения более сложных систем.

Калориметрические методы

Калориметрия является классическим методом определения концентрации атомов. Если известны тепло и вероятность рекомбинации, а также масса вводимой в калориметр пробы, то концентрацию радикалов можно вычислить по величине подъема температуры в приборе. Обычный калориметр состоит из проволоки, согнутой в наиболее удобную для опыта форму (часто это — кольцо) и помещенной в изучаемый газ. Число молей атомов, ударяющихся о единицу площади поверхности проволоки в единицу времени, определяется простым выражением из кинетической теории газов:

$$N_a \bar{C}/4,$$

где N_a — концентрация атомов, кмоль/м^3 ;

$\bar{C} = (8RT/\pi M_a)^{1/2}$ — значение скорости при тепловом движении атомов.

Долю рекомбинирующих атомов, обозначаемую γ , обычно предполагают равной единице. Температуру проволоки, погруженной в содержащий атомы газ, можно определить по изменению ее сопротивления, а величину N_a — по величине тепла атомной рекомбинации. Проволоку сначала (при отсутствии атомов) нагревают электрическим током до некоторой температуры, а затем находят уменьшение силы нагревающего тока при поддержании одной и той же температуры в присутствии атомов. Величина этой разности связана с концентрацией атомов. Это предельно уменьшает ошибки вследствие потерь тепла в результате теплопроводности и излучения. Для атомов азота и водорода обычно используют

проволоку из платины или вольфрама, в то время как для атомов кислорода лучше всего применять серебряную проволоку.

Калориметрия имеет ряд преимуществ: умеренная стоимость оборудования, метод может быть абсолютным, и можно получить хорошую пространственную разрешающую способность, используя термопары или другие зонды. Однако имеются и достаточно серьезные недостатки. 1. Вследствие высокой температуры почти невозможно измерить небольшой прирост температуры. 2. Метод не селективен, так как любые присутствующие радикалы и возбужденные соединения при их ударах о твердую поверхность выделяют тепло. Имеется ряд покрытий, которые претендуют

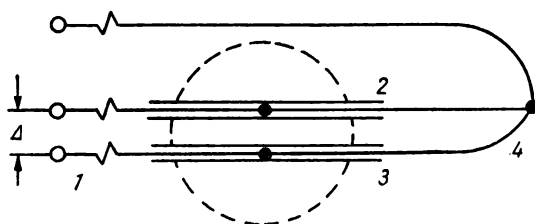


Рис. IX-2. Схема каталитического зонда для определения атомных концентраций в сверхзвуковом потоке [13] (круг — поперечное сечение измеряемого потока):

1 — хромель; 2 — некаталитический электрод; 3 — каталитический электрод; 4 — алюмель

на селективную рекомбинацию, но в сложных системах это вызывает серьезные сомнения [9]. 3. Эффективность поверхности, как каталитической, так и некаталитической, не столь удовлетворительна, как иногда считают. Так, Вуд и Вайс установили [10], что платина, которая как это предполагали, дает рекомбинацию атомов водорода при каждом соударении, в действительности может иметь эффективность только 10%. Между тем Гривс и Ланнет нашли [11], что кремний, который считают относительно не каталитичным, обладает высокотемпературным коэффициентом рекомбинации. Поверхности также склонны к невоспроизводимости [4]. Расчет эффективной области отбора для каталитического зонда затруднен, так как эта область может быть или диффузионно ограниченной, или реакционно ограниченной.

Несмотря на имеющиеся трудности, калориметрический метод с использованием двойной термопары был применен для изучения концентрации атомов кислорода в зоне рекомбинации углеводородного пламени [12]. Этот метод недавно был распространен Рознером [13] на изучение сверхзвуковых потоков, при этом он использовал кремниевые зонды, один из которых покрыт платиной (рис. IX-2). Зондовую калориметрию широко используют для

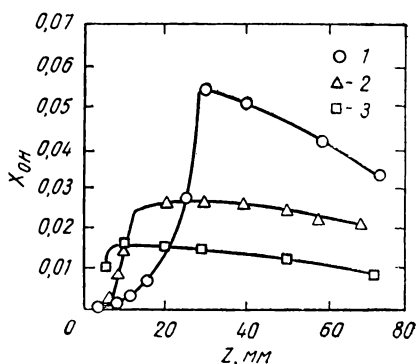
изучения тех систем, в которых химические процессы сравнительно просты (двухатомные газы) и протекают при комнатной температуре.

Абсорбционная спектроскопия

Это идеальный метод исследования радикалов в пламенах, поскольку система не возмущается. Единственные соединения, которые изучены при помощи этого метода, — радикалы ОН [14, 15], хотя можно доказать также возможность изучения этим методом атомов Н и О [16]. Делались попытки определения сложных радикалов в пламени с использованием инфракрасной спектроскопии [17]. Применяя многоходовую оптику для увеличения эффективной длины луча, можно определить количество бензола

Рис. IX-3. ОН-профили некоторых стехиометрических пламен ($\text{CH}_4\text{—O}_2$), определенные методом адсорбционной спектроскопии:

1 — $p = 0,4 \text{ кг/м}^2$ (3 мм рт. ст.); 2 — $p = 1,07 \text{ кг/м}^2$ (8 мм рт. ст.); 3 — $p = 2,67 \text{ кг/м}^2$ (20 мм рт. ст.)



в богатом ацетиленовом пламени [18], но пространственная разрешающая способность этого метода недостаточна для измерения распределений концентраций.

Наиболее успешное исследование выполнено Боунном, Греворм и Вагнером [14], которые для увеличения области измерения использовали плоское пламя. Их аппаратура показана на рис. VII-4, а. Лучи от высокоинтенсивного источника света (ксеноновой дуги) фокусировали на пламени для получения максимальной интенсивности света, а для достижения желаемой пространственной разрешающей способности использовали длиннофокусную оптику. Для обеспечения высокой чувствительности необходимо использовать спектрометр с высокой разрешающей способностью, разлагающий индивидуальные вращательные линии. Хотя индивидуальные вращательные линии и ярко выражены, но интегральная интенсивность полос обычно низкая. На этой аппаратуре было проведено достаточно точное (2%) определение концентрации ОН при пространственной разрешающей способности, превышающей 0,1 см (рис. IX-3).

Одной из наиболее сложных задач при проведении спектроскопических исследований является определение абсолютных кон-

центраций, поскольку коэффициенты поглощения известны только для атомов, большинства двухатомных молекул и только для нескольких многоатомных соединений. При отсутствии этих сведений измерительную систему необходимо калибровать. Это обычно связано с трудностями, поскольку весьма сложно получить эталонные значения концентраций радикалов в пределах того температурного интервала, в котором будет проводиться исследование, так как поглощение света многоатомными соединениями может быть сложной функцией температуры. Так же трудно найти подходящие линии поглощения в сравнительно легко получаемой спектральной области, которые не будут затемняться линиями других соединений. Таким образом, этот подход связан со значительными осложнениями, возникающими при исследованиях пламени.

Фотометрия пламени

Установление связи концентрации компонентов в пламени с его излучением весьма затруднительно, поскольку интенсивность радиации зависит не только от концентрации и температуры, но также от вида возбуждения. Для некоторых спектров излучения пламени ряд вопросов решен в работах Сагдена и его коллег [19—22]. Использованный ими метод (рис. IX-4) заключается в добавлении в пламя очень малых количеств щелочного металла или его соединений. В условиях пламени металл приходит в состояние равновесия с радикалами Н и ОН, так что концентрация свободного металла уменьшается. Это проявляется в ослаблении наблюдаемого излучения относительно предполагаемого с учетом введенного количества металла и температуры пламени. Величину этого ослабления можно рассчитать по измеряемой температуре, константе равновесия соли металла и наблюдаемой светимости.

Гидраты и гидроксилы также излучают, и в принципе их концентрацию можно определить, измерив степень излучения (или поглощения) их спектральных полос. В недавно опубликованных работах содержалось указание на необходимость осмотрительности при использовании этой методики, поскольку излучение CuOH и MnOH , которое раньше считали равновесным [20], как полагают сейчас, обусловлено хемилюминисценцией [21].

Определенные хемилюминисцентные излучения (табл. IX-1) отождествляли с рекомбинацией атомов Н и радикалов ОН при использовании металла как третьего тела. Этот процесс изучен, но его не применяют широко для определения концентраций радикалов, поскольку реакции рекомбинации трудно разделить.

Некоторые части сплошного фона излучения, обнаруженного во многих пламенах, отождествляли с особыми атомномолекулярными реакциями. Интенсивность этого излучения пропорциональна концентрациям атома и реагирующей молекулы. Таким примером является реакция атомов кислорода с CO и NO [24—26]

и реакция атомов водорода с NO [27, 26]. Изучено излучение СН и C_2 и сделана попытка идентификации рассмотренных процессов [29], но общего мнения в отношении трактовки полученных данных не имеется.

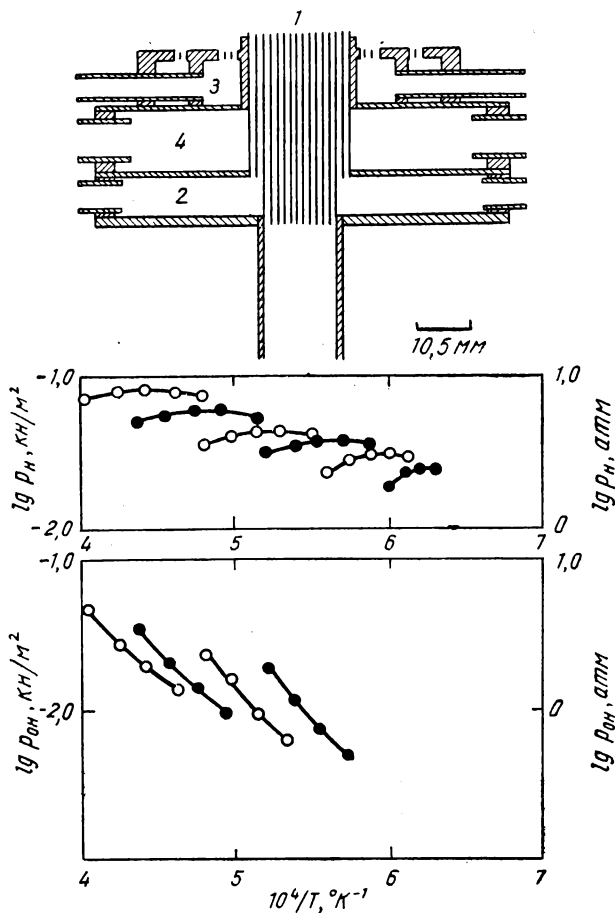


Рис. IX-4. Атомные концентрации, измеренные при использовании в пламенах резонансного излучения [19]:

a — схема горелки; *б* — Н и ОН-концентрации в различных пламенах (H_2-O_2); *1* — измеряемое пламя; *2* — ламинарный экранирующий поток; *3* — внешний экран; *4* — водяное охлаждение

С помощью этого метода изучен ряд соединений и равновесий реакций, некоторые из которых приведены в табл. IX-1. Метод фотометрии пламени может быть применен в тех случаях, когда равновесие устанавливается более быстро по сравнению с исследуемым процессом. В пламенах, в которых область рекомбинации

Т а б л и ц а IX-1

Концентрации радикалов, найденные путем фотометрирования пламени

Радикал	Преобладающее равновесие	Длина волны нм (Å)	Опре- ляемые соеди- нения	Литература
H * ¹	$\text{LiOH} \rightleftharpoons \text{Li} + \text{H}_2\text{O}$	670,8 (6708)	Li	[19, 20]
H * ²	$\text{Na} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}$	589,0; 589,6 (5890, 5896)	Na	[19, 20]
H * ³	$\text{Cu} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CuH} + \text{M}^*$	428,8 (4288)	CuH	[21]
H * ⁴	$\text{H} + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}^*$	Красный сплошной	HNO*	[27, 28]
O * ⁴	$\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^*$	450—520 (4500—5200), зеленый сплошной	NO ₂ *	[26]
O * ⁶	$\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2^*$	330—390 (3200—3900), голубой сплошной	CO ₂ *	[24, 25]
* ⁶	$\text{CuOH} + \text{M}^* \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{OH} + \text{M}$	530—555 (5300—5550)	CuOH	[21, 22]
ОН (?)	$\text{MnOH} + \text{M}^* \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{OH} + \text{M}$	615—625 (6150—6250)	MnOH	
ОН * ⁷	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{M}^* + \text{H}$	Сплошной 450 (4500)	Na	[22, 23]
H, ОН * ⁸	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{M}^* + \text{H}_2\text{O}$	Различные резонансные линии	Na, Ti, Ag, Pb, Fe	[22, 23, 30, 31]

*¹ Измерено уменьшение излучения по сравнению с равновесным значением. Определяют сравнением с излучением натрия в той же точке. Дефект излучения связывают с падением концентрации Li вследствие образования LiOH. Концентрацию атомов водорода получают из выражения

$$\text{H} = \frac{K_T(\text{H}_2\text{O})(\text{Li})}{(\text{LiOH})} \approx \frac{K_T(\text{H}_2\text{O}) J(\text{Li})}{\delta J(\text{Li})},$$

где K_T — константа равновесия реакции;

$J(\text{Li})$ — наблюдаемая интенсивность излучения соединений в исходном виде;

$\delta J(\text{Li})$ — уменьшение излучения соединений в исходном виде и вводимая концентрация металла.

*² Измерено падение излучения при добавлении небольших количеств Cl₂. Это уменьшение связано с падением концентрации Na в результате образования NaCl. Концентрацию атомов водорода получают из уравнения

$$\text{H} = \frac{K_T(\text{HCl})(\text{Na})}{(\text{NaCl})} \approx \frac{K_T(\text{HCl}) J(\text{Na})}{\delta J(\text{Na})}.$$

*³ Излучение CuH измерено на основной полосе. Ее интенсивность с небольшой температурной поправкой пропорциональна концентрации атомов водорода. Абсолютную концентрацию находят расчетным путем, используя известную концентрацию атомов водорода в равновесной зоне пламени.

*⁴ Интенсивность красного (зеленого) излучения пропорциональна концентрации продуктов [H], [O] и [NO]. Так как [NO] воспроизводится и ее концентрация остается примерно постоянной, то интенсивность излучения приблизительно пропорциональна [H], [O].

*⁵ Интенсивность излучения пропорциональна концентрации продуктов [O] и [CO].

*⁶ Измеренная интенсивность излучения пропорциональна концентрации CuOH, которая в свою очередь пропорциональна концентрации радикалов OH. Эта интерпретация вызывает сейчас значительные сомнения [22].

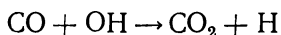
*⁷ Наблюдаемое непрерывное излучение обусловлено атомами Na, концентрация которых связана с концентрацией OH. Абсолютная концентрация получается калибровкой излучения при использовании известных концентраций в равновесных пламенных газах.

*⁸ Хемилюминисценция этих металлов связана с процессом рекомбинации на третьем теле. Данные слишком сложны для использования при определении радикальной концентрации.

радикалов следует за основной реакционной зоной, эти требования удовлетворяются. Для этой области выполнены обширные исследования.

Использование прослеживаемых реакций

Концентрации радикалов можно рассчитать из значений скоростей реакций устойчивых соединений при условии, что элементарная реакция и кинетические константы известны, что можно определить соответствующие концентрации устойчивых соединений и скорость реакции и что обратная реакция несущественна. Методика противоположна той, которую используют при расчете кинетических констант по измеренной скорости. Рассмотрим пример [31]: реакцию CO в пламени. Кинетическая константа скорости основной реакции



хорошо известна. Поскольку концентрации CO и CO₂ можно измерить, используют концентрацию CO, скорость образования CO₂ и K_{CO} для вычисления концентрации OH, применяя следующее соотношение:

$$K_{\text{CO}} = kN_{\text{CO}}N_{\text{OH}}. \quad (\text{IX-1})$$

Скорость образования CO₂ принимают чаще, чем скорость убывания CO, во избежание сложности, обусловленной одновременным образованием и убыванием CO. Этот порядок определения весьма удобен, так как с OH реагируют и другие соединения, а константы для таких реакций можно получить путем сравнения со скоростью образования CO.

Во многих случаях такой удобной реакции в распоряжении нет. Однако часто можно добавить оставляющие след соединения, вступающие в заведомо известную реакцию с отдельным радикалом, и получить концентрацию радикалов по измерениям концентрации и скорости реакции для этого соединения так же, как это описано для случая CO—OH. Ряд таких реакций использовали Фенимор и Джонс [32] для изучения радикалов в пламени. Например, дейтерий и тяжелая вода являются удобными добавками при исследовании концентрации H, в этом случае расчет ведут по скорости образования HD (табл. IX-2). Те же самые соединения можно использовать для определения концентрации OH по степени образования HDO. Однако такого рода реакция также быстро протекает на стеклянных и металлических стенках, поэтому трудно получить достоверные концентрации.

Для измерения концентрации водородных и кислородных атомов в пламенах также используют закись азота. В случае атомов водорода [реакция (3) в табл. IX-2] их концентрацию определяют по скорости образования азота, в то время как изменение

Концентрации радикалов по прослеживаемым реакциям

Радикалы	Добавляемые соединения	Реакция	Экспериментально определяемые устойчивые соединения	Литература
H	D ₂	$H + D_2 \rightarrow HD + H$ (1)	HD	[34]
H	D ₂ O	$H + D_2O \rightarrow HD + OD$ (2)	HD	[35]
H	N ₂ O	$H + N_2O \rightarrow OH + N_2$ (3)	N ₂	[33]
H		$H + O_2 \rightarrow OH + O$ (4)	O ₂	[32, 38]
O	N ₂ O	$O + N_2O \rightarrow 2NO$ (5)	NO	[33, 36]
OH		$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$ (6)	CO ₂	[32]
OH	D ₂ O	$OH + D_2O \rightarrow HDO + OD$ (7)	HDO *	
OH	D ₂	$OH + D_2 \rightarrow HDO + D$ (8)	HDO *	
CH ₃		$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$ ** (9)	C ₂ H	[37]
CH ₃	NO	$CH_3 + NO \rightarrow HCN + H_2O$ (10)	HCN	[37]

* Затруднительно вследствие протекания реакции на стенках в обычных стеклянных и металлических системах.

** Может быть в равновесии в обогащенных топливом пламенах.

концентрации атомов кислорода можно проследить по скорости образования окиси азота [реакция (5) в табл. IX-2]. При использовании такой методики должны быть приняты некоторые меры предосторожности, поскольку возможно протекание и других реакций. Следовательно, должно быть установлено, что в изучаемом пламени предполагаемые реакции являются доминирующими, а обратными реакциями можно пренебречь. В отдельных случаях, когда можно предположить равновесие реакций, концентрацию радикалов рассчитывают по концентрации стабильных соединений и по известной константе равновесия.

Отбор зондом с выделением радикалов

Концентрацию радикалов можно также определить методом, в котором сочетается отбор микрозондом с химическим выделением радикалов [33]. Этот метод объединяется с выше описанными исследованиями в том отношении, что в нем используются конкурирующие реакции для получения концентраций радикалов. Отличие метода состоит в том, что конкурирующие соединения или выделитель добавляют в избытке к газам после отбора, а не в само пламя. Такая изоляция изучаемой реакции от пламени имеет некоторые преимущества, так как позволяет избежать осложнений, связанных с влиянием добавляемых соединений на химические процессы, протекающие в пламени.

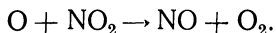
Основным допущением в этом методе является то, что концентрация радикалов и других соединений «замораживается» в результате быстрого адиабатного расширения, происходящего в зонде. Явление отбора микрозондом аналогично течению газов в двигателе сверхзвуковой ракеты и в реактивных соплах, которые достаточно детально изучены [34]. Общий вывод (гл. VIII) заключается в том, что для многих газов отобранная проба замораживается в основном при входе в зонд, причем низкое давление и маленькие сопла, используемые при исследовании структуры пламени, способствуют быстрому замораживанию.

Применение метода с выделением радикалов для получения количественных данных требует, чтобы смешение и реакция выделяющих соединений протекали значительно быстрее любых поверхностных или газофазовых реакций, в результате которых изменяется концентрация радикалов, и чтобы реакция выделения радикалов имела количественное описание. Если эти условия выполняются, то начальную концентрацию радикалов можно получить из однозначного соответствия с устойчивыми продуктами реакции.

Преимуществами этого метода являются: возможность достигнуть высокой пространственной разрешающей способности и измерить абсолютные концентрации, отсутствие возмущений пламени при добавлении трассирующих соединений. Кроме того, получаемая информация о путях рекомбинации радикалов в зонде позволяет сделать поправки о влиянии радикалов на измерение концентраций устойчивых соединений.

Конструкция экспериментальных устройств (рис. IX-5) меняется в зависимости от вещества, используемого в качестве выделителя, но обычно это кварцевый микрозонд, который охлаждают водой для уменьшения скорости рекомбинации на стенках. Это необходимо, поскольку установлена сильная зависимость скорости поверхностной рекомбинации атомов водорода и кислорода от температуры [11]. Для введения выделителя обычно используют кварцевую или тефлоновую трубочку. Таким образом, конструкция зонда иная только для зоны смешения и реакции, в остальном она полностью соответствует системе, используемой для изучения устойчивых соединений (глава VIII).

Примером выделительного процесса является определение концентрации кислородных атомов при помощи реакции [33, 35]



Это очень быстро протекающая и хорошо изученная реакция [8]. Установлено, что в присутствии небольшого избытка NO_2 концентрация устойчивого NO идентична начальной концентрации атомов кислорода.

Методику можно также использовать для изучения атомов водорода по реакции водорода с соединениями хлора с образова-

нием HCl. В этом случае можно применить диффузионный насос с хлорированным маслом, используя его как для создания разрежения, так и для ввода выделительного агента [33]. Метилловые радикалы исследовали по их реакции с йодом с образованием метилйодида, приемлемы также другие реакции (табл. IX-3).

Т а б л и ц а IX-3

Реакции, пригодные для отборов с выделением радикалов

Радикал	Выделительная реакция	Устойчивый продукт	Литература
H *	$H + C_n Cl_{2n+2} \rightarrow HCl + C_n Cl_{2n+1}$	HCl	[39, 41]
H **	$H + I_2 \rightarrow HI + I$	HI	—
O *	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	NO	[8, 39, 41]
N *	$N + C_2 H_4 \rightarrow HCN + \text{продукт}$	HCN	[42]
Br **	$NOCl + Br \rightarrow NO + BrCl$	NO	[43]
CH ₃ *	$CH_3 + I_2 \rightarrow CH_3 I + I$	CH ₃ I	[39, 41]
CH ₃ **	$CH_3 + NO \rightarrow HCN + H_2O$	HCN	[37]

* Использовали в зондовых исследованиях с выделением радикалов.

** Потенциальная реакция выделения радикалов в зонде.

Электрон-спиновая резонансная спектроскопия

Так как нестабильные атомы и радикалы имеют неспаренные электроны, то они являются парамагнетиками, и можно показать, что при помещении их в магнитное поле поглощение (при микроволновых частотах) будет обусловлено переходами между зеемановскими уровнями.

Многие радикалы, такие как H, O, N, OH, атомы галогенов и др., определяют таким образом в газовой фазе. Выпускаемые промышленностью спектрометры обладают достаточной чувствительностью и вполне пригодны для таких целей. Эта методика является многообещающей для различного рода кинетических экспериментов, включая и изучение пламен. При калибровке по газам с устойчивыми парамагнитными свойствами, например O₂, метод можно использовать для измерения абсолютных концентраций [38].

При использовании электронно-спинового резонанса (ЭСР) горение пламени организуют внутри резонансной камеры спектрометра [39]. При таком эксперименте возникают, однако, серьезные проблемы в отношении интерпретации данных, обусловленные чрезмерными температурными градиентами. Нет также никакой возможности для точечного измерения концентрации по фронту пламени. При различном подходе к этой проблеме авторы демонстрировали потенциальную возможность сочетания зондовых отборов с ЭСР-спектроскопией для измерения профилей абсо-

лутной атомной концентрации в пламенах [40]. При использовании аппаратуры, показанной на рис. IX-6, а, отбираемые из зоны пламени газовые пробы подавали через определяющую камеру ЭСР. Важной особенностью этого эксперимента являлась способность камеры и связанного с ней магнита перемещаться вдоль трубки отбора. Таким способом можно измерить распад

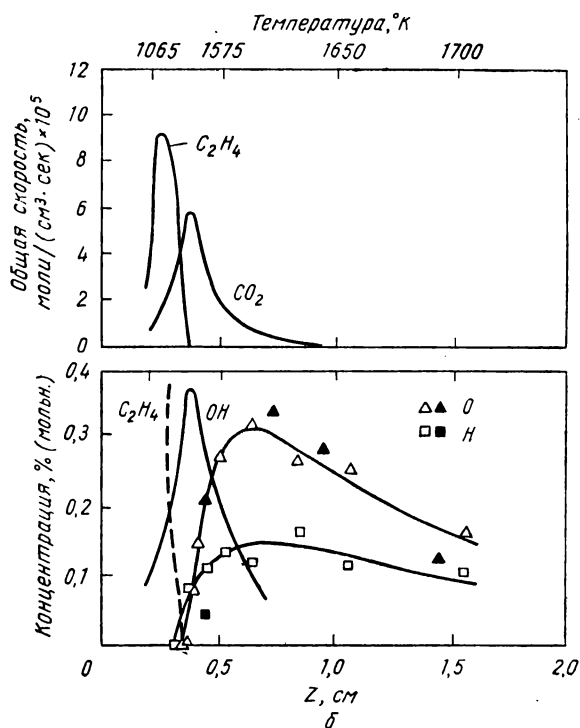
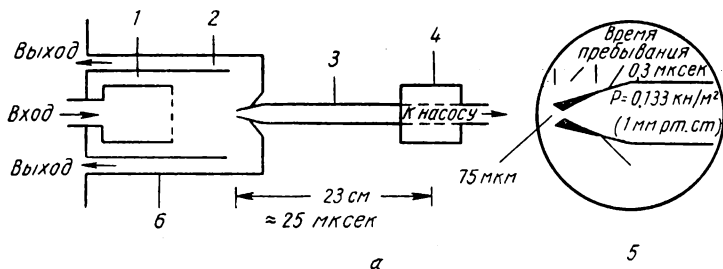


Рис. IX-6. Электронно-спиновая резонансная спектроскопия для исследований пламен [46]:

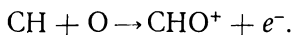
а — плоскопламенная горелка и отборный зонд; б — экспериментальные профили атомов водорода и кислорода, измеренные методом ЭСР в $C_2H_4-O_2$ -пламени при давлении 10,13 кН/м², или 0,1 ат: 1 — подвижная горелка с решеткой (внутренний диаметр 4,5 см); 2 — слюда; 3 — кварц, внешний диаметр 1 см; 4 — подвижный магнит и камера ЭСР; 5 — детали зонда; 6 — кварцевый кожух

атомов вдоль трубки (примерно на 30—50%) и ввести поправку на нулевое разложение в начале зонда. Потери в самой головке зонда незначительны для времени пребывания, указанного на рис. IX-6, а.

Некоторые данные о профилях концентраций Н и О, измеренных в $C_2H_4-O_2$ пламени при давлении $10,1 \text{ кн/м}^2$ ($0,1 \text{ ат}$) при помощи этой методики, приведены на рис. IX-6, б. Пламя было сильно разбавлено кислородом, который служил калибровочным газом, так что отношения H/O_2 и O/O_2 были получены легко. Представляется вероятным, что при дальнейшей работе и эту методику удастся значительно усовершенствовать. Тем не менее вполне удовлетворительные результаты измерений концентрации атомов и радикалов в пламенах (рис. IX-6, б) свидетельствуют о возможности ЭСР метода.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗАРЯЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Существование заряженных частиц в пламени впервые обнаружил Вольта. Он установил, что тела, несущие электростатический заряд, могут разряжаться при соприкосновении с пламенем. Это качественное наблюдение с тех пор внимательно изучали, однако источник и роль ионов в пламени все еще являются предметом споров. Установлено, что ионы образуются в первичных реакционных зонах, вероятно, в результате межрадикальных реакций. Наблюдения показали, что ионы образуются в значительном избытке по сравнению с концентрацией, ожидаемой из соображений химического равновесия. Следовательно, они должны получаться в результате протекания некоторого неравновесного процесса, обычно называемого хеми-ионизацией. Последний термин может быть отнесен, например, к быстрым реакциям типа



Пламя в целом электрически нейтрально, и даже внутри реакционной зоны разделение зарядов в нем незначительное. Пламя можно считать разбавленной плазмой с максимальной мольной долей электронов $\sim 10^{-7}$. Отрицательные частицы — это электроны, в то время как положительные частицы обычно представляют собой сложные ионы. Этого можно ожидать, поскольку энергетические уровни некоторых молекул достаточно устойчивые, чтобы присоединять электроны (т. е. показывают положительное сродство к электрону). Потеря электрона, как мы знаем, приводит к резкому уменьшению стабильности молекулы, если только электрон не является связанным. Экспериментальное определение концентрации ионов — очень трудная проблема, хотя тот факт, что они заряжены, означает возможность определения их при очень малых концентрациях.

Электропроводность пламени

Если в изотермическую область, следующую за реакционной зоной пламени, поместить два металлических электрода и дать на них напряжение, то в этой цепи возникнет ток. Закон Ома в этом случае обычно не соблюдается, но вольт-амперную характеристику можно представить уравнением

$$E = \left(\frac{aA}{d} \right) i + (aB) i^2, \quad (IX-2)$$

где a — площадь электродов;
 d — расстояние между электродами;

A — константа, называемая удельным сопротивлением пламенных газов (обычно около 10^{-6} ом/сек);

B — константа, характеризующая электроды.

В типичном случае, когда катод не эмитирует большого числа электронов, $B = 10^{14}$ ом/(см²·а).

Линейный (по току) член этого уравнения показывает падение потенциала в объеме газа и аналогичен выражению закона Ома для обычных проводников. Положительные заряды переносятся ионами, масса которых порядка 10^{-27} кг, в то время как отрицательные заряды переносятся электронами, масса которых в 2000 раз меньше. Кроме того, сечение соударения электронов много меньше, что выражается в разности длин свободного пробега двух переносчиков зарядов. Это означает, что скорость, приобретаемая электронами между

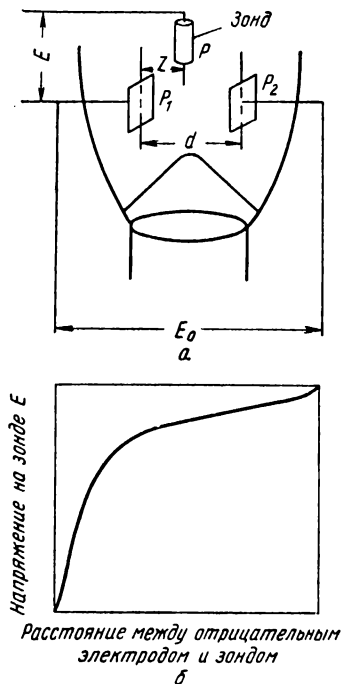


Рис. IX-7. Электропроводность пламени:

a — электроды P_1 , P_2 в пламени с зондом P для измерения падения напряжения между электродами;
 b — падение напряжения между проводящими электродами в пламени как функция расстояния от отрицательного электрода

двумя соударениями, в 100 раз больше скорости ионов. Так как удельная ионная проводимость пропорциональна скорости ионов, можно видеть, что электроны переносят большую часть тока, тогда как ионы переносят менее 1%.

Квадратичный член выражает падение потенциала вблизи электродов; в основном оно происходит у отрицательного электрода (рис. IX-7, б). Причина этой асимметрии заключается в большом различии массы двух носителей зарядов в газообразных системах. Если на отрицательном электроде электроны не обра-

зуются, то проводимость в этой области должна обеспечиваться преимущественно положительными ионами. Поскольку они мало подвижны, в этой зоне возникает большое падение потенциала. Падение потенциала вблизи положительного электрода обусловлено в основном образованием положительного пространственного заряда, который является результатом исчезновения электронов в этой области и низкой подвижности положительных ионов.

Если ограничиться рассмотрением омической части падения потенциала, которая является характеристикой газовой фазы, то можно вычислить концентрацию заряженных соединений при условии известной подвижности ионов (см. ниже). Подвижность ионов определяют как среднюю скорость иона в электрическом поле с потенциалом 1 в/м. Скорость большинства положительных ионов в пламенах составляет несколько сантиметров в секунду, в то время как скорость электронов — 2500 см/сек. Используя линейный член уравнения (IX-2), можно определить силу тока, переносимого этими двумя носителями:

$$\frac{i}{a} = neG(k_+ + k_-) \approx neGk_-, \quad (\text{IX-3})$$

где G — градиент напряжения, в/м;
 k_+ и k_- — подвижности положительного иона и электрона ($k_- \gg k_+$);
 e — заряд электрона;
 n — концентрация положительных или отрицательных носителей (для единично заряженных ионов они равны, так как пламя в целом электронейтрально).

Для типичного случая

$$i/aG = 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ и } n = 2,5 \times 10^9 \text{ ионов в } 1 \text{ см}^3.$$

Это дает в зоне горения газов мольную долю около 10^{-10} . В реакционной зоне обнаружена более высокая концентрация.

Подвижность ионов в пламенах

При том же самом градиенте поля подвижность ионов в газе ниже, чем в вакууме, поскольку в газе меньше длина свободного пробега и ионы в основном непрерывно обмениваются приобретенной под действием электрического поля энергией с другими газовыми молекулами при соударениях, что не способствует увеличению скоростной поступательной энергии. Соотношение между скоростью иона в вакууме и в газе аналогично соотношению между молекулярной скоростью и соответствующей скоростью диффузии.

Для измерения подвижности ионов в пламенах разработано несколько методов. Самым простым из них является измерение предельного градиента, который позволяет ионам двигаться на-

встречу потоку. Для этих измерений наиболее удобен ион щелочного металла, поскольку его движение можно визуализировать резонансной линией излучения нейтрального металла, всегда находящегося в равновесии с ионом. Таким образом, если два электрода расположены поперек пламени в области постоянной скорости и температуры (рис. IX-8), а источник ионов щелочного металла (кристаллик соли) расположен ниже их, то подвижность

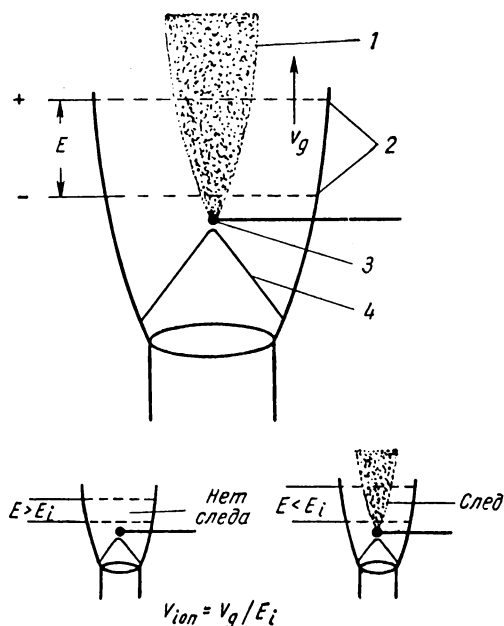


Рис. IX-8. Установка для измерения подвижности ионов в пламенах [47]:

1 — светящийся след; 2 — электроды; 3 — кристалл соли; 4 — бунзеновское пламя

иона будет равна скорости газа, разделенной на градиент потенциала, при котором прекращается распространение горения металла.

Родственным методом измерения является определение скорости движения газа, вызванного наложением электрического поля. Поскольку концентрация ионов мала, скорости также очень малы. Их обычно определяют, измерив результирующее застойное давление. Пренебрегая влиянием отрицательных носителей (поскольку в переносе количества движения он несуществен), можно видеть, что инициированное движение положительных ионов происходит в направлении отрицательного электрода. Давление, вызываемое даже при сильных полях (10^6 в/м), составляет

только десятые доли n/m^2 (несколько миллионных долей атмосферного). Величины этих давлений были измерены Вейнбергом [42], который оригинально использовал баланс давления (рис. IX-9) и рассчитал подвижность ионов.

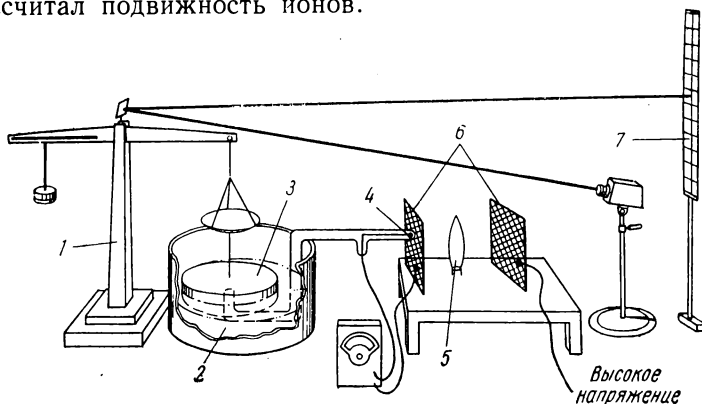


Рис. IX-9. Метод уравнивания давления для измерения застойных давлений, вызываемых электростатическим ускорением ионов в пламени [48]:

1 — весы; 2 — парафиновое масло; 3 — слюдяная чашечка; 4 — собирающий электрод; 5 — пламя; 6 — электроды; 7 — шкала

Эффект Холла

Изучение эффекта Холла в пламенах показывает, что основными носителями заряда являются свободные электроны. При этом измеряется индуцируемое напряжение под прямым углом к току, протекающему поперек магнитного поля. Это напряжение является функцией различия в подвижности положительных и отрицательных носителей. Модификация теории применительно к движущимся системам, подобным пламенам, была рассмотрена Вильсоном [41], давшим описание аппаратуры и некоторых измерений.

Сечения соударений

Так как пламена представляют собой разбавленные плазмы, большинство соударений ионов происходит с молекулами, а частота соударений имеет тот же порядок, что и для молекул. Сечение соударения можно найти, исходя из предположения, что диаметры ионов такие же, как и соответствующих молекул (см. табл. XI-5), а диаметр электрона много меньше диаметров других соударяющихся компонентов.

Однако для высокоионизированных систем это понятие диаметра лишено смысла, поскольку электростатические взаимодействия, важные для более частых ион-ионных и ион-электронных соударений, происходят на большом расстоянии.

Можно определить сечение электронно-молекулярного соударения в пламенах, измерив ширину полосы частотной характеристики циклотронного резонансного поглощения, что в ряде случаев и было сделано [43].

Для магнитных полей в десятки доли теслы (несколько килогауссов) значения этих поглощений соответствуют микроволновой области.

Масс-спектрометрия

Лучшим методом для идентификации ионов в пламенах является масс-спектроскопия, которая достаточно разработана, чтобы осуществить вполне надежное определение ионов. Для пламен низкого давления также возможно количественное изучение профилей ионной концентрации при достаточной разрешающей способности [44—46].

Для этой цели используют масс-спектрометр без электронной пушки (рис. IX-10), которая обычно служит для получения электронов. Вместо нее для отбора ионов используют диафрагму и фокусирующие электроды. Устройству отборного отверстия и отсасывающей системе должно быть уделено значительное внимание. Чтобы избежать влияния зондового пограничного слоя, обычно более охлажденного, чем отбираемый объем, желательно работать с непрерывным потоком. Внутри спектрометра необходимо поддерживать такие условия течения, при которых длина свободного пробега значительно больше размеров устройства с тем, чтобы избежать образования побочных ионов. В анализирующую камеру подают высокое фокусирующее напряжение и, если допустимы многократные соударения, то вторичные ионы могут быть легко получены.

Можно использовать спектрометры любых типов с магнитным отклонением, радиочастотные и др. Интересна конструкция радиочастотного спектрометра, который был использован при изучении ионов. Это достаточно маленький линейный ускоритель, который связан с омегатронными спектрометрами так же, как гигантские линейные ускорители связаны с циклотронами в ядерной физике. Принцип работы спектрометра этого типа заключается в том, что при данной частоте в фазе с ускоряющими электродами могут находиться ионы только с одной единственной массой. Для нормальных соотношений масса : заряд и расположения электродов ($\approx 10^{-2}$ м) эта частота составляет несколько десятков мегациклов. При использовании отборного зонда и обсуждавшегося выше ионного масс-спектрометра получены очень интересные профили концентраций отдельных ионов в пламенах. Этот вид исследований будет, без сомнения, играть важную роль при изучении кинетики ионных реакций в пламенах.

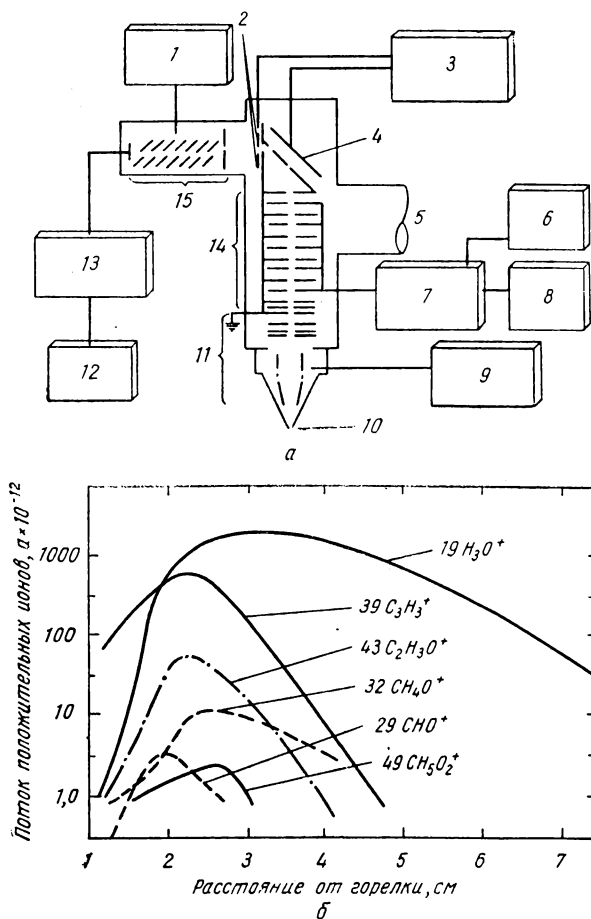


Рис. IX-10. Масс-спектрометрическое определение концентрации ионов [50]:

a — схема установки; *b* — ионные профили бедных пламен $C_2H_2-O_2$ ($p = 0,34$ кн/м, или 2,5 мм рт. ст.); 1 — питание умножителя; 2 — ускорение и фокусировка ионов; 3 — отклоняющее и ускоряющее напряжение; 4 — отклоняющий электрод; 5 — вакуумные насосы; 6 — частотомер; 7 — питание высокочастотного генератора; 8 — контроль развертки; 9 — напряжение для фокусировки ионов; 10 — входное отверстие; 11 — фокусировка и ускорение ионов; 12 — регистратор; 13 — электрометр; 14 — секция высокочастотного анализатора; 15 — ионноэлектронная умножительная трубка

Зонд Лэнгмюра

Зонд Лэнгмюра представляет собой одно из самых ранних устройств для получения количественных данных о концентрации ионов в пламенах. При помощи этой методики можно точно измерить концентрацию электронов или ионов и эффективную элект-

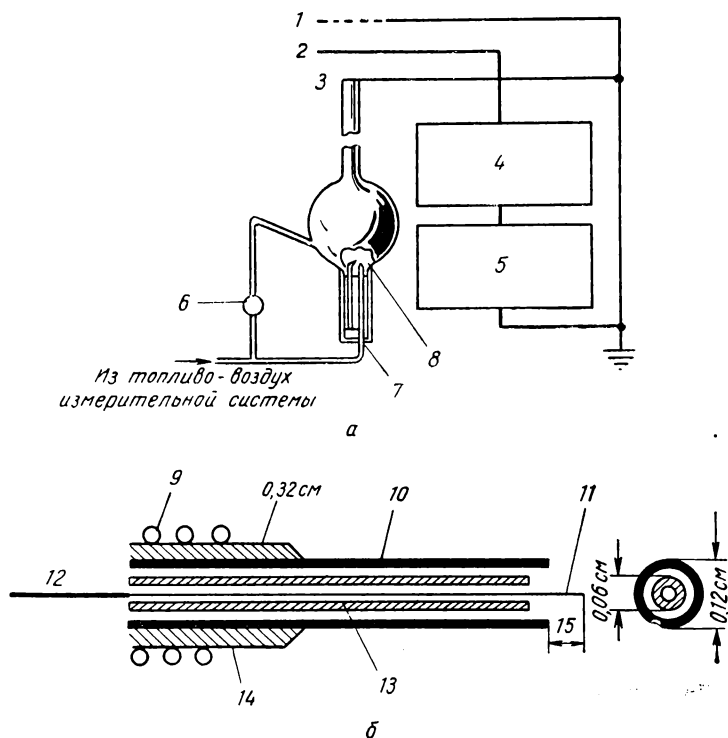
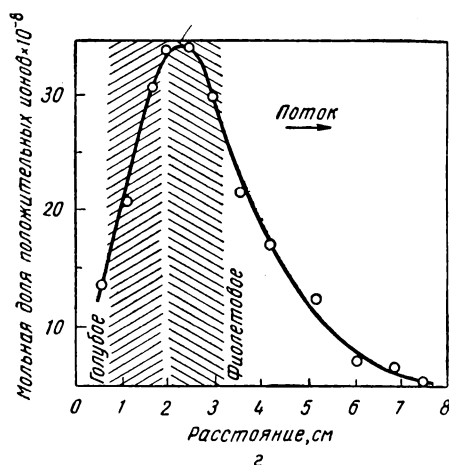
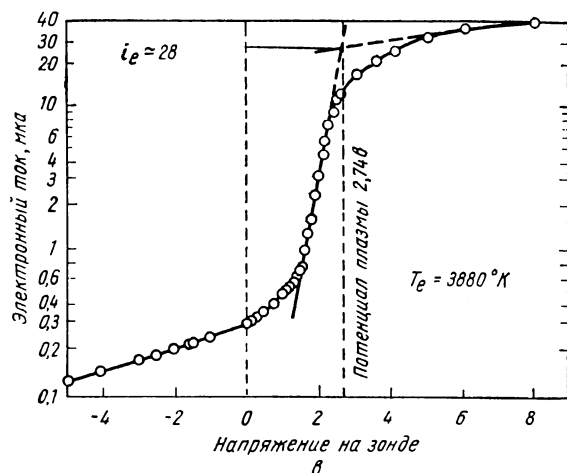


Рис. IX-11. Метод зонда Лэнгмюра для изучения концентрации ионов и электронов в пламенах [52, 53]:

а — установка; *б* — схема зонда Лэнгмюра; 1 — сетка, 20 меш; 2 — зонд; 3 — сетка горелки Мекера; 4 — записывающий микро-микроамперметр; 5 — регулятор напряжения; 6 — игольчатый клапан; 7 — раствор; 8 — распылитель; 9 — охлаждаемый медный виток; 10 — серебряный охлаждаемый кожух; 11 — тонкая проволока; 12 — электрическая цепь; 13 — тонкая кварцевая трубка; 14 — медная трубка для прочности; 15 — длина зонда; *б* — типичная кривая, полученная с помощью зонда Лэнгмюра в пламени; *г* — профиль концентрации положительных ионов в кислородо-ацетиленовом пламени

тронную температуру [46, 47]. Устройство состоит из электродов большой и малой площади (рис. IX-11). При данном напряжении сила тока ограничена количеством ионов (или электронов), поступающих на поверхность маленького электрода, и пропорциональна ее площади. Этот метод может быть уподоблен полярографическим исследованиям в электролитических растворах. Если маленький электрод положителен, то сила тока пропорциональна концен-

трации электронов. Если же маленький электрод отрицателен, сила тока пропорциональна концентрации положительных ионов. Отношение площадей маленького и большого электродов должно быть очень мало, если измеряемая концентрация электронов является лимитирующей для положительного электрода вследствие высокой подвижности электронов. При интерпретации полученных



данных сложность вызывают размеры электрода (от этого зависит градиент) и потенциал, возникающий вокруг электрода, погруженного в плазму. Этот метод имеет некоторые недостатки, поскольку в изучаемую систему вносится возмущение. Однако при достаточном внимании можно получить весьма полезные результаты с такой пространственной разрешающей способностью, которая не достижима при использовании других методов.

Поглощение радиоволн

Если поместить электрическое поле поперек всего пламени или какой-либо его части, то ионы и электроны ускоряются вдоль силовых линий поля в соответствии с их зарядами. Когда поле меняется по знаку, заряженные частицы начинают двигаться в противоположном направлении, так что в переменном поле частицы

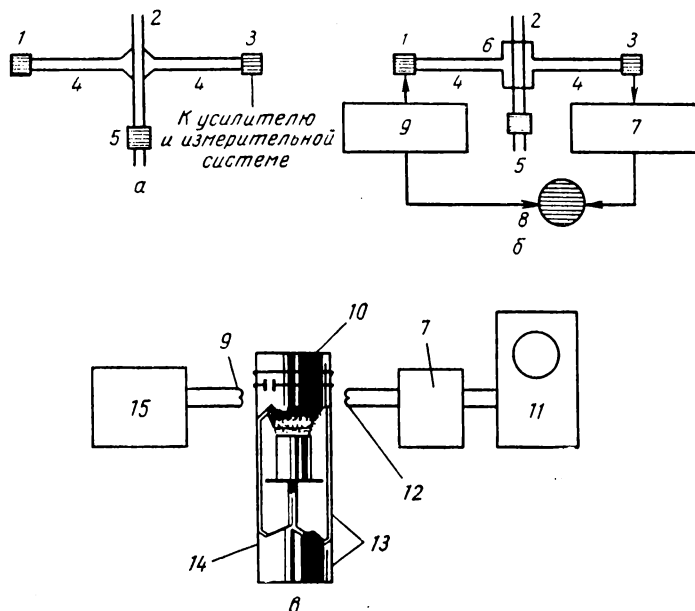


Рис. IX-12. Определение концентрации электронов в пламенах методом радио-частотного поглощения:

а — система с непосредственным затуханием для исследований в микроволновой области [55]; *б* — система с резонансной полостью для исследований в микроволновой области [55]; *в* — метод резонансного витка для исследования в высокочастотной области [54]; 1 — клистрон; 2 — продукты сгорания; 3 — кристалл; 4 — аттенюатор; 5 — горелка; 6 — кювета; 7 — усилитель; 8 — катодный осциллограф; 9 — пилообразный модулятор; 10 — виток связи; 11 — осциллоскоп; 12 — виток-детектор; 13 — подвижная горелка; 14 — стеклянный кожух горелки; 15 — генератор, мГц

будут колебаться между двумя электродами с амплитудой, пропорциональной приложенному напряжению и обратно пропорциональной частоте. Вследствие более высокой подвижности электронов амплитуда их реакции на приложенное поле будет больше. Таким образом, возникает различие в поведении электронов и ионов при наложении высокочастотного поля. При увеличении частоты амплитуда и ионов и электронов падает до тех пор, пока не достигнет точки, в которой ионы за время цикла проходят длину пути свободного пробега.

Единственным способом передачи энергии от поля к газу являются соударения ионов с другими молекулами. Таким образом, хотя ионы и колеблются в высокочастотном поле, они не могут диссипировать энергию и не влияют на сопротивление цепи. Для большинства ионов частота, при которой это происходит, составляет несколько десятков мегациклов. Это означает, что сопротивление, измеренное для пламен с наложенным на них полем, частота которого выше нескольких десятков мегациклов, является функцией только концентрации электронов в пламени. Тот факт, что пламена поглощают энергию при частотах, лежащих выше мегацикловой области, служит вполне удовлетворительным доказательством того, что основные отрицательно заряженные носители энергии — это электроны.

Наложение поля более высокой частоты (более короткие волны) позволяет выполнить локальные измерения концентрации электронов с более высокой пространственной разрешающей способностью, чем это возможно для ионов. Соответствующие частоты для электронов лежат в инфракрасной области.

При изучении пламени использовали две экспериментальные методики. По одной из них [48] применяли 30-Мц область с резонансной петлей для вычисления концентрации электронов (рис. IX-12, в). В киломегацикловой области длина волны составляет несколько сантиметров и вместо резонансных петель применяют резонансные камеры или волноводы [32]. Метод, основанный на применении камеры, аналогичен описанному резонансно-петлевому методу, причем роль петли играет эта камера. Волноводный метод несколько отличается: микроволны трактуют как оптический луч и измеряют ослабление микроволнового луча при прохождении его через пламя.

Если измеренное ослабление β ($\partial\delta/\text{см}$), то проводимость пламени равна

$$\sigma = \frac{\beta c}{17,4\pi}, \quad (\text{IX-4})$$

где σ — проводимость (ом^{-1});

c — скорость света.

Проводимость можно связать с концентрацией электронов

$$n = \frac{\sigma m}{e^2} = \frac{\omega^2 + \omega_e^2}{\omega_e^2}, \quad (\text{IX-5})$$

где e — заряд электрона;

m — масса электрона;

ω — угловая частота приложенного микроволнового поля;

ω_e — угловая частота соударения электронов с газовыми молекулами.

Фотографический метод

Фотографический метод также использовали [50] для определения пространственного распределения ионов в пламенах. Он базируется на том факте, что при обычных давлениях высокие скорости ионов могут быть вызваны полями, напряженность которых значительно ниже напряжения электрического пробоя. Эти скорости превышают скорость потока, и в однородном нормальном поле ион будет сталкиваться с электродом, находящейся в положении, которое только слегка отличается от первоначального. Используя матричные электроды в соединении с фотографической пластинкой или пленкой, можно определить распределение плотности заряда в пламени. Применяя матрицу, преследуют двойную цель: усилить защиту фотографической пластинки от воздействия света пламени и увеличить чувствительность, сконцентрировав ток в одной точке. Получаемая в итоге картина имеет вид полутонового отпечатка. Использование сверхчувствительных пленок позволяет значительно улучшить результаты опытов. В типичных экспериментах с пламенем «время экспозиции» составляет порядка 15 мин.

Измерение скорости появления зарядов в пламени

После того как становятся известными профили электронов и индивидуальных ионов, можно определить общие скорости образования различных ионных соединений аналогично тому, как определяли скорости образования устойчивых соединений. Расчетные уравнения подобны выражениям (V-17), (V-22) и (V-30), в которых обычные коэффициенты диффузии заменяют двумя различными коэффициентами. Это необходимо, поскольку диффузия электронов происходит значительно быстрее по сравнению с диффузией положительных ионов, которые связаны большими электростатическими силами.

Степень образования зарядов можно измерить в целом, поместив пламя простой хорошо изученной формы в насыщенное электрическое поле, которое удаляет ионы по мере их образования. Этот метод успешно применяли при изучении плоских диффузионных пламен [42], хотя возникли некоторые сложности, связанные с получающейся в результате формой пламени и с возмущающими воздействиями возникающего ионного ветра.

Следующее ограничение для некоторых пламен связано с образованием столь большого количества ионов, что вторичная ионизация происходит прежде, чем достигается уровень насыщения. Аппаратура для таких исследований состоит из соответствующей горелки, установленных около нее электродов и приборов для измерения силы тока и напряжения. Эта методика может

быть весьма ценной применительно к простым системам, когда возможна количественная интерпретация получаемых экспериментальных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frost A. A., Pearson R. G. Kinetics and Mechanism. John Wiley and Sons, Inc., N.-Y., 1953.
2. Campbell E. S. a. oth. Seventh Symposium (International) on Combustion. Butterworth and Co. Ltd, L, 1959, p. 332.
3. Fraizier G. a. oth. AICHE J., 1963, v. 9, p. 689.
4. Eltenton G. C. J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 403.
5. Robertson A. Mass Spectrometry, John Wiley and Sons, Inc., N.-Y., 1954.
6. Foner S., Hudson R. J. Chem. Phys., 1954, v. 21, p. 1317.
7. Homann K. H. u. and. Z. Physik Chem. (Frankfurt), neue Folge, 1963, Bd. 37, S. 299.
8. Porter G. Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, N.-Y., 1961, p. 1.
9. Dousmanis G. C. a. oth. Phys. Rev., 1951, v. 100, p. 1735.
10. Wood B. J., Wise H. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1976.
11. Greaves J. C., Linnett J. W. Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, p. 355.
12. Smeeton-Leah A., Carpenter N. Fourth Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1953, p. 274.
13. Rosner D. E. ARS J., 1962, v. 32, p. 1065.
14. Bonne U. a. oth. Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 1960, B. 26, S. 93.
15. Kaskan W. E. Combust. Flame, 1958, v. 2, p. 229.
16. Wagner H. Gg., Bonne U. Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 1961, v. 33, p. 152.
17. Cole D. J., Minkoff M. J. Combust. Flame, 1957, v. 1, p. 241.
18. Sjökes G. N., Gaydon A. G. Nature, 1957, v. 180, p. 114.
19. Bulewicz E. M. a. oth. Proc. Roy. Soc., 1954, A 227, p. 312, 1956, A 235, p. 89.
20. Bulewicz E. M., Sugden T. M. Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, p. 1475.
21. Reid R. W., Sugden T. M. Discussions Faraday Soc., 1962, v. 33, p. 213.
22. James C. G., Sugden T. M. Proc. Roy. Soc., 1958, A248, p. 238.
23. Gaydon A. G., Broida H. P. Trans. Faraday Soc., 1958, v. 49, p. 1190.
24. Clyne M. A. A., Thrush B. A. Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 117.
25. James C. G., Sugden T. M. Nature, 1955, v. 175, p. 252.
26. Clyne M. A. A., Thrush B. A. Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, p. 1305.
27. Clyne M. A. A., Thrush B. A. Proc. Roy. Soc., 1962, A 269, p. 404.
28. Child E. T., Wohl K. Seventh Symposium (International) on Combustion, Butterworth and Co, Ltd, L, 1959, p. 215.
29. Padley P. J., Sugden T. M. Proc. Roy. Soc., 1959, A248, p. 248.
30. Padley P. J., Sugden T. M. Seventh Symposium (International) on Combustion, Butterworth and Co., Ltd, L, 1959, p. 235.
31. Westenberg A. A., Fristrom R. M. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 591.
32. Fenimore C. P., Jones G. W., J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 178, 693, 1678; 1959, v. 63, p. 1834, 1961, 65, 993, 1532.
33. Fristrom R. M. Science, 1963, v. 140, p. 297.
34. Westenberg A. A., Favin S. Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press, Inc., N.-Y., 1962, p. 785.

35. Fristrom R. M. Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 560.
36. Fontijn A. a. oth. Chemical Scavenger Probe Determinations of Atom and Excited Molecule Concentrations in Nonequilibrium Supersonic Streams of Active Nitrogen, TP-40, Aerochem. Research Laboratories, Inc., Princeton, N.-Y., (August, 1962).
37. Ogryzlo E. A. Can. J. Chem., 1961, v. 39, p. 2556.
38. Westenberg A. A. de Haas N. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3087.
39. Азатьян В. В. и др. Кинетика и катализ, 1961, т. 2, с. 295.
40. Westenberg A. A., Fristrom R. M. Tenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, Pa, 1965.
41. Wilson H. A. Rev. Mod. Phys., 1931, v. 3, p. 156.
42. Weinberg F. Eighth Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1962, p. 207.
43. Bulewicz E. M., Padley P. J. Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 638.
44. Knewstubb P., Sugden T. M. Seventh Symposium (International) on Combustion, Butterworth and Co, Ltd, L, 1959, p. 247.
45. Deckers J., van Tiggelen A. Seventh Symposium (International) on Combustion, Butterworth and Co, Ltd, L, 1959, p. 254.
46. Calcote H. Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press Inc, N.-Y., 1963, p. 622.
47. Calcote H., King J. R. Fifth Symposium (International) on Combustion, Reinholds Publishing Corporation, N.-Y., 1955, p. 423.
48. Williams H. Seventh Symposium (International) on Combustion. Butterworth and Co. Ltd, L, 1957, p. 269.
49. Sugden T. M. Fifth Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corporation, N.-Y., 1955, p. 406.
50. Ward P. J., Weinberg F. J. Eighth Symposium (International) on Combustion, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1962, p. 217.

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ФОТОГРАФИРОВАНИЕ ПЛАМЕН

Поскольку характеристики значительно меняются по толщине фронта пламени, необходимо связать каждое локальное измерение с определенным положением. Так как толщина большинства изучаемых пламен несколько сантиметров, для проведения количественных измерений необходима весьма высокая точность линейных измерений. Это важно также и потому, что количественная интерпретация данных о структуре пламени требует использования пространственных производных. Химико-кинетические расчеты, например, требуют значения как первой, так и второй производных состава, а определение скорости тепловыделения может быть выполнено, если известны первая и вторая производные температуры. Следовательно, прецизионный метод для нахождения относительных положений зонда в ряде точек пламени действительно является насущной необходимостью.

Термин «зонд» используют в этом случае в общем смысле, включающем не только устройства, служащие для отбора проб при измерении состава, но и термопары, световые лучи и др. Кроме того, необходимо оценить абсолютную взаимосвязь между результатами измерений, полученными при помощи различных зондов. Точность, необходимая для определения положения вводимого зонда, зависит от толщины исследуемой области пламени и требуемой разрешающей способности. Желательно изучать фронт пламени возможно большей толщины. Управлять толщиной фронта пламени можно, меняя давление и скорость потока.

Требования разрешающей способности зависят не только от толщины измеряемой области, но также от числа требуемых независимых определений.

Эта проблема особенно существенна при изучении пламени, поскольку реакционная зона занимает только часть области, внутри которой меняются состав и температура (см. рис. XII-3). Так как для каждого положения зонда требуется найти значение второй производной, то глубина отбора данным зондом должна быть меньше толщины реакционной области (см. приложение к этой главе).

1. ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Большинство зондов, используемых для изучения структуры пламени, снабжено механическими приводами различного типа для удобства перемещения. Если таким приводом служит калиброванный микрометрический винт, то перемещение зонда можно измерить. В таких системах возникают некоторые проблемы, связанные с установкой привода зонда по оси пламени, механическим гистерезисом, а также с ошибками, обусловленными термическим расширением. Если уделить достаточное внимание на то, чтобы свести к минимуму эти ошибки, то сравнительно легко проделать измерения с точностью порядка 2 *мкм*.

Идеальный зонд должен быть жестким и легко центрируемым, иметь пренебрежимо малый гистерезис приводной системы, обладать устройствами, позволяющими управлять зондом в камерах, находящихся в вакууме или под давлением, и иметь линейную шкалу, которую можно легко и точно прочесть.

Системы такого типа легко спроектировать, но по экономическим причинам представляется разумным, насколько это возможно, использовать стандартные части. Существуют различные приводы. Наиболее грубым является токарный фрезодержатель, который обеспечивает линейное перемещение на 0,05 *м* с воспроизводимостью около 0,025 *мм*. Недостаток этого прибора — неуклюжесть и отсутствие измерительной шкалы. Вместо нее можно использовать циферблатный микрометр.

Другим видом привода являются микрометры с пределами перемещения от 6,35 до 25,4 *мм*. Существует два уровня точности: до 0,025 *мм* с шагом $5 \cdot 10^{-3}$ *мм* и до 0,0025 *мм* с шагом $5 \cdot 10^{-4}$ *мм*.

Использование микрометров в качестве приводов зонда неудобно по двум причинам: шпиндель микрометра меньше многих обычно используемых зондов, при перемещении шпиндель вращается.

Метод катетометра

Часто, чтобы измерить положение зонда относительно горелки или светящейся области пламени, желательно за ним наблюдать. Для этого лучше всего использовать катетометр. Точность обычного лабораторного инструмента составляет 0,25 *мм*, но существуют приборы с различной оптикой, точность измерения которыми достигает нескольких микрон при расстоянии до 0,3 *м*.

В исследованиях пламен основными источниками ошибок являются не линейные измерения сами по себе, а отклонения и ошибки при определении места измеряемого объекта. Очевидную ошибку представляет собой несовпадение осей катетометра и пламени, эта ошибка — функция синуса угла, образуемого осями. При помощи уровня систему можно легко установить вертикально (или горизонтально) и уменьшить ошибку до одной тысячной.

Поскольку оптическое плечо рычага в катетометрических системах достаточно велико, может возникнуть вибрация. Степень колебания можно определить по движению изображения, наблюдаемого в телескоп. Обычно колебание достаточно легко можно уменьшить до приемлемого уровня. При некоторых обстоятельствах необходимо использовать свободную от вибрации платформу.

Оптические aberrации телескопа обычно ошибки не вносят, поскольку телескоп используют как нуль-прибор и всегда устанавливают по центру сетки.

Более серьезные ошибки обусловлены наличием окон и градиентов плотности в пламени. Хорошие окна обычно получаются при тщательном подборе стеклянных пластинок, а искажения, вызванные градиентами плотности в пламени (хотя и не всегда), несущественны. Эти искажения обсуждаются ниже.

2. ФОТОГРАФИРОВАНИЕ ПЛАМЕНИ

Часто бывает необходимо фотографировать пламя, чтобы выполнить измерения на полученном негативе или по отпечатку. При этом преследуют две цели: 1) определение формы пламени; 2) определение положения зонда в пламени. Требования, предъявляемые к этим измерениям, различны, поэтому и мы рассмотрим эти два пункта раздельно.

Для фотографической визуализации пламен используют прямое, шпирен и теневое фотографирование. Можно также использовать интерферометрию, но ее методика слишком сложна для широкого применения. Вопросы интерферометрии пламени обсуждались в гл. VII.

Пламена представляют собой особые объекты фотографирования, так как они характеризуются высокими температурами и резкими градиентами плотности. Наличие градиентов может послужить источником ошибок. Этих ошибок можно избежать или даже их использовать, если постичь природу градиентов.

В большинстве пламен можно выделить три более или менее определенные области: зону предварительного подогрева, которая обычно является несветящейся и обладает резким температурным градиентом; реакционную зону, обычно светящуюся, с температурным градиентом, еще достаточно резким, но меньшим, чем в зоне предварительного подогрева, и вторичную реакционную зону, в которой происходят рекомбинация радикалов и другие реакции. Последняя зона характеризуется высокой температурой, но величина градиента меньше, чем в предшествующих областях. Часто уровень светимости этой зоны более низкий. Под действием градиентов плотности в этих областях преломляется свет, что приводит к aberrации, рассматриваемой в следующем разделе. Оптические свойства пламен проанализированы в монографии Вейнберга [1].

Прямое фотографирование пламени

При прямом фотографировании пламени возникает ряд проблем. Получаемое изображение пламени зависит от качества пленки, ее чувствительности в инфракрасной или видимой областях, а также от экспозиции. Даже при применении совершенной с точки зрения цветопередачи оптики могут быть получены искаженные изображения, поскольку пламена не лежат в одной фо-

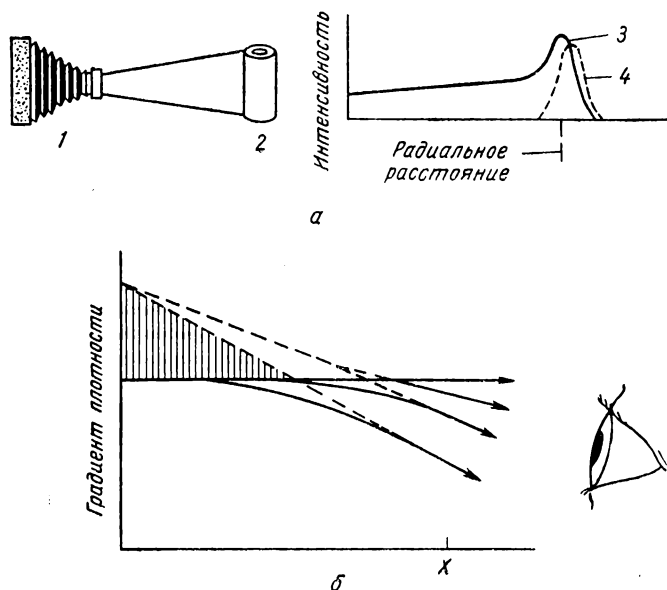


Рис. X-1. Аберрации при фотографировании пламен:

a — влияние нефокальности изображения (интенсивность контура в изображении светящегося цилиндра — функция расстояния от оси цилиндра [2]); *б* — дисторсия изображения светящейся зоны в результате градиентов плотности в пламени [1]; 1 — камера; 2 — светящийся цилиндр; 3 — наблюдаемое свечение; 4 — истинное свечение

кальной плоскости и форма пламени сама по себе может оказывать влияние (рис. X-1, *a*). Воздействие этих факторов можно свести к минимуму, если использовать светосильные объективы (т. е. с отверстиями большого диаметра) с большим увеличением. Конечным и основным фактором, ограничивающим разрешающую способность при фотографировании пламени, является преломление света вследствие наличия градиентов плотности (рис. X-1). Под действием преломления несколько меняется угол излучаемого света, а так как пламя ограничено в размерах и преломление пропорционально длине пути луча, проходящего через область существования градиента, то точечный источник будет казаться линией, нормальной к градиенту плотности. Это означает, что любое изображение светового источника в пламени будет размытым.

Наихудшая с этой точки зрения область предшествует светящейся зоне. При атмосферном давлении возникающее вследствие этих искажений расширение сравнимо с наблюдаемой светящейся зоной. С ростом давления этот эффект уменьшается, причем в квадратичной степени. Светящиеся зоны не являются оптическими иллюзиями, но при давлении выше атмосферного к определению толщины светящейся зоны следует относиться с осторожностью. Помимо преломления, наблюдается также дисперсия света. Разделение зеленой и фиолетовой светящихся зон, происходящее в пламенах при атмосферном давлении, может быть отчасти обусловлено этим эффектом.

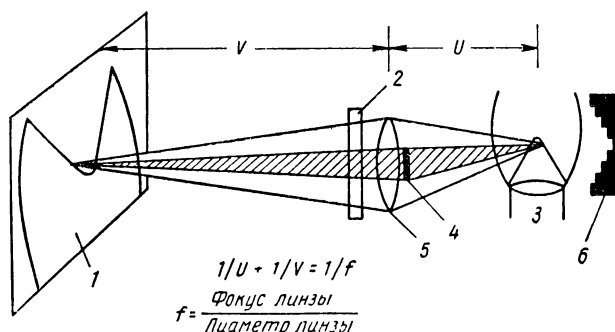


Рис. X-2. Оптическая схема системы прямого фотографирования пламен:

1 — пленка; 2 — фильтр; 3 — пламя; 4 — препятствие; 5 — линза; 6 — фон светового препятствия

При изучении геометрии фронта пламени большинством названных выше ограничений можно пренебречь. В связи с неизбежностью появления размытости изображения и аберрации для получения желаемой разрешающей способности достаточно простого объектива. Цветовая коррекция желательна, но не необходима, если применяют ортохроматическую пленку (чувствительную к синему) или синий фильтр. Ситуация меняется, если желательно измерить положение зонда или термпары, имеющих темный конец. Выполнение затворов для объективов с отверстием небольшого диаметра (50 мм) представляет собой большую трудность, хотя такие затворы уже имеются. Обычно наиболее удобно пользоваться фокально-плоскостным затвором. Пламя представляет собой устойчивую систему, поэтому быстрая экспозиция не обязательна. Следовательно, крышку объектива можно использовать в качестве затвора при времени экспозиции, превышающем 1 сек. Время экспозиции также можно регулировать, меняя пленки с различной чувствительностью или степень открытия центральных диафрагм объективов. Контрастность получаемого изображения имеет важное значение. В этом отношении наилучшие резуль-

таты дает мелкозернистая высококонтрастная пленка. Обычно чем мельче зерно, тем ниже чувствительность пленки, но для большей части исследований пламени это не существенно. Схема камеры, пригодной для фотографирования пламени, приведена на рис. X-2.

Фотографирование при освещении пламени — интерференция, шлирен- и теневая фотография

Другим популярным методом определения формы пламени является фотографирование при использовании внешнего освещения. Вследствие резких градиентов плотности в пламени лучи света, проходя через него, изгибаются и создают дифракционную картину. Этот эффект можно использовать для определения очертаний пламени, а при усовершенствовании — для измерения градиентов плотности и микроструктуры пламени (см. гл. VII). Полная расшифровка таких изображений требует привлечения геометрической (смещение световых лучей) и волновой оптики (явление интерференции). Существуют три разновидности таких изображений: 1) интерферограммы, когда изображение зависит от плотности; 2) шлирен-изображения, когда отклонение луча пропорционально градиенту плотности; 3) теневая фотография, когда смещение пропорционально второй производной плотности.

В интерферограммах один фронт когерентной волны проходит по контрольному пути, а другой — по исследуемому. Там, где световые траектории отличаются на половину длины волны, происходит деструктивная интерференция. В результате получается серия контуров, соединяющих области с одинаковой разностью фаз (и, следовательно, плотностью). Изменение плотности от одного контура к другому происходит при половине длины волны. Таким образом, по известным длине волны света и длине пути можно рассчитать изменение плотности. Интерферометрия слишком сложна для широкого использования при определении формы пламени, но с успехом может применяться для изучения полей температур в пламени (гл. VII).

Шлирен-изображение можно проанализировать, используя законы геометрической оптики. Свет испускается параллельным пучком для образования рабочего поля и затем фокусируется на небольшой непрозрачной диафрагме (см. рис. VI-12, а). Если в поле происходит изменение плотности, то луч преломляется вокруг диафрагмы и образуется дискретное изображение. Наиболее легко это явление объяснить при помощи модели, включающей точечный источник света и диафрагму, хотя применяли и многие другие схемы.

При точечном источнике положительное или отрицательное изменение плотности в любом направлении регистрируется как усиление света. Если берут линейный источник и проволочную

диафрагму, то положительные или отрицательные градиенты, нормальные к диафрагме, фиксируются как увеличение света. При линейном источнике и диафрагме с острыми краями положительные градиенты дают увеличение интенсивности изображения, в то время как отрицательные градиенты уменьшают ее. В большинстве случаев горения градиенты достаточно значительны и требуются только короткие длины пути луча (чувствительность системы пропорциональна длине оптического плеча). Поскольку необходимое поле обычно мало (диаметром менее 7,5 см), простые ахроматические объективы вполне приемлемы.

Принципиальными преимуществами зеркала являются большое поле и отсутствие хроматической аберрации. Система для шлирен-фотографии проста для установки и наладки и очень удобна в обращении.

Описаны многие шлирен-системы, которые использовали для специальных целей [1—6]. Примером может служить система Рончи [5], который применял однощелевой источник с многощелевой диафрагмой. В целом это обеспечивает шлирен-систему с переменной чувствительностью. Получаемое изображение аналогично интерферограмме, но в этом случае взаимосвязаны области не постоянной плотности, а постоянного градиента плотности. Другая полезная система — это фокусировка шлирен-изображения [6], которая имеет составной источник в сочетании с подбираемой составной диафрагмой. Эта система чувствительна только к градиентам в отдельной плоскости — свойство, которое может быть очень полезным при изучении пламени сложной формы.

Теневая картина проста с точки зрения ее получения и наиболее сложна для интерпретации [1] (см. гл. VI). Все, что требуется для эксперимента, — это источник параллельных лучей света или точечный источник, расположенный на определенном расстоянии от объекта, и светочувствительная поверхность [7]. Фотокамера не нужна, хотя большинство систем и включает в себя объективы и затворы для регулирования степени увеличения и сокращения требуемого оптического пути (рис. X-3).

Поскольку шлирен-изображение чувствительно к градиенту плотности, интенсивность изображения пропорциональна величине $1/T (dT/dz)$. Для фронта пламени это означает, что поверхность, отмечаемая шлирен-изображением, не соответствует максимальному градиенту температуры, как это указывается в литературе, а в действительности соответствует точке с намного меньшей температурой. Для плоского фронта пламени Вейнберг пока-

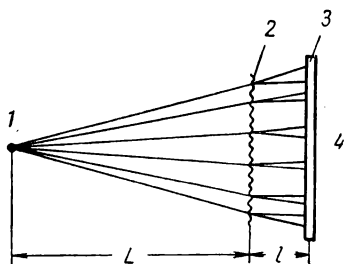


Рис. X-3. Теневая фотография [7] (см. также рис. VII-8):

1 — точечный источник диаметром d_S ; 2 — возмущение; 3 — пленка; 4 — круг наложения $d_c = d_S \frac{l}{L}$

зал [1], что изображение возникает при температуре, равной $3/2$ начальной. Для искривленных фронтов пламени изменение этой величины незначительно ($\sim 5\%$).

Теневое изображение сложно для расшифровки и зависит от первой и второй производных температуры: $(1/T^2) (dT/dz)^2 + 1/T (d^2T/dz^2)$. Представление о сложности задачи можно получить из рис. VII-8, б. Задачу можно упростить, если использовать параллельный луч света со щелью вместо поверхностного источника. Количественная интерпретация такой фотографии обсуждалась в гл. VII. Обычно разрешающая способность лимитируется размером источника, а получаемое увеличение зависит от соотношения расстояний между источником, объективом и пленкой. Основным достоинством этого метода является простота экспериментальной техники.

Все эти методы были в значительной степени развиты Вейнбергом и его сотрудниками применительно к изучению пламени и для других исследований и исчерпывающе рассмотрены в монографии [1].

Фотографические измерения в пламенах

Определение положения объекта с резким краем, такого как зонд или термopа, фотографическим путем требует прецизионной оптики. При выполнении этого условия точность может достигнуть нескольких микрон, хотя абсолютная точность измерений будет ограничена шлирен-искажением, обсуждавшимся выше. Как указывалось ранее, эта проблема несущественна для пламен при низком давлении, однако представляется целесообразным оценить ее значимость.

При проектировании системы для фотографического измерения сначала нужно решить вопрос о размере показываемого поля, а затем о требуемой разрешающей способности, максимально допустимом искажении яркости объекта и о необходимом времени экспозиции. Эти требования позволяют обосновать выбор объектива, затвора, степени увеличения, разрешающей способности, размера и чувствительности пленки.

Объектив нужно выбирать в соответствии с размером поля, которое должно быть охвачено. Если желательно получить увеличенное изображение, то лучше всего перевернуть объектив, так как объективы обычно конструируют для работы с большим полем и маленьким изображением. Таким образом, если диаметр поля составляет 25 мм, то пригоден объектив обычной камеры 35 мм. Если требуется изучать поле диаметром 100 мм, то желателен объектив камеры с пластинкой 9×12 см. Разрешающая способность объектива должна быть как можно лучше или, по крайней мере, больше минимального расстояния, которое должно быть измерено.

Максимально допустимое искажение определяет требуемое качество объектива. Светосила объектива (отношение фокусного

расстояния к диаметру отверстия) должна быть выбрана в зависимости от яркости изображения, времени экспозиции и чувствительности пленки. При данном качестве объектива (определенные разрешающая способность и искажения) объектив с большей светосилой весьма дорого стоит, а достигнуть наивысшей разрешающей способности объективов можно только для умеренных значений светосилы. Желательно получить изображение, достаточно яркое для визуального контроля. Необходимо помнить, что яркость изображения обратно пропорциональна квадрату расстояния.

Только лучшие объективы имеют разрешающую способность, превышающую 100 линий на миллиметр (т. е. разделяются две линии, проходящие на расстоянии 0,01 мм в плоскости изображения). Большинство объективов дает самые лучшие изображения при умеренных значениях диафрагмы (1 : 5—1 : 8). Искажение изображения, даваемое даже хорошими объективами, обычно превышает 1 % в периферийном поле центрального конуса (угол 15°). Разработаны специальные конструкции объективов для осциллоскопной фотографии. Они пригодны для фотографирования пламени и характеризуются высокой светосилой, хорошей разрешающей способностью и плоским полем. Эти конструкции превосходны, но высокое качество их работы достигается только при использовании в специальных условиях. Вносимые искажения могут быть также скорректированы калибровкой, но она слишком трудоемка, чтобы заслуживать внимания. Разрешающая способность камерных объективов, которые должны охватить широкое поле визирования, ниже разрешающей способности передвижного микроскопа оптического сравнивающего устройства. Поэтому высокая точность легче достигается при использовании этого устройства, чем какого-либо фотоустройства. Однако фотография обеспечивает непрерывную первичную регистрацию информации.

Существуют два затвора общеизвестного типа: затвор Компур, который устанавливает между линзами объектива или за ними, и фокально-плоскостный затвор, в шторке которого, проходящей перед пленкой, имеется щель. Затвор Компур экспонирует всю пленку одновременно. Для объективов средних размеров (диаметром больше 20 мм) предусмотрены затворы со скоростью до 1/1000 сек. Для больших объективов диаметром 50 мм скорость 1/50 сек является верхним пределом. Скорости съемки, указанные на таких затворах, представляют собой эффективное время экспозиции. Это время меньше времени действительного открытия; для коротких интервалов время открытия и закрытия затвора становится сравнимым. Диапазон выдержек фокально-плоскостных затворов равен 1/5—1/25 сек. Изменяя ширину щели в шторке, можно достигнуть очень малого времени экспозиции для объектива любых размеров. Однако явления, время протекания которых меньше времени срабатывания шторки, не будут экспонироваться

одновременно. Этот вид искажения неприемлем для некоторых исследований, но обычно не является проблемой. Сконструированы специальные скоростные затворы, такие как ячейки Керра и Фарадея, которые позволяют обеспечить время экспозиции в доли микросекунды [8, 9].

Помимо времени выдержки, большое значение имеет синхронизация, т. е. камеру нужно пустить в ход одновременно с началом какого-то события. Большинство камерных затворов снабжено специальными синхронизирующими контактами. В приборах данного типа можно обеспечить синхронизацию около 1 мсек.

Размер пленки подбирают под размер поля и степень увеличения, а ее разрешающая способность должна соответствовать требуемой пространственной точности в изображаемом поле. Чувствительность пленки определяют по яркости изображения и обеспечиваемому данным затвором времени экспозиции. Разрезанную пленку часто бывает более удобно применять, нежели ролик пленки, поскольку исследователя обычно интересует ограниченное число кадров.

Затруднения может вызвать усадка эмульсии пленки, которая различна в разных точках пленки. Тщательная обработка позволяет уменьшить эти искажения до величины менее 1%, что практически не влияет на разрешающую способность пленки. Если требуется предельно высокая точность, то для уменьшения усадки негатива можно использовать стеклянные пластинки.

Чем выше контрастность пленки, тем легче выполнить измерения на полученной фотографии. Следовательно, желательно использовать пленку с максимальной контрастностью и проявлять ее до высокой контрастности. Пленку с высокой разрешающей способностью можно получить промышленным путем, но светочувствительность пленки в этом случае ниже, поскольку разрешающая способность определяется размером зерна, причем требуется как минимум несколько десятков квантов света для активации фотографического зерна независимо от его размера.

Если желательно получить мгновенную информацию, то можно использовать пленку, время проявления которой составляет 10 сек (типа «Polaroid»). В стандартных камерах предусмотрены приставки для использования этой пленки.

При применении стальной линейки со шкалой и лупы можно выполнить измерения прямо на пленке (расстояние до 0,1 мм). Для более точных измерений используют оптическое сравнивающее устройство и микроскоп или проектор. Ошибки при такого рода измерениях зависят от разрешающей способности пленки и воспроизводимости. При очень хороших стеклянных негативах можно получить надежный отсчет с точностью (5—10) 10^{-3} мм. Чтобы удобно было читать пленки, желательно получить увеличенные отпечатки и измерять изображение масштабной линейкой. Однако в этом случае добавляются ошибки увеличивающего объек-

тива и снижаются контрастность и разрешающая способность. При должном внимании разрешающая способность может составлять 5—10 $\mu\text{м}$.

Подробное обсуждение проблем оптических конструкций и техники фотографирования выходит за пределы настоящего рассмотрения. Заинтересованный читатель может посмотреть специальные работы по фотографии [10], оптике [11] и фотомикроскопии [12].

3. АБСОЛЮТНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ПЛАМЕНИ В ПРОСТРАНСТВЕ

Помимо определения одного положения относительно другого, бывает необходимо установить абсолютную координатную систему для пламени с тем, чтобы связать и сопоставить измерения различных типов. Эта задача является двойной. Во-первых, нужно установить контрольную поверхность или точку во фронте пламени, которая будет служить началом координат в измерительной системе, и, во-вторых, установить соотношения между координатами вводимых зондов и координатами взятой точки начала отсчета и, таким образом, достичь согласования между профилями различных параметров. Первая проблема достаточно проста, вторая — нет.

Исходные точки для выбора начала координат

В идеальном случае начало координат должно быть легко наблюдаемо и четко связано в пространстве с фронтом пламени. Некоторые возможности для этого очевидны и уже использованы в исследованиях: светящаяся зона пламени, решетка или край горелки, фиксированная термопара во входящем газовом потоке.

Светящаяся зона — это область, края которой (или точка максимальной светимости) связаны четким соотношением со структурой фронта пламени и обеспечивают идеальную контрольную точку, если они определяются достаточно хорошо. К сожалению, светящиеся зоны обычно не соответствуют этому идеалу. Например, внутренний край светящейся области метан — кислородного пламени при давлении около 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$) можно определить с точностью около $0,1 \text{ мм}$, воспроизводимость же других структурных измерений составляет около $0,01$ — $0,02 \text{ мм}$. Толщина светящейся зоны (и, следовательно, резкость контрольной границы) характеризуется той же зависимостью от давления и скорости пламени, что и структура пламени в целом. Это говорит о том, что невозможно создать условия, по крайней мере, для углеводородных пламен, при которых толщина могла бы служить контрольной поверхностью для количественной оценки.

Если пламя остается фиксированным в пространстве, как это должно быть при полноценных измерениях его характеристик,

то срез сопла горелки может служить для выбора контрольной точки или поверхности для начала координат. Горелка обеспечивает вполне удовлетворительную контрольную поверхность в течение одного режима работы, но менее удовлетворительную при сопоставляемых режимах, поскольку условия истечения, давление, исходная температура, а также условия охлаждения горелки должны воспроизводиться с такой же точностью, с какой они поддерживались при осуществлении первого режима. Это возможно осуществить, но трудно, поскольку необходимо поддерживать также постоянную температуру окружающей среды, охлаждающей воды и степень чистоты материалов. В наиболее благоприятные дни при идентичной температуре комнаты и воды и использовании одних и тех же газовых баллонов можно достигнуть достаточной воспроизводимости (см. рис. VIII-8). Воспроизводимости можно добиться, если поместить горелку в термостатированный кожух и поддерживать температуру входящего газа и охлаждающей воды постоянными с точностью до десятых долей градуса. Обычно это не представляется необходимым, поскольку фиксированная термopapa обеспечивает вполне удовлетворительную контрольную точку, независимую от этих второстепенных переменных.

Наиболее удовлетворительный контроль точки начала координат обеспечивается при помощи маленькой (менее 0,025 мм) фиксированной термopapы. Поскольку термopapу помещают в низкотемпературную область, предшествующую реакционной зоне, ее можно выполнить из материалов, дающих высокую термoeлектродвижущую силу, таких как хромель—алюмель; тогда отпадает необходимость в покрытии кремнием. Всевозможные положения зондов можно рассматривать относительно фиксированной термopapы, показание температуры которой дает абсолютную контрольную точку для получаемых температурных профилей пламени.

В области начального подъема температуры (первые несколько сотен градусов) температурный градиент растет очень быстро, и небольшое перемещение пламени соответствует существенному изменению температуры. Например, в метан-кислородном пламени при давлении 10 кн/м^2 (0,1 ат) градиент равен $5 \times 10^5 \text{ град/м}$. Это означает, что перемещение 0,002 мм соответствует изменению температуры на 1 град. Такая термopapa, во-первых, обеспечивает положение контрольной точки в пламени и, во-вторых, служит очень чувствительным детектором движения или колебания пламени. Последнее особенно важно, поскольку точность измерений обусловлена пространственной стабильностью пламени. Используя известный температурный профиль, при помощи такого эталона можно вводить поправки на каждое изменение положения пламени. Эти изменения обычно не превышают 0,025 мм, что соответствует 5—10 град, и коррекция в несколько микрометров (микрон) вполне достаточна.

Согласование профилей характеристик пламени

Поскольку обработка и обобщение данных по структуре пламени зависят от соотношения между переменными и их производными, необходимо достигнуть соответствия между полученными профилями различных параметров. Это не простая проблема, так как эффективный отбор не соответствует строго физическому

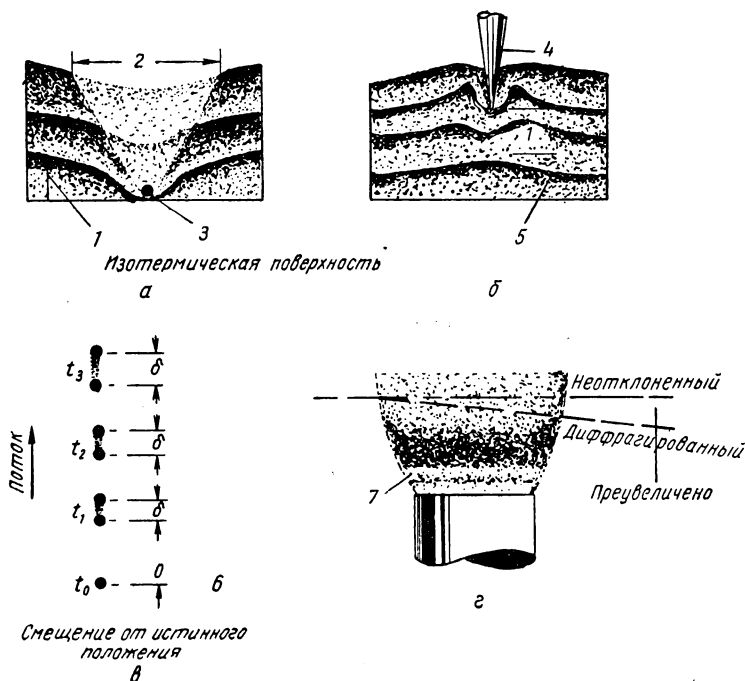


Рис. X-4. Смещение профилей различных переменных в результате взаимодействия зонда и пламени:

а — термпарная дисторсия изотермической поверхности; *б* — зондовая дисторсия поверхности постоянной концентрации; *в* — отставание частиц вследствие ускорения газа; *г* — отклонение оптического зонда вследствие дифракции; 1 — смещение; 2 — след; 3 — термпара; 4 — зонд; 5 — поверхность постоянной концентрации; 6 — истинное наблюдаемое положение; 7 — пламя

положению зонда (рис. X-4). Газотакторный зонд отсасывает пробу в области, соответствующей его нескольким диаметрам вверх по направлению движения потока, считая от точки физического положения зонда. Термпара же нарушает профиль скорости пламени локально, так что возникает тенденция измерять температуру вниз по потоку от кажущегося положения термпары. Частицы обычно отстают от потока газа. Таким образом, их положение относительно идеального случая сдвинуто вверх по направлению движения потока. Порядок этих смещений известен, но явление

слишком сложно для количественной оценки. Проблему ввода газоотборного зонда рассматривали в гл. VIII. Установлено, что точка, в которой отбирается проба, только на несколько диаметров зонда сдвинута в направлении против направления движения потока от наконечника зонда. След смещения, обусловленный термопарой, оценен в 4—5 диаметров спая термопары вниз по потоку [13]. Исследование следов за небольшими проволочками показывает (см. рис. X-4, б) [14], что эта оценка дает правильный порядок величины. Смещение скоростного профиля частицы, обусловленное инерционностью, оценивается примерно в 0,05 мм для частиц во фронте пропан-воздушного пламени толщиной 3 мм [15]. Оптические зонды показывают смещение, обусловленное шлирен-эффектами, хотя, как упоминалось ранее, они достаточно малы для пламен при низком давлении. Например, при давлении 10 кн/м² (0,1 ат) в метан-кислородном пламени диаметром 125 мм это смещение меньше 0,02 мм.

Такие оценки показывают, что величина смещения профилей различных параметров обычно составляет несколько десятых миллиметра, что часто вносит серьезную неопределенность. Существует несколько методов разрешения этого осложнения. Наиболее очевидный метод оценки смещения и корректировки позволяет установить профили в пределах одной-двух десятых миллиметра, но для многих других случаев этот метод недостаточно точен. Лучший метод — определение температурных профилей различными независимыми способами (например, термопарой, пневматическим зондом) и совмещение их (см. гл. VII). Все эти профили характеризуются различной точностью и разрешающей способностью, но методика позволяет проводить совмещение с точностью до 1—2% толщины пламени (см. приложение к этой главе).

Как будет рассмотрено в гл. XII, раздел 3, законы сохранения энергии или материи можно использовать как критерии для лучшего согласования различных профилей, т. е. выбор при сопоставлении нескольких опытных данных можно сделать по отклонению энергии или потока массы элемента (от постоянной). К сожалению, результаты этого утомительного расчета не слишком хорошо показывают смещение профилей. Наилучшим критерием для такой оценки служит вид профиля потока топлива.

Наиболее полно пламя можно описать величинами профилей абсолютного состава и кривой отношения площадей его сечений (см. гл. V). Следовательно, для симметричного пламени, отношение площадей которого рассчитывают, исходя из геометрических соображений, необходимо только измерить состав газовой фазы. При этом отпадает необходимость в центровке, поскольку она нужна только для определения соотношения между положением отбора и геометрическим положением. Для двухсимметричных пламен, осуществляемых в лабораторной практике, — сферического [16, 17] и цилиндрического [18] радиусы кривизны

больше толщины фронта пламени, так что ошибки, обусловленные смещением положения отбора, несущественны. Это — большое преимущество таких пламен.

4. СТАБИЛЬНОСТЬ, ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Воспроизводимость линейных измерений в пламенах в основном определяется устойчивостью пламени, поскольку воспроизводимость, обеспечиваемая применяемыми измерительными инструментами, достаточно хороша. Пространственная стабильность в свою

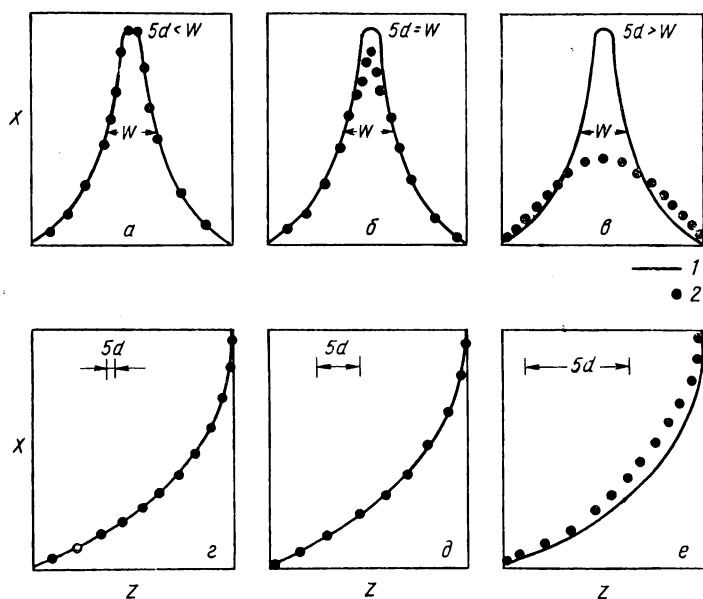


Рис. X-5. Ошибки измерения параметров, обусловленные конечной величиной диаметра зонда d :

$a-v$ — некоторая характеристика (Z) проходит через максимум; $г-е$ — характеристика монотонно возрастает; 1 — истинная кривая; 2 — экспериментальные точки

очередь определяется точностью регулирования расхода. Если расход и давление регулируются с точностью до 0,001 мм и окружающая температура — до 0,3 град, то пламя будет стабильным в пространстве с точностью до 0,001 толщины пламени. Как упоминалось выше, устойчивость лучше всего контролировать, помещая маленькую термопару в начальную область пламени, для которой характерны резкие температурные градиенты. Термопара позволяет определять дрейф и медленное колебание пламени с амплитудами до нескольких микрометров. Стабильность имеет очень большое значение для точности измерений.

Пространственная воспроизводимость и разрешающая способность — это разные понятия. Если зонд движется, то воспроизводимость измеряемого свойства будет меняться. Она обусловлена только точностью управления зондом. Разрешающая способность означает возможность измерить истинную вторую производную; это достижимо только на расстоянии, превышающем величину области отбора. Пространственная воспроизводимость всегда превосходит разрешающую способность примерно на один порядок. Это объясняется тем, что зондовая проба представляет собой среднее для области отбора значение. При движении зонда среднее значение параметра воспроизводимо, если длина пути меньше области отбора. Если вторая (пространственная) производная мала, то можно получить действительное значение измеряемой величины и ее первой производной. Если же вторая производная велика, то возникнут ошибки (рис. X-5). На рисунке пример дан для фиксированной термопары, диаметр которой может быть равным 0,025 мм, а истинная пространственная воспроизводимость потока составляет несколько микрометров. Разрешающая способность такой термопары, вероятно, будет не более 0,05—0,1 мм.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРИ НЕСКОЛЬКИХ НАПРАВЛЕНИЯХ

Описанные методы можно обобщить для тех случаев, когда измерения осуществляют не по одной координате. Фотография, например, позволяет выполнять измерения в двух направлениях. Для катетометрических измерений в двух направлениях можно использовать двухкоординатное сравнивающее устройство привода зонда. Трехмерные измерения в принципе можно выполнить, используя третью измерительную ось, направленную под прямым углом к двум другим измерительным осям. В этих условиях приобретает значение глубина резкости оптических систем и идентификация объектов в двух плоскостях измерения. В нашей работе мы не будем останавливаться на этих вопросах, поскольку рассматриваем только одномерные пламена.

П р и л о ж е н и е

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ФРОНТА ПЛАМЕНИ

Толщина является важным параметром для характеристики фронта пламени. Систему определения толщины выбирают произвольной. Большинство пламен характеризуется несколькими толщинами фронта в соответствии с последовательными стадиями реакции. В углеводородных пламенах можно различить три об-

ласти: 1) зону переноса или предварительного подогрева, в которой температура поднимается резко, но реакции не происходит; 2) область, в которой происходит первичная реакция (реакция окисления углеводорода); 3) область вторичной реакции (реакция окисления СО и рекомбинация радикалов). При низком давлении реакции рекомбинации радикалов идут медленно даже по сравнению с реакцией СО, и можно выделить четвертую область. При очень высоком давлении область рекомбинации радикалов совпадает с двумя другими.

Зона предварительного подогрева

Для количественного анализа наиболее удобно пользоваться толщиной зоны предварительного подогрева, поскольку ее зависимость от скорости пламени и давления можно точно предсказать. В большинстве пламен первичная реакционная зона намного меньше вторичной и третичной реакционных зон.

Для оценки толщины зоны предварительного подогрева в пламени примем, что пока температура не поднимается до величины T_i реакция не идет. Для одномерной системы при отсутствии тепловыделений уравнение энергии (V-37) можно записать

$$\frac{d}{dz} \left(\lambda \frac{dT}{dz} - \rho_0 v_0 \bar{c} T \right) = 0, \quad (\text{X-1})$$

где \bar{c} — средняя теплоемкость смеси.

Считая нулевой градиент при $T = T_0$ и интегрируя, получаем

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\rho_0 v_0 \bar{c}}{\lambda} (T - T_0). \quad (\text{X-2})$$

Считая \bar{c} и λ константами по всей зоне предварительного подогрева и помещая начало координат в точку, в которой $z = 0$ и $T = T_0$, проинтегрируем еще раз:

$$\frac{T - T_0}{T_i - T_0} = \exp \left(\frac{\rho_0 v_0 \bar{c}}{\lambda} \right) z, \quad (\text{X-3})$$

где $T = T_0$ при $z = -\infty$.

Выражая расстояние переменной z , можно записать

$$z = \frac{\lambda}{\rho_0 v_0 \bar{c}} \ln \frac{T - T_0}{T_i - T_0}. \quad (\text{X-4})$$

Это типичное экспоненциальное изменение температуры с расстоянием от некоего граничного значения T_i означает, что толщина, строго говоря, неопределима. Выбрав величину $T - T_0$ как произвольную долю подъема температуры $T_i - T_0$, можно определить толщину L . Так, если мы примем

$$\frac{T - T_0}{T_i - T_0} = 0,99,$$

то уравнение (X-4) имеет вид

$$L = \frac{\lambda}{\rho_0 v_0 c} \ln 0,99 = \frac{K}{\rho_0 v_0}. \quad (X-5)$$

Таким образом, получено приблизительное выражение, применяемое в гл. II и III для оценки толщины пламени. Использование

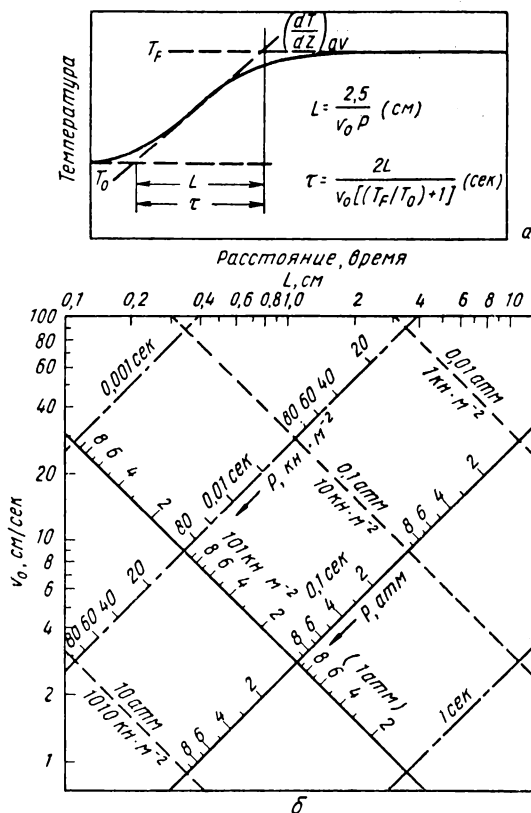


Рис. X-6. Толщина фронта пламени Z и время пребывания τ (а) и графические определения (б)

множителя 0,99 дает значения L , которые достаточно хорошо соответствуют экспериментальным измерениям расстояния между ширен-изображением и светящейся зоной [1] и геометрическому определению по рис. X-6, а. Подобный расчет можно выполнить, если использовать средние коэффициенты бинарной диффузии и уравнение диффузии массы. Результат должен быть таким же поскольку дифференциальные уравнения подобны по форме, а скорости распространения тепла и диффузии массы примерно равны

для большинства молекул, учитываемых при исследованиях пламен (обсуждение следствий этого положения дано в гл. XII).

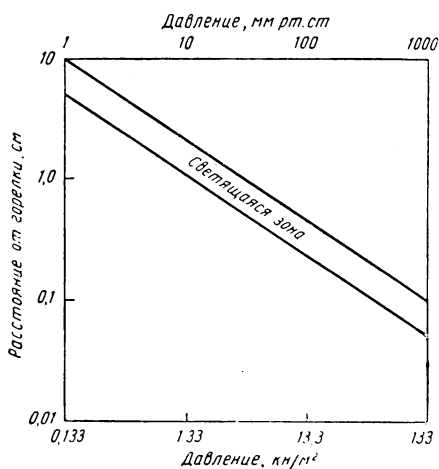
Приведенные на рис. X-6 значения являются номинальными для типичного углеводородо-воздушного или кислородного пламени.

Таким образом, толщина зоны предварительного подогрева меняется обратно пропорционально скорости пламени и начальной плотности и, следовательно, давлению. Она пропорциональна теплопроводности входящей смеси (а также среднему коэффициенту диффузии). Уравнение X-5 предполагает приближенный метод оценки «температуры воспламенения» в пламени по измерению расстояния между шпирен-изображением и внутренним краем светящейся зоны.

Первичная реакционная зона

В углеводородных пламенах первичная реакционная зона приблизительно совпадает со светящейся зоной [19]. Это довольно легко установить качественно. Свечение обусловлено в основном реакциями между радикалами с высокой энергией, а первичная

Рис. X-7. Толщина светящейся зоны и ее удаление от горелки в зависимости от давления для стехиометрического метана кислородного пламени с постоянной пропускной способностью $1 \text{ см}^3/(\text{сек} \cdot \text{см}^2)$ [20]



реакционная зона — это область высоких концентраций радикалов. Для данной реакции наблюдаемая толщина, пропорциональная времени реакции, должна меняться обратно пропорционально давлению и квадрату скорости пламени. В общем случае изменение толщин светящихся зон подчиняется этой закономерности (рис. X-7). При измерении толщины светящейся зоны необходимо иметь в виду, что возможны ошибки, обусловленные несфокусированными изображениями и шпирен-эффектами. Эти вопросы обсуждались в разделе 2 этой главы.

Вторичная реакционная зона

Толщину вторичной реакционной зоны в углеводородных пламенах можно оценить по толщине области слабой вторичной светимости, которая ассоциируется с окислением СО. Результаты этих измерений искажаются явлениями конвекции в бунзеновских пламенах и, вероятно, замеры лучше осуществлять на плоских пламенах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weinberg F. J. The Optics of Flames and Methods for the Study of Refractive Index Fields in Gases, Butterworth and Co, Ltd, L, 1963.
2. Hubner H. J., Klaukens H. Ann. Phys. (Leipzig), 1941, Bd. 39, S. 33.
3. Edmonson R. B. a. oth. Phot. Eng., 1952, v. 3, p. 135.
4. Schardin H. Ergeb. Exakt. Naturw., 1942, v. 20, p. 303.
5. Ronchi V. La. Provi de Sistemi Ottica, Bologna, 1925.
6. Kantrowitz A., Trimpi R. L., J. Roy. Aeron. Soc., 1950, v. 17, p. 311.
7. Prescott R. Phot. Eng., 1952, v. 3, p. 121.
8. Courtney-Pratt J. S. (ed.), Proc. 5th Intern. Congr., High Speed Phot., Society, of Motion Picture and Television Engineers, N.-Y., 1962. p. 95.
9. Jones G. A. High Speed Photography, John Wiley and Sons Inc., N.-Y., 1952.
10. Boucher P. W. Fundamentals of Photography, D van Nostrand Company, Inc., Princeton, N.-Y., 1947.
11. Amateur Telescope Making, v. 1, Munn and Co, Inc, N.-Y., 1945.
12. Lawson D. The Technique of Photomicrography, George Newnes, L, 1960.
13. Friedman R. Fourth Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1953, p. 259.
14. Walker R. E. The Johns Hopkins Univ. Appl. Phys., Labor. Rept, 1959.
15. Fristrom R. M. a. oth. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 106.
16. Fristrom R. M. Combust. Flame, 1958, v. 2, p. 102.
17. Lee S. Spherical Flames, Department of Chemical Engineering, The Johns Hopkins University, 1960.
18. Kleider C. L. The Use of a Porous Tube in Measuring Burning Velocities, Batelle Memorial Institute, Tech. Rept. 15035-2 (August, 1953).
19. Westenberg A. A., Fristrom R. M. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 591.
20. Bonne U. a. oth. Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 1960, v. 26, p. 93.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕНОСА

Характеристики переноса, требуемые для количественного изучения структуры ламинарного пламени, уже обсуждались в гл. III и V. Речь шла об обычной концентрационной диффузии (наиболее важной) и теплопроводности. Как указывалось ранее, термодиффузия имеет обычно второстепенное значение (исключение составляют легкие газы). Это вносит значительное усложнение в решение проблемы. Дополнительное обсуждение явления термодиффузии приводится в разделе 4 этой главы. Как будет видно из дальнейшего, влияние вязкости оценивается косвенным путем. В этой главе упор делается на экспериментальные измерения или расчеты коэффициентов диффузии и теплопроводности для использования при исследовании горения, в частности при исследовании ламинарных пламен. Для получения более подробных теоретических сведений читатель должен обращаться к соответствующим литературным источникам.

При рассмотрении структуры ламинарного пламени теплопроводность газов в пламени имеет такое же значение, что и скорости диффузии. С точки зрения информации распределение концентраций (и следовательно, коэффициентов молекулярной диффузии) имеет большое значение, так как данные по химической кинетике могут быть получены именно из этих характеристик, даже если не известны коэффициенты теплопроводности. Тем не менее, изучение энергии пламени представляет существенный интерес, а в связи с этим и изучение теплопередачи.

Реакционная зона в любом практически получаемом пламени содержит больше двух химических соединений, так что ее необходимо рассматривать как многокомпонентную смесь. Это означает, что скорость диффузии отдельных соединений зависит от коэффициентов многокомпонентной диффузии [см. уравнение (V-12)], каждый из которых в свою очередь зависит сложным образом от состава смеси и коэффициентов бинарной диффузии всех пар соединений в смеси [1]. Поэтому строгая постановка задачи при расчетах пламен становится непрактично сложной. Однако многие известные пламена, пригодные для изучения, содержат в большом избытке какой-то один компонент, т. е. разбавитель. Примерами могут служить пламена, для которых в качестве окис-

лителя используют воздух, или пламена, в которые вводят избыток кислорода. В таких случаях каждое соединение можно рассматривать как след в бинарной смеси с избыточным компонентом. Тогда скорость одномерной диффузии (если пренебречь термодиффузией) можно записать как

$$v_i = - \frac{D_{ij}}{X_i} \frac{dX_i}{dz}, \quad (\text{XI-1})$$

где D_{ij} — коэффициент бинарной диффузии соединения i в избыточный компонент j .

Если соединение i присутствует в виде следа в многокомпонентной смеси, то можно использовать следующее соотношение:

$$v_i = - \frac{1}{X_i \sum_{j \neq i} X_j / D_{ij}} \frac{dX_i}{dz}. \quad (\text{XI-2})$$

Это соотношение сводится к уравнению (XI-1), когда все другие соединения, кроме находящегося в виде следа, заменяются одним избыточным компонентом j . В любом случае определяемыми величинами являются коэффициенты бинарной диффузии. Для устойчивых соединений они обсуждаются в следующем разделе. Неустойчивые атомы и радикалы рассматриваются отдельно в разделе 3 этой главы.

В отношении теплопроводности мы вынуждены рассматривать многокомпонентные смеси, хотя, как и в предшествующем случае, если одно соединение присутствует в большом избытке, проблема сильно упрощается. Проводимость тепла через газ представляет собой гораздо более сложное явление по сравнению с диффузией массы, поскольку при диффузии учитывается только поступательное движение молекул, при передаче тепла имеют значение также и внутренние степени свободы. Для чистого газа одномерный поток тепловой энергии, обусловленный градиентом температуры, можно выразить уравнением Фурье:

$$q = - \lambda \frac{dT}{dz}, \quad (\text{XI-3})$$

где λ — коэффициент теплопроводности.

Для смеси с градиентами состава будут справедливы другие выражения, в которых учитывается процесс диффузии [см. уравнение (V-11)]. Строгие выражения для теплопроводности бинарной и многокомпонентной смесей моноатомных газов приводятся в работе [1]. Они слишком сложны для включения в данную книгу, и нет острой необходимости в их использовании. Различные приближенные методы рассматриваются ниже. Весьма существенно, что для анализа процессов теплопереноса в смеси необходимо знать коэффициенты теплопроводности всех чистых компонентов (раздел 4 этой главы).

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ УСТОЙЧИВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Экспериментальные методы

Классические методы изучения диффузии в газах связаны с именем Лошмидта [2] и Стефана [3]. Достаточно подробно они описаны Иостом [4]. Методика Лошмидта иллюстрируется рис. XI-1, а. Ее развитие привело к различным усовершенствованиям. Основное устройство состоит из длинной трубы, разделенной на две камеры запорным краном или диафрагмой. Вначале в каждой камере содержится один из газов изучаемой пары. В некоторый момент времени кран открывают и два газа смешиваются в результате диффузии. Анализ смеси в некоторой точке трубы через определенный промежуток времени после открытия крана дает возможность определить коэффициент бинарной диффузии. Крайне важно, конечно, чтобы открытие крана между камерами не приводило к возмущению газа с тем, чтобы не происходило смешения под действием других, немоллекулярных процессов. Большинство усовершенствований, введенных со времени оригинальных лошмидтовских работ, связано именно с этим явлением.

Этот метод в разнообразных формах использовали Обермайер [5], Бодман и Вилд [6], Клибанов и др. [7], Бойд и др. [8], Штрелу [9] и др. При тщательном выполнении эксперимента можно достигнуть очень хорошей точности (0,1%). Основным недостатком метода Лошмидта — это необходимость очень тщательного термостатирования довольно длинной колонки, которая содержит движущиеся части. Поэтому колонку нельзя применять для высокотемпературных измерений. Этот метод не позволяет получить данных об однозначной зависимости коэффициента диффузии от концентрации, что в некоторых случаях имеет важное значение.

Метод Стефана [3] использовали для измерения коэффициента диффузии пара в газе. Аппаратура показана на рис. XI-1, б.

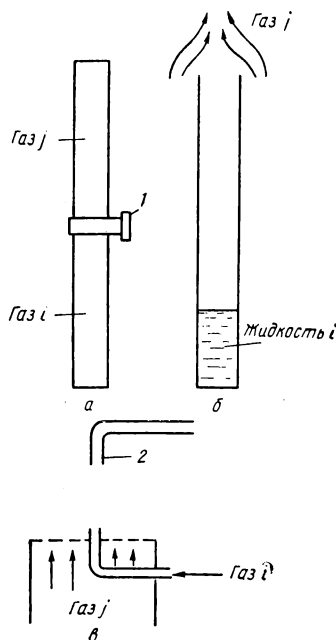


Рис. XI-1. Схематическое представление различных методик измерения коэффициентов диффузии газов:

а — ячейка Лошмидта; б — труба Стефана; в — проточная система с точечным источником Волкера-Вестенберга; 1 — кран; 2 — отборный зонд

Один из компонентов представляет собой жидкость, находящуюся на дне вертикальной трубы. Другой компонент (газ) медленно пропускают над открытым концом трубы. Благодаря протеканию газового потока концентрация паров жидкости над концом трубы близка к нулю. Концентрация паров на границе с жидкостью определяется по величине давления паров жидкости. По этим данным и скорости испарения жидкости, определяемой уровнем жидкости, можно найти коэффициент диффузии пара в газ. Этот метод использовал Винкельман [11], Тротц и Людвиг [12], Швертц и Броу [13] и др. Метод достаточно прост, но он не пригоден для исследований при высокой температуре, его можно применить, по крайней мере, в первоначальном виде только для исследования летучих жидкостей.

Метод, разработанный Волкером и Вестенбергом [14], основан на использовании системы, представленной на рис. XI-1, в. Один компонент (носитель) пропускают через трубу, оканчивающуюся рядом мелких решеток, так что течение на выходе медленное, однородное и ламинарное. Второй компонент вводят через тонкую трубку, обеспечивающую точечный источник газа, концентрация которого много меньше (газ—след) концентрации газа-носителя. Отбирая газовую смесь за источником в потоке с помощью тонкого зонда и измеряя ее состав, можно определить коэффициент бинарной диффузии. Этот метод сравнительно прост, достаточно точен (1—2%) и, что наиболее важно, приемлем для сравнительно высокотемпературных исследований, поскольку поток газа-носителя можно подогревать. В этом случае трудности с термостатированием по большей части удается устранить, так как отсутствуют конвекционные токи. Кроме того, поскольку используют газ-след, а коэффициенты диффузии всегда измеряют относительно нулевой концентрации точечного источника газа, отпадает проблема концентрационной зависимости. Используя сгоревший газ из плоского пламени в качестве носителя, можно применять метод точечного источника для исследований при температурах до 1700° К [16].

Известны и другие разнообразные методы. Интересно использован эффект Дюфо Волдманом [17] для определения коэффициентов диффузии некоторых газов, а скорость достижения устойчивого состояния в процессе термодиффузии использовали Неттли [18] и Саксен и Мэсон [19]. Однако эти методы не являются прецизионными и мало пригодны для высокотемпературных исследований. С точки зрения температурного интервала, точности и общей гибкости применения методика точечного источника является наилучшей. Данные о структуре пламени (в области переноса, в которой отсутствуют реакции) также использовали для вычисления коэффициентов диффузии [71].

Экспериментальные данные

В табл. XI-1 представлены лучшие из имеющихся в распоряжении значений (при 298°K и $101,3 \text{ кн/м}^2$, или 1 ат) коэффициентов бинарной диффузии для тех пар компонентов, которые могут представлять интерес при изучении горения. Во всех случаях даются двузначные числа, которые, вероятно, отражают точность боль-

Таблица XI-1

Экспериментальные коэффициенты бинарной диффузии
при 298°K и $101,3 \text{ кн/м}^2$ (1 ат)

Пара газов	$D_{ij} \cdot 10^{-4}$, $\text{м}^2/\text{сек}$	Литера- тура	Пара газов	$D_{ij} \cdot 10^{-4}$, $\text{м}^2/\text{сек}$	Литера- тура
$\text{N}_2\text{—CO}_2$ (следы)	0,17	[15]	$\text{H}_2\text{—H}_2\text{O}$	0,99	[13]
$\text{N}_2\text{—CO}$	0,22	[6]	$\text{H}_2\text{—Br}_2$	0,58	[24]
$\text{N}_2\text{—H}_2$	0,78	[10]	$\text{H}_2\text{—C}_6\text{H}_6$	0,34	[25]
$\text{N}_2\text{—O}_2$	0,22	[6]	$\text{H}_2\text{—н-C}_4\text{H}_{10}$	0,38	[8]
$\text{N}_2\text{—H}_2\text{O}$	0,24	[13]	$\text{H}_2\text{—N}_2\text{O}$	0,62	[26]
$\text{N}_2\text{—C}_2\text{H}_4$	0,16	}	$\text{H}_2\text{—C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,44	[11]
$\text{N}_2\text{—C}_2\text{H}_6$	0,15		$\text{H}_2\text{—(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0,35	[4]
$\text{N}_2\text{—н-C}_4\text{H}_{10}$	0,90		$\text{H}_2\text{—(CH}_3)_2\text{CO}$	0,43	[4]
$\text{N}_2\text{—Ag}$	0,20	[21]	$\text{CO}_2\text{—CO}$	0,16	}
N_2 (следы)—He	0,69	[15]	$\text{CO}_2\text{—C}_2\text{H}_4$	0,15	
$\text{N}_2\text{—He}$ (следы)	0,07	}	$\text{CO}_2\text{—CH}_4$	0,18	
$\text{O}_2\text{—CH}_4$ (следы)	0,23		$\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$	0,19	[13]
O_2 (следы)— CO_2	0,16		$\text{CO}_2\text{—C}_3\text{H}_8$	0,086	}
$\text{O}_2\text{—CO}$ (следы)	0,22		$\text{CO}_2\text{—CH}_3\text{CHO}$	0,092	
$\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ (следы)	0,29		$\text{CO}_2\text{—CS}_2$	0,074	[3]
$\text{O}_2\text{—H}_2$ (следы)	0,82		$\text{CO}_2\text{—C}_6\text{H}_6$	0,061	[25]
$\text{O}_2\text{—C}_6\text{H}_6$	0,080	[12]	$\text{CO}_2\text{—Ag}$	0,14	}
$\text{O}_2\text{—Ar}$	0,14	[6]	$\text{CO}_2\text{—N}_2\text{O}$	0,11	
$\text{H}_2\text{—CO}$	0,75	[5]	$\text{CO}_2\text{—C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,79	[11]
$\text{H}_2\text{—CO}_2$	0,65	}	$\text{CO}_2\text{—(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0,062	[4]
$\text{H}_2\text{—CH}_4$	0,73		CO_2 (следы)— D_2	0,49	[23]
$\text{H}_2\text{—C}_2\text{H}_4$	0,60		$\text{H}_2\text{O—CH}_4$	0,28	}
$\text{H}_2\text{—C}_2\text{H}_6$	0,54	}	$\text{H}_2\text{O—C}_2\text{H}_4$	0,20	
H_2 (следы)—Ag	0,85	[13]	$\text{CO—C}_2\text{H}_4$	0,13	[5]

шей части этих данных. Приводимые результаты получены различными методами, описанными в предыдущем разделе. И если не указано особо, то зависимость коэффициента диффузии от концентрации пренебрегаем. Хотя в этой таблице приведены данные о многих известных соединениях, встречающихся в пламенах, очевидно, что все-таки многие пары не отражены, особенно те из них, которые характерны для нестандартных пламен. Эти пары могут служить предметом для дальнейших работ.

Недостаток экспериментальных данных очень сильно ощущается для области высоких температур. Наивысшая температура ($\sim 1700^\circ \text{K}$), при которой проводили исследование самодиффузии

с точечным источником, приведена Имбером, Ферроном и Уолом [16]. Данные Клибанова, Померанцева и Франк-Каменецкого [7] для пары H_2O — воздух и CO_2 — воздух при температурах до 1500°K получены капиллярно-проточным методом, близко связанным с классической методикой Лошмидта. Эти данные, однако, настолько неточны, что представляют интерес только с исторической точки зрения. Умеренно высокотемпературные данные Волкера и Вестенберга [14] получены методом точечного источника. Эта работа проведена для интервала температур $300\text{—}1150^\circ\text{K}$. При исследовании различных газов исключение составили определенные пары газов, которые подвергаются самопроизвольному воспламенению при достаточно низких температурах. Некоторые пары газов [14] специально выбраны вследствие соответствия парам метан-кислородного пламени. Полученные данные приведены в табл. XI-2. В других публикациях такого рода не рассматриваются температуры, существенно превышающие 400°K [9, 10], поэтому эти работы не представляют интереса для исследований в области горения. Таким образом, за исключением данных, приведенных в табл. XI-2, других экспериментальных данных по коэффициентам диффузии при температурах пламени не имеется.

Т а б л и ц а X I - 2

Коэффициенты диффузии при высокой температуре,
полученные методом точечного источника
(давление $101,3\text{ кн/м}^2$, или 1 ат ;
первый газ каждой пары — компонент-след)

Температура, $^\circ\text{C}$	$D_{ij} \cdot 10^{-4}, \text{ м}^2/\text{сек}$									
	$\text{CH}_4\text{—O}_2$	$\text{O}_2\text{—CO}_2$	$\text{N}_2\text{—CO}_2$	$\text{H}_2\text{—O}_2$	CO—O_2	$\text{H}_2\text{O—O}_2$	He—Ar	He—N_2	$\text{H}_2\text{—Ar}$	$\text{CO}_2\text{—CO}_2$
300	0,23	0,16	0,17	0,82	0,22		0,76	0,74	0,86	
400	0,39	0,28	0,30	1,40	0,37	0,47	1,27	1,22	1,44	
500	0,58	0,42	0,44	2,09	0,54	0,69	1,89	1,77	2,14	
600	0,80	0,58	0,61	2,88	0,74	0,94	2,59	2,41	2,95	
700	1,05	0,77	0,79	3,76	0,96	1,22	3,38	3,12	3,84	
800	1,33	0,97	0,99	4,74	1,19	1,52	4,24	3,89	4,80	
900	1,62	1,19	1,21	5,79		1,85	5,17	4,74	5,94	
1000	1,95	1,43	1,45			2,20	6,17	5,65	7,22	
1100		1,68	1,70			2,58	7,24	6,62	8,65	
1200										1,76
1300										2,16
1400										2,50
1500										2,86
1600										3,21
1700										3,57

П р и м е ч а н и е. Данные по $\text{CO}_2\text{—CO}_2$ из [16], все другие из [14].

Экспериментальных данных по многокомпонентной диффузии, особенно в системах, интересных для изучения проблем, связанных с горением, почти нет. Строгие выражения, связывающие скорость диффузии отдельных соединений в многокомпонентной смеси с различными коэффициентами бинарной диффузии и составом, настолько сложны и громоздки, что пользоваться ими нельзя. Особый случай, выраженный уравнением (XI-2), когда одно соединение является следом, проверен экспериментально. Сравнение уравнений (XI-1) и (XI-2) показывает, что эффективный коэффициент диффузии такого соединения-следа в смеси можно записать следующим образом:

$$D_{i \min} = \left(\sum_{j \neq i} \frac{X_j}{D_{ij}} \right)^{-1}. \quad (\text{XI-4})$$

Это выражение проверено Файербенксом и Вильке [24] и Волкером, де Хаазом и Вестенбергом [15]. Последние данные получены при комнатной температуре и давлении $101,3 \text{ кн/м}^2$ (1 ат) для системы CO_2 (следы) — H_2 — N_2 методом точечного источника. Результат измерения $D_{\text{CO}_2 \min}$ в различных смесях He и N_2 сопоставляли со значением, рассчитанным по уравнению (XI-4), что и показано на рис. XI-2. Совпадение данных указывает на справедливость теории.

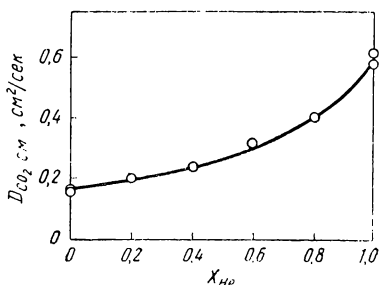


Рис. XI-2. Эффективный коэффициент многокомпонентной диффузии CO_2 в системе CO_2 (следы) — He — N_2 как функция состава смеси He — N_2 [для $D_{\text{CO}_2 \min}$ сплошная линия получена теоретически по уравнению [4]]

2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Кроме того, что расчет коэффициентов молекулярной диффузии важен сам по себе, общая скудность экспериментальных данных делает его жизненно необходимым для практических приложений, причем это особенно существенно для области высоких температур. Существует много эмпирических и полуэмпирических соотношений, предложенных для расчета коэффициентов бинарной диффузии и их зависимости от температуры [25], которые имеют только историческую ценность. Все лучшие результаты, получаемые теперь, основываются на строгой кинетической теории для разбавленных газов Чапмена—Энскога, подробно рассматриваемой Гиршфельдером, Картиссом и Бердом [1]. Основные выводы из этой теории, необходимые для ее приложения, изложены ниже.

Соотношения кинетической теории

Заметим сначала, как было указано в гл. III, что теория Чапмена—Энскога разработана строго для газов, молекулы которых обладают сферически симметричными силовыми полями при их взаимодействии друг с другом.

Все характеристики переноса включают в себя молекулярные соударения. Таким образом, при теоретической обработке силам, воздействующим на молекулы при соударениях, нужно придавать очень важное значение. Требование сферической симметрии частиц, строгое только для одноатомных газов, можно рассматривать как достаточно близкое приближение для большинства простых неполярных газов или смесей только с одним полярным компонентом.

Коэффициент бинарной диффузии пары газов i и j в первом приближении дается теорией в общей форме как

$$(D_{ij})_1 = \frac{3(kT)^2}{16\rho\mu\Omega_{ij}^{(1,1)}}, \quad (\text{XI-5})$$

где k — постоянная Больцмана;
 T — температура;
 p — давление;
 μ — приведенная масса пары молекул;
 $\Omega_{ij}^{(1,1)}$ — одна группа так называемых интегралов соударения $\Omega_{ij}^{(l,s)}$, для которых индекс ij указывает взаимодействие между соединениями i и j .

Величина этого интеграла зависит от температуры и характеризуется [1] потенциальную энергию взаимодействия молекул.

Следует отметить, что в первом приближении рассматривается только взаимодействие между неодинаковыми соединениями i и j . Соударения же между подобными молекулами и концентрационная зависимость коэффициента диффузии не рассматриваются. Во втором приближении

$$(D_{ij})_2 = (D_{ij})_1 f_D^{(2)}, \quad (\text{XI-6})$$

где $f_D^{(2)}$ — сложная функция состава смеси, молекулярных масс и различных интегралов соударения, характеризующая взаимодействие между подобными и неподобными молекулами. Этот множитель можно свести к поправке в несколько процентов для пар газов с сильно различающимися массами [14]. В большинстве случаев, представляющих интерес при изучении пламен, он пренебрежимо мал, и поэтому мы не будем его рассматривать в дальнейшем.

Методы вычисления величины функции $f_D^{(2)}$ в удобной форме обобщены Мэсоном [26]. Для простоты индекс 1, обозначающий первое приближение к коэффициенту диффузии, будет впредь опускаться.

Функции потенциальной энергии

Реальную потенциальную энергию взаимодействия двух частиц, учитываемую в расчетах характеристик переноса, нельзя вычислить, исходя из основных принципов (т. е. на основе квантовой механики), за исключением энергии очень немногих наимпростейших молекул. Для дальнейшего изучения этой области необходимо сделать предположение о функциональной форме зависимости для потенциальной энергии, а затем, основываясь на экспериментах, подбирать параметры этой функции применительно к полученным данным. Это дает некоторое основание для интерполяции или (что более важно) экстраполяции данных к более высоким или низким температурам. Это — полуэмпирический подход к проблеме, когда теория и эксперимент взаимно необходимы.

Мы рассмотрим пять классических функций потенциальной энергии, которые наиболее полезны при расчетах характеристик переноса. Простейшие из них относятся к молекулам, рассматриваемым как жесткие невзаимодействующие сферы с эффективным диаметром соударения σ , т. е. рассматривается потенциальная энергия $\Phi(r)$, которая равна нулю для любого внутриядерного разделения r , превышающего σ , и бесконечно велика при $r < \sigma$. Для этой модели

$$\Omega_{ij}^{(1,1)} = \sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{2\mu} \right)^{1/2}, \quad (\text{XI-7})$$

тогда уравнение (XI-5) сводится к известному выражению простой кинетической теории

$$D_{ij} = \frac{3 \sqrt{2} (kT)^{3/2}}{16 \rho \sigma^2 (\pi \mu)^{1/2}} \quad (\text{XI-8})$$

Это уравнение полезно для ориентировочной оценки коэффициентов, но оно становится менее надежным с ростом температуры, поскольку, как мы увидим, показатель степени температуры $^{3/2}$ дает слишком малую зависимость. По этой причине мы не будем в дальнейшем использовать модель жесткой сферы. Она является единственной, для которой интегралы соударения решают аналитическим путем. Все другие модели требуют громоздких численных расчетов.

Следующую простейшую функцию дает модель Сюзерленда, в которой потенциал $\Phi(r)$ представлен в виде функции внутримолекулярного расстояния r :

$$\Phi(r) = \frac{d}{r^\delta}, \quad (\text{XI-9})$$

где d и δ — регулируемые константы.

Этот потенциал характеризует только отталкивающее действие (рис. XI-3, а), которым не учитываются силы притяжения (дисперсия Лондона), действующие при сравнительно больших расстояниях. При высоких температурах молекулы испытывают более проникающие соударения, и можно предположить, что при таком режиме силы отталкивания будут более существенными, нежели силы притяжения, так что потенциал, аналогичный потенциалу

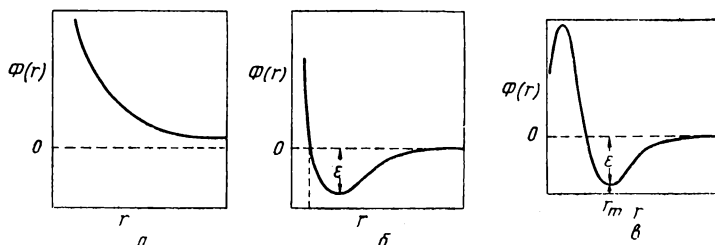


Рис. XI-3. Различные формы потенциальных функций $\Phi(r)$, используемых в расчете характеристик переноса (r — внутримолекулярное расстояние):

а — потенциал Скузерленда; б — потенциал Леннарда — Джонса; в — модифицированный потенциал Бакингема (ср — б)

уравнения (XI-9), должен быть особенно приемлемым. Для этого потенциала коэффициент бинарной диффузии можно записать как

$$D_{ij} = \frac{3(2k^3/\pi\mu)^{1/2} (k/d\delta)^{2/\delta} T^{3/2+2/\delta}}{16\rho A^{(1)} \Gamma(3-2/\delta)}, \quad (\text{XI-10})$$

где $A^{(1)}$ — интеграл (функция δ), который вычислен ранее [1];

$\Gamma(3-2/\delta)$ — гамма-функция указанного аргумента.

Удобной особенностью этого потенциала является то, что он представляется простой степенью температурной зависимости диффузионного коэффициента, т. е.

$$D_{ij} \sim T^s,$$

где

$$s = 3/2 + 2/\delta.$$

Таким образом, при интерпретации экспериментальных данных о диффузии испытание применимости модели дается зависимостью $\lg D_{ij} - \lg T$, которая должна получаться линейной. По наклону s можно определить значение δ .

Близко связанной с предшествующим случаем функцией является экспоненциальный потенциал отталкивания

$$\Phi(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \quad (\text{XI-11})$$

где A и ρ — константы для данного взаимодействия.

Потенциал, выраженный в этой форме, обоснован теоретически [27] и, вероятно, должен давать несколько лучшее значение при высокой температуре по сравнению с простой функцией модели Сюзерленда. Необходимые интегралы вычислены Мончиком [28] и даются в виде

$$\Omega_{ij}^{(1,1)} = \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \alpha^2 \rho^2 [I_{(1,1)}]_{ij}, \quad (\text{XI-12})$$

где

$$\alpha = \ln(A/RT);$$

$[I_{(1,1)}]_{ij}$ — интеграл, табулированный как функция α .

Для этой модели температурная зависимость D_{ij} сложна, как это можно видеть из комбинации уравнений (XI-12) и (XI-5).

Наиболее широко используют для расчетов характеристик переноса потенциал Леннарда—Джонса ([12] к главе VI):

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (\text{XI-13})$$

Эта функция графически представлена на рис. XI-3, б. ϵ и σ представляют собой регулируемые параметры, ϵ — глубина потенциальной «ямы», а σ — значение r при $\Phi = 0$. Этот потенциал содержит члены, выражающие притяжение и отталкивание, и дает описание поведения частиц при большом и малом разделении. Зависимость члена, выражающего притяжение величиной r^{-6} , согласуется с дисперсией силы системы возбужденный диполь—возбужденный диполь и имеет достаточно прочную теоретическую базу [29]. Член, характеризующий отталкивание r^{-12} , первоначально был выбран для математического удобства; в большинстве случаев он показывает слишком сильное отталкивание при достижении близких расстояний. Интегралы соударения для этого потенциала вычислены несколькими различными исследователями и хорошо установлены. Они приведены в труде Гиршфельдера, Картисса и Берда [1] в виде обобщенных величин $\Omega_{ij}^{l,s*}$, полученных путем деления $\Omega_{ij}^{l,s}$ на соответствующий интеграл для модели жесткой сферы [уравнение (XI-7)]. Таким образом, для нужного случая диффузии, когда $l = 1$, $s = 1$, табулированные интегралы имеют вид

$$\Omega_{ij}^{(1,1)*} = \left(\frac{2\mu}{\pi RT} \right)^{1/2} \frac{\Omega_{ij}^{(1,1)}}{\sigma^2} \quad (\text{XI-14})$$

и даются как функция приведенной температуры.

Последним рассматриваемым потенциалом является модифицированный потенциал Бакингема

$$\Phi(r) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp[\alpha(1 - r/r_m)] - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\}, \quad (\text{XI-15})$$

который содержит три параметра: ε , α и r_m — факт, сам по себе предполагающий облегчение подбора экспериментальных результатов. Форма этого потенциала показана на рис. XI-3, в. Эта модель аналогична модели Леннарда—Джонса, за исключением более реалистического члена отталкивания. Теоретическим недостатком этого потенциала является то, что он имеет максимум при малых значениях r , хотя практически это обычно не существенно. ε — это глубина ямы, r_m — значение r при «дне ямы» (минимум энергии), α — степень крутизны ветви кривой, характеризующей отталкивание (не следует путать с членом α , используемым в модели экспоненциального отталкивания). Интегралы соударения для этого потенциала рассчитаны Мэсоном [34].

Чтобы удобно было вести расчеты, коэффициенты диффузии для различных моделей выражены в виде практически используемых формул:

для жестких сфер

$$D_{ij} = \frac{18,6 [(M_i + M_j)/M_i M_j]^{1/2} T^{3/2}}{\rho \sigma_{ij}^2}; \quad (\text{XI-16})$$

модель Леннарда — Джонса

$$D_{ij} = \frac{18,6 [(M_i + M_j)/M_i M_j]^{1/2} T^{3/2}}{\rho \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}}; \quad (\text{XI-17})$$

модификация Бакингема

$$D_{ij} = \frac{18,6 [(M_i + M_j)/M_i M_j]^{1/2} T^{3/2}}{\rho (r_m)_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}}; \quad (\text{XI-18})$$

экспоненциальное отталкивание

$$D_{ij} = \frac{4,65 [(M_i + M_j)/M_i M_j]^{1/2} T^{3/2}}{\rho \alpha_{ij}^2 \rho_{ij}^2 [J_{(1,1)}]_{ij}}. \quad (\text{XI-19})$$

Общее выражение для модели Сюзерленда не проще выражения, даваемого уравнением (XI-10).

Потенциальные параметры, определяемые по коэффициентам диффузии

Чтобы использовать любую из вышеприведенных потенциальных функций в расчетах коэффициентов бинарной диффузии и (особенно) их зависимостей от температуры, необходимо иметь пригодные значения параметров для потенциальной характеристики отдельной пары рассматриваемых газов. Наиболее надежный путь получения этих параметров — это подбор измеренных коэффициентов диффузии как функций температуры. В этом смысле вся процедура несколько академична, поскольку, чтобы теоретически рассчитать величину, ее надо экспериментально измерить.

Однако для экстраполяции результатов за пределы температурного интервала проводимых измерений установление соответствия теории и подбираемых экспериментальных параметров является очень полезным.

Единственные измерения, выполненные с достаточной точностью и в пределах довольно широкого температурного интервала, приведены в табл. XI-2. Используя метод наименьших квадратов, можно подобрать одинаково хорошо данные для девяти различных пар газов (т. е. со средним отклонением менее 3%) в пределах измеренных температурных интервалов по любой из четырех функций: (XI-9), (XI-11), (XI-13) и (XI-15). Определяемые таким образом потенциальные параметры представлены в табл. XI-3.

Т а б л и ц а X I - 3

Потенциальные параметры, полученные подбором
экспериментальных диффузионных данных из табл. XI-2

Пары газов	Модель Сюзерленда		Экспоненциаль- ное отталки- вание		Модель Леннарда— Джонса		Модифицированная функция Бакингема		
	$d \cdot 10^{27}$ дж·м ⁶ или эрг·А ⁶	δ	$(Ak) 10^{-5}$ °К	$\rho \cdot 10^{10}$ м	ϵ/k °К	$\sigma \cdot 10^{10}$ м	ϵ/k °К	$r_m \cdot 10^{10}$ м	α
CH ₄ —O ₂	4,56	6,83	8,0	0,491	182	3,37	220	3,61	17
O ₂ —CO ₂	3,75	6,54	6,5	0,520	213	3,36	255	3,62	17
N ₂ —CO ₂	20,6	7,91	24,5	0,432	154	3,52	184	3,78	17
N ₂ —O ₂	1,62	7,13	9,0	0,395	152	2,82	177	3,42	12
CO—O ₂	75,6	9,52	105	0,339	91	3,48	110	3,73	17
H ₂ O—O ₂	358	11,41	900	0,261	80	3,33	100	3,57	17
He—Ar	1,81	8,12	26	0,307	125	2,59	150	2,78	17
He—N ₂	22,6	10,45	350	0,241	69	2,87	85	3,07	17
H ₂ —Ar	1,68	7,34	12,5	0,371	155	2,76	112	3,37	12

Необходимо отметить, что даже в пределах интервала измерений в несколько сот градусов, например в случаях, рассмотренных выше, параметры отдельных потенциалов нельзя определить точно таким путем. Некоторые пары параметров — ϵ/k и σ для потенциала Леннарда—Джонса, приведенные, например, для O₂ — CO₂ в табл. XI-3, однозначно определяют, что $\epsilon/k = 213$ должно использоваться при $\sigma = 3,36$. Но и другие пары значений также можно подобрать из опытных результатов в пределах экспериментальной ошибки. Для случая O₂ — CO₂ близкие значения также дают $\epsilon/k = 200$, $\sigma = 3,40$ или $\epsilon/k = 240$, $\sigma = 3,31$. Таким образом, нужно быть особенно осторожным, делая вывод о том, что достаточная глубина потенциала для O₂ — CO₂ взаимодействия имеет значение $\epsilon/k = 213$. Это только лишь подходящий параметр для использования модели Леннарда—Джонса, но эта

**Рассчитанные коэффициенты диффузии
при использовании различных потенциалов
(параметры из табл. Х I-3)**

Пары газов	Потенциальная функция	Температура, °К						
		300	500	1000	1500	2000	2500	3000
He—N ₂	L-J	0,741	1,77	5,65	11,1	17,9	25,9	35,0
	М. В.	0,741	1,78	5,66	11,1	17,8	25,7	34,6
	S	0,745	1,76	5,68	11,3	18,3	26,7	36,3
	Ехр. R	0,746	1,76	5,69	11,3	18,5	27,2	37,2
	L-J (вязкость)	0,723	1,69	5,34	10,5	16,9	24,5	33,2
	S (рассеяние)			5,54	11,4	19,1	28,4	39,3
CO ₂ N ₂	L-J	0,174	0,44	1,45	2,86	4,62	6,69	9,05
	М. В.	0,174	0,439	1,46	2,86	4,60	6,49	8,99
	S	0,177	0,434	1,46	2,98	4,93	7,29	10,0
	Ехр. R	0,178	0,433	1,46	3,01	5,04	7,54	10,5
	L-J (вязкость)	0,156	0,389	1,27	2,49	4,02	5,82	7,87
He—Ar	L-J	0,757	0,89	6,17	12,2	19,6	28,4	38,5
	М. В.	0,755	1,90	6,23	12,1	19,7	28,4	38,2
	S	0,763	1,86	6,25	12,7	21,0	31,0	42,6
	Ехр. R	0,765	1,86	6,26	12,8	21,5	32,1	44,6
	L-J (вязкость)	0,756	1,77	5,60	11,0	17,7	25,7	34,8
	S (рассеяние)			5,98	12,3	20,5	30,6	32,1
CO—O ₂	L-J	0,161	0,419	1,43	2,84	4,59	6,66	9,01
	М. В.	0,162	0,418	1,42	2,81	4,55	6,58	8,89
	S	0,164	0,412	1,44	3,00	5,04	7,54	10,48
	Ехр. R	0,164	0,410	1,44	3,04	5,19	7,90	11,15
	L-J (вязкость)	0,156	0,389	1,27	2,51	4,04	5,85	7,92
CH ₄ —O ₂	L-J	0,226	0,581	1,95	3,86	6,23	9,03	12,22
	М. В.	0,230	0,593	2,00	3,95	6,38	9,23	12,45
	S	0,229	0,574	1,99	4,11	6,88	10,26	14,23
	Ехр. R	0,230	0,570	1,99	4,18	7,11	10,77	15,18
	L-J (вязкость)	0,225	0,554	1,79	3,52	5,67	8,21	11,1
H ₂ —O ₂	L-J	0,821	2,09	6,93	13,7	22,2	33,1	34,4
	М. В.	0,818	2,07	6,99	14,1	23,1	34,0	46,6
	S	0,828	2,06	7,06	14,5	24,3	36,1	50,0
	Ехр. R	0,830	2,05	7,10	14,9	25,2	38,1	53,6
	L-J (вязкость)	0,830	1,97	6,27	12,3	19,8	28,7	38,8
CO—O ₂	L-J	0,224	0,542	1,73	3,40	5,48	7,93	10,72
	М. В.	0,224	0,542	1,74	3,39	5,54	7,88	10,62
	S	0,224	0,538	1,76	3,52	5,76	8,44	11,53
	Ехр. R	0,225	0,537	1,77	3,57	5,89	8,70	11,99
	L-J (вязкость)	0,208	0,503	1,61	3,15	5,07	7,34	9,94
H ₂ O—O ₂	L-J	0,288	0,692	2,21	4,32	6,96	10,09	13,65
	М. В.	0,286	0,691	2,20	4,31	6,93	10,00	13,48
	S	0,294	0,691	2,21	4,35	7,05	10,24	13,90
	Ехр. R	0,294	0,691	2,21	4,37	7,11	10,38	14,16
	L-J (вязкость)	0,214	0,620	2,08	4,07	6,61	9,6	13,3

Пары газов	Потенциальная функция	Температура, °K						
		300	500	1000	1500	2000	2500	3000
H ₂ —Ar	L-J	0,847	2,16	7,18	14,2	23,0	33,3	45,0
	M. B.	0,851	2,15	7,20	14,5	23,9	35,2	48,3
	S	0,861	2,13	7,27	14,9	24,9	36,9	51,0
	Exp. R	0,861	2,11	7,26	15,1	25,4	38,3	53,6
	L-J (вязкость)	0,821	1,96	6,25	12,3	19,8	28,6	38,7

Примечание. Давление 101 кн/м² (1 ат); L-J — потенциальная функция Леннарда—Джонса; M. B. — модифицированная функция Бакингема; S — функция Сюзерленда; Exp. R — функция экспоненциального отталкивания.

величина очень мало говорит о действительном потенциале взаимодействия [14].

Сравнение коэффициентов диффузии, рассчитанных по потенциальным параметрам табл. XI-3, с коэффициентами, полученными по уравнениям (XI-10), (XI-17), (XI-18) и (XI-19), и соответствующим интегралам соударения дано в табл. XI-4. Очевидно, что в пределах экспериментального измерения совпадение между различными моделями хорошее. В интервале температур 1500—3000° K, являющемся экстраполяцией, расчетные значения начинают отличаться друг от друга в некоторых случаях на 20%. Без дополнительных данных невозможно установить, какой метод расчета предпочтительнее. Для некоторых систем (He—N₂ [14], He—Ar [14]) необходимые дополнительные данные имеются в виде функции внутримолекулярной потенциальной энергии, вычисляемой независимо по результатам экспериментов молекулярного рассеяния [30, 31]. Эти потенциалы, обычно типа функции Сюзерленда, приобретают значение при достаточном сближении (соответствующем высоким температурам) и могут быть использованы для расчета коэффициентов диффузии при высоких температурах, причем их легко измерить.

В табл. XI-4 содержатся данные для He—N₂ и He—Ar, полученные этим путем. В двух указанных выше случаях оба расчета с чисто отталкивающим потенциалом (Сюзерленда и экспоненты) на основе диффузионных измерений лучше согласуются с результатами расчета по данным рассеивания, чем с расчетами по двум другим потенциалам. Ввиду крайнего недостатка таких данных по рассеиванию пользоваться этим методом расчета не всегда можно. Вероятно, самый рациональный способ — это выбирать модель, исходя из ее простоты и применимости для практических расчетов. Потенциал Сюзерленда с этой точки зрения предпочтительнее; экспоненциальная модель и модель Леннарда—Джонса

тоже достаточно проста. Модифицированная модель Бакингема более громоздка. Только отталкивающие потенциалы можно применять во многих случаях, особенно при высокотемпературных исследованиях, поскольку существование члена, характеризующего притяжение при высоких температурах, имеет меньшее значение.

Потенциальные параметры, определяемые по вязкости

Чтобы надежно определять потенциальные параметры в достаточно широком температурном интервале, необходимы соответствующие данные о диффузии, которые отсутствуют. Исключение составляют данные, обсуждавшиеся выше для определенных пар газов. Поэтому, когда желательно знать коэффициенты диффузии, мы пользуемся параметрами, полученными косвенным путем по другим газовым характеристикам. Лучше всего использовать потенциальные параметры для чистых газов, полученные по данным вязкости. Существуют определенные правила комбинации, которые позволяют установить параметры взаимодействия неподобных молекул соответствующих соединений, образующих диффузионную пару. Результаты экспериментальных измерений вязкости газов как функции температуры можно подобрать к различным потенциалам таким же образом, как это было сделано в отношении диффузии. Единственное отличие состоит в том, что потенциальные параметры, определенные таким образом, характеризуют взаимодействие подобных молекул ($i - i$, $j - j$). Используя общее предположение, что неподобный потенциал Φ_{ij} относится к потенциалам для чистых соединений как

$$\Phi_{ij} = (\Phi_{ii}\Phi_{jj})^{1/2},$$

можно получить следующие правила комбинирования:
модель Сюзерленда

$$d_{ij} = (d_{ii}d_{jj})^{1/2}; \quad \delta_{ij} = 1/2(\delta_{ii} + \delta_{jj}); \quad (\text{XI-20})$$

экспоненциальное отталкивание

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}; \quad \rho_{ij} = \frac{2\rho_{ii}\rho_{jj}}{\rho_{ii} + \rho_{jj}}; \quad (\text{XI-21})$$

модель Леннарда — Джонса

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}; \quad \sigma_{ij} = 1/2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}); \quad (\text{XI-22})$$

модифицированная модель Бакингема *

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}; \\ (r_m)_{ij} &= 1/2[(r_m)_{ii} + (r_m)_{jj}]; \\ \alpha_{ij} &= 1/2(\alpha_{ii} + \alpha_{jj}). \end{aligned} \quad (\text{XI-23})$$

* Мэсон нашел для этого потенциала более сложные правила [32].

Поскольку модель Леннарда—Джонса является единственной, для которой можно с исчерпывающей точностью подобрать вязкость, дальше мы будем рассматривать правила комбинирования, относящиеся к ней.

Значения параметров вязкости для многих газов заимствованы у Гиршфельдера, Картисса и Берда [1] и Свелы [33]. Выборочные данные для газов, представляющих интерес для горения, приведены в табл. XI-5. Используя эти значения параметров для чистых газов в правилах комбинирования [22], можно установить значения σ_{ij} и ϵ_{ij} для неподобных пар. Затем их можно использовать вместе с интегралами соударения в уравнении (XI-17) для расчета величины D_{ij} . В табл. XI-4 величины, обозначенные L-J (вязкость), получены именно таким образом. Следует отметить, что эти теоретические значения обычно ниже других величин, полученных по модели Леннарда—Джонса, которые подбирают по экспериментальным данным о диффузии и экстраполируют. Обычно соответствующими истине оказываются коэффициенты диффузии, определенные по вязкости, однако расхождение при высоких тем-

Таблица XI-5

**Потенциальные параметры Леннарда—Джонса,
полученные по измерениям вязкости**

Газ	$\sigma \cdot 10^{10}$ м	ϵ/k °K	Газ	$\sigma \cdot 10^{10}$ м	ϵ/k °K
Воздух	3,69	84	C ₆ H ₆	5,27	440
Ar	3,46	116	C ₆ H ₁₂	6,18	297
Br ₂	4,27	520	HC ₆ H ₁₄	5,95	399
CH ₃ CHCH ₃	4,68	299	Cl ₂	4,40	257
CH ₃ CCH	4,76	252	D ₂	2,95	39
CH ₃ Cl	4,18	350	F ₂	3,65	112
CH ₃ OCH ₃	4,31	395	HBr	3,35	449
CH ₃ OH	3,58	507	HCN	3,63	569
CH ₄	3,80	144	HCl	3,30	300
CO	3,71	88	HF	3,15	330
COS	4,13	335	HJ	4,12	324
CO ₂	3,90	213	H ₂	2,92	38
CS ₂	4,44	488	H ₂ O	2,64	809
C ₂ H ₂	4,42	185	H ₂ O ₂	4,20	289
C ₂ H ₄	4,23	205	H ₂ S	3,62	301
C ₂ H ₅ OH	4,53	363	He	2,58	10
C ₂ H ₆	4,42	230	J ₂	4,98	559
C ₂ N ₂	4,38	339	NH ₃	2,30	558
C ₃ H ₆	4,84	249	NO	3,60	91
(цикло- пропан)					
C ₃ H ₈	5,06	254	N ₂	3,75	80
i-C ₄ H ₁₀	5,34	313	N ₂ O	3,82	237
n-C ₄ H ₁₀	5,00	410	O ₂	3,54	88
n-C ₅ H ₁₂	5,71	345	SO ₂	4,29	252

пературах может достигать 20—30%. Расчет по вязкости при комнатной температуре дает очень хорошее совпадение: обычно в пределах 5%. Таким образом, при исследованиях горения, когда нельзя получить экспериментальные данные по диффузии, коэффициенты диффузии можно рассчитать по вязкостным параметрам, потенциалу Леннарда—Джонса и по данным кинетической теории. Эти расчеты при температуре ниже 2000° К могут дать ошибку до 20%, но во многих случаях они дают более точные результаты. При температурах выше 2000° К вероятность ошибки возрастает, так что оценки могут быть только приближенными.

Часто удобно пользоваться приближенным аналитическим выражением коэффициента диффузии как функции температуры. Так, для значений $T^* > 3$ интеграл соударения Леннарда—Джонса можно эмпирически аппроксимировать с точностью до 2% выражением

$$\Omega^{(1,1)*} \approx \frac{1,12}{(T^*)^{0,17}}.$$

Если это выражение подставить в уравнение (XI-17), то получим соотношение

$$D_{ij} = \frac{16,6 [(M_i + M_j)/M_i M_j]^{1/2} T^{1,67}}{\rho \sigma_{ij}^2 (\epsilon_{ij}/k)^{0,17}}. \quad (\text{XI-24})$$

В этом выражении можно использовать параметры потенциалов, приведенные в табл. XI-5, для определения коэффициентов диффузии при помощи правил комбинирования. Результаты таких расчетов дают хорошее приближение к результатам, найденным с использованием точных таблиц интегралов соударения. Следует отметить, что точность расчета снижается (приближение падает) при значениях $T^* < 3$. Для этого диапазона данный метод нахождения коэффициентов диффузии не следует применять.

Диффузия полярных соединений

Все рассуждения строго применимы только к сферическим неполярным молекулам. Большая часть устойчивых соединений в пламенах довольно близко приближается к этой категории молекул, поэтому изложенная выше теория пригодна для объяснения наблюдаемых явлений. Однако молекулы таких соединений, как H_2O , NH_3 , HCl , HBr и спиртов, являются в значительной степени полярными, поэтому взаимодействие между ними не может быть таким, как для сферических неполярных молекул. Для бинарной диффузии одного полярного соединения и одного неполярного можно использовать модель потенциала Леннарда—Джонса (или другую какую-либо), поскольку, вероятно, полярность одного из соединений в этом случае не оказывает сильного влияния на взаимодействие, и можно еще предположить наличие приблизительной

сферической симметрии. Таким образом, экспериментальные данные по диффузии можно успешно использовать в определенном температурном интервале, применяя различные потенциалы, как это показано для случая $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ в табл. XI-4 (интересно, что расчеты, выполненные по различным потенциалам, согласуются друг с другом лучше всего для этой пары, чем для любой другой из приведенных в таблице).

Использование вязкости полярных газов для получения потенциальных параметров представляется более сложной задачей, поскольку вязкость является свойством, которое зависит от числа соударений между подобными молекулами, когда полярность уже играет определенную роль. Потенциал взаимодействия есть функция угла, встречи, для определения которой требуется рассчитать интеграл соударения, что сделать гораздо труднее. Обычно используемая функция — это стокмайеровский потенциал, который представляет собой потенциал Леннарда—Джонса с дополнительным членом ($-\mu_1\mu_2\xi/r^3$), где μ_1 и μ_2 — дипольные моменты двух соударяющихся молекул и ξ — множитель, зависящий от угла встречи. Мончик и Мэсон использовали этот потенциал в приближенном виде применительно к чистым полярным газам [34] и смесям [35]. Приближение заключалось в задании относительной ориентации пары молекул, неизменной в течение данного соударения, так что ξ считался постоянным, и в усреднении результирующих интегралов соударения по всем направлениям.

Усредненные интегралы были затем использованы для подбора вязкости и других данных (но не теплопроводности, зависимость для которой более сложная). Результат был таким же, как и с неполярными молекулами. Полученные потенциальные параметры σ и ϵ/k не слишком отличались от параметров, вычисленных путем подбора вязкостей полярного газа для потенциала Леннарда—Джонса, т. е. при игнорировании действия полярности. Поэтому параметры, представленные в табл. XI-5 для полярных соединений, были получены подбором коэффициентов в выражение Леннарда—Джонса для неполярных молекул. Предполагаемые ошибки при использовании этих приближенных параметров для расчета коэффициентов диффузии полярно-неполярной или полярно-полярной пар, вероятно, велики. Характерным примером является коэффициент диффузии для $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, рассчитанный по вязкостным параметрам и представленный в табл. XI-4.

3. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФфуЗИИ НЕУСТОЙЧИВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Предыдущее обсуждение диффузии относилось к устойчивым соединениям, поскольку обычно они присутствуют в пламенах в высоких концентрациях и являются компонентами, расход и скорости реакций которых служат предметом определения. Как будет показано в гл. XIII, часто концентрация неустойчивых

атомов или свободных радикалов представляет собой больший интерес, нежели профили их расходов, так что в диффузионных характеристиках может и не быть необходимости. Однако для пламен, содержащих большое количество радикалов, или для определенных химико-кинетических исследований иногда бывает важно знать коэффициенты диффузии неустойчивых соединений. Ниже дано обобщение наших немногочисленных сведений по этому вопросу.

Экспериментальные методы и результаты опытов

Методов прямого измерения коэффициентов диффузии неустойчивых атомов и радикалов очень мало. Очевидно, причина в том, что проведение экспериментов такого рода представляет собой очень трудную задачу, решение которой к тому же сильно осложняется сопутствующими явлениями — обычно химическими реакциями. Из трех абсолютных методов, описание которых

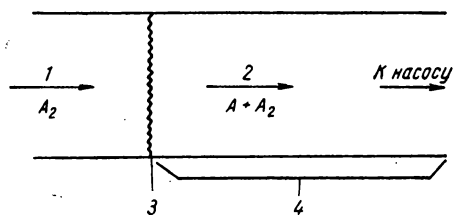


Рис. XI-4. Схема стационарной проточной системы для измерения атомно-молекулярных коэффициентов диффузии:

1 — недиссоциированные A_2 ; 2 — частично диссоциированные $A + A_2$; 3 — источник атомов (безэлектродный разряд); 4 — области градиента концентрации атомов, устанавливаемого в результате химико-кинетических потерь

опубликовано, метод установившегося потока Волкера [36], вероятно, наиболее перспективен. Волкер использовал простую проточную систему, схема которой дана на рис. XI-4. Двухатомный газ при небольшом давлении пропускают с постоянной скоростью через трубу, в которой на небольшом протяжении молекулы диссоциируют, обычно под действием микроволнового или радиочастотного электродного разряда. Такая смесь, скажем O и O₂, течет далее по трубе, и атомы кислорода рекомбинируют на стенках (большой частью), так что устанавливается определенный градиент их концентрации. Величина этого градиента является функцией скорости течения, константы скорости реакции и коэффициента диффузии в системе O—O₂.

Если считать течение одномерным, а порядок исчезновения атомов — первым, то соответствующее уравнение диффузии может быть решено аналитически. Измерение градиента концентрации атомов при двух различных (известных) скоростях потока позволяет разделить роль химической кинетики и диффузии. Таким путем удалось определить коэффициент диффузии системы O—O₂ при комнатной температуре (см. табл. XI-6) с достаточной точностью ($\pm 3\%$). Атомный градиент в этом случае определялся с помощью хемилюминисцентной реакции O с NO, но можно исполь-

зовать и другие методики. Особенно перспективной представляется электронно-спиновая резонансная спектроскопия.

Два других метода использовали для прямого измерения абсолютных коэффициентов атомно-молекулярной диффузии. Кронгельб и Стрендберг [38] наблюдали исчезновение атомов О во времени при помощи электронно-спинового резонанса в трубе, наполненной частично диссоциированным кислородом (без течения), и получили значение коэффициента диффузии системы О—О₂. Их результаты (табл. XI-6) находятся в хорошем соответ-

Таблица XI-6

Коэффициенты атомно-молекулярной диффузии,
полученные прямыми экспериментальными методами
(давление 101 кн/м², или 1 ат)

Пара газов	Температура, °К	D_{ij} см ² /сек	Литература
О—О ₂	298	0,30	[36]
	298	0,31	[38]
Н—Н ₂	298	0,37	[39]

ствии с данными Волкера, хотя и менее точны. Янг [39] использовал подобную методику (со спектроскопическим определением первых положительных полос Н₂ для измерения концентрации атомов Н) для получения приблизительных значений коэффициентов диффузии системы Н—Н₂ при комнатной температуре. Эти экспериментальные данные, однако, имеют слишком большой разброс.

Методы измерения относительного коэффициента диффузии системы Н—Н₂ как функции температуры описаны Вайсом [40]. Это — стационарный метод, в котором используют (не проточную) нагреваемую трубу с предположительно постоянным источником атомов в одном конце и размещенным в другом конце подвижным зондом с вольфрамовой нитью, на которой происходит каталитическая рекомбинация. Допустив, что каталитическая активность нити для рекомбинации атомов Н не зависит от температуры, определяют относительный коэффициент диффузии системы Н—Н₂ как функцию температуры (табл. XI-7). Хотя эта методика достаточно сложна, но полученные результаты интересны, поскольку они представляют собой единственные экспериментальные данные об атомно-молекулярном коэффициенте диффузии при умеренно высокой температуре. Однако при отсутствии каких-бы то ни было количественных сведений о каталитической активности зонда этот метод не является абсолютным, поскольку он базируется на каких-то других исходных величинах.

Эти исходные величины определяются из косвенного измерения величины коэффициента $D_{\text{H-H}_2}$, вычисленного по вязкости смеси H-H_2 [42] для интервала температур 195–373° К. Данные по вязкости оригинально использованы Амдэ [43] для расчета значения $D_{\text{H-H}_2}$ по приближенной методике. Эти расчеты были со временем заменены расчетами Вейсмана и Мэсона [44].

Использование вязкости смеси требует, кроме того, знания значений вязкости обоих чистых компонентов и отношения интегралов соударения, а эти величины слабо зависят от температуры.

Для определения вязкости чистого атомарного водорода использовали теоретическое и экспериментальное значение потенциала взаимодействия (при условии усреднения можно использовать несколько потенциалов), вязкость молекулярного водорода определяли экспериментально. Значения $D_{\text{H-H}_2}$, полученные таким путем и слегка экстраполированные, приведены в табл. XI-7. Они заметно отличаются от данных Вайса [40], получившего абсолютные значения при том же самом исходном значении $D_{\text{H-H}_2}$ (при 293° К). Очевидно, необходимо дальнейшее проведение экспериментальных работ в этой области.

Т а б л и ц а X I - 7

Коэффициенты диффузии системы H-H_2 ,
полученные косвенными экспериментальными методами
(давление 101 кн/м², или 1 ат;
экстраполированные значения выделены)

Температура °К	Относительные значения [46]	$D_{\text{H-H}_2}$, см ² /сек	
		абсолютные значения [40] *	величины, вычис- ленные [44] по вязкости смеси
293	1,00	2,01	2,01
400	1,70	3,42	3,42
500	2,30	4,62	5,02
600	2,95	5,93	6,88
700	3,60	7,24	8,98

* Использовано вычисленное значение вязкости при 293° К.

Теоретические расчеты

Отсутствие экспериментальных данных по коэффициентам диффузии атомов и радикалов означает, что мы должны в большинстве случаев полагаться на теоретическое определение. Это очень сложно, поскольку для соединений с открытыми внешними электронными оболочками возможно множество потенциалов взаимодействия. Показано [45], что при соответствующем усреднении и подборе уравнения множество взаимосвязанных проблем можно

Коэффициенты атомно-молекулярной диффузии,
рассчитанные теоретическим путем
(давление 101 кН/м², или 1 ат)

Температура °K	D_{ij} , см ² /сек		
	N — N ₂ [48]	O — O ₂ [48]	H — H ₂ [47]
1000	2,34	2,40	17,2
1500	4,78	4,80	36,3
2000	7,95	7,87	62,0
2500	11,8	11,6	94,2
3000	16,4	15,9	133
3500	21,6	20,7	178
4000	27,5	26,2	230

объединить. Используя этот путь, [46], рассчитали потенциалы взаимодействия и интегралы соударения для различных пар, таких как N—N₂, O—O₂ и O—O. Затем эти значения были использованы для расчета коэффициентов диффузии и других характеристик переноса [47, 48]. Величины, приведенные в табл. XI-8, заимствованы из этой работы, это — лучшие из имеющихся данных. Однако необходимо помнить, что они — результат теоретического расчета и экспериментально не проверены. Значение для пары O—O₂, экстраполированное к комнатной температуре, однако хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными в табл. XI-6.

Как было предположено, рассмотренные неустойчивые соединения находятся в их основных электронных состояниях. Для электронно-возбужденных соединений (атомов, радикалов или молекул), имеющих значение для некоторых пламен, есть причина полагать [49], что рассматриваемые коэффициенты диффузии будут нормально малыми, поскольку расстояние эффективного взаимодействия будет большим. Имеется также вероятность обмена [45] между идентичными соединениями в различных электронных состояниях, которые должны воздействовать на коэффициент диффузии возбужденной частицы. Однако пока можно дать только приближенные оценки этим эффектам.

4. ТЕРМОДИФфуЗИЯ

Для большинства соединений в пламенах термодиффузия дает пренебрежимо малый эффект, но для очень легких компонентов, таких как H, H₂ и He, ею в некоторых частях пламени (см. гл. XII) нельзя пренебрегать. Рассмотрение термодиффузии значительно усложняет анализ данных, но, когда это необходимо только для одного соединения (обычно H₂), задачу вполне можно решить, если имеются достаточно точные данные для такого анализа.

Коэффициент термодиффузии k_T дан уравнением (V-26) и кратко уже обсуждался. Он измерен для нескольких пар газов при низких температурах [1], но для температуры пламен данные обычно отсутствуют. Можно ориентироваться на теоретические расчеты [1], однако они могут быть совершенно неудовлетворительными, поскольку коэффициент термодиффузии — это наиболее чувствительная в используемой потенциальной функции характеристика переноса.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Вследствие ведущей роли теплопроводности, особенно в прикладной теплопередаче, на ее изучение затрачено больше усилий, чем на изучение обычной диффузии массы. Это особенно справедливо в отношении опубликованных экспериментальных данных, количество которых весьма значительно. Данные получены для различных газов и охватывают широкие интервалы температур. Как было отмечено, любое реальное пламя включает в себя передачу тепла в многоатомной газовой смеси, но свойства смеси зависят исключительно от теплопроводности чистых компонентов

Экспериментальные методы

Большинство опубликованных данных по теплопроводности газов получено для стационарных систем, чтобы упростить решение соответствующего уравнения теплопроводности. Подробно этот вопрос рассмотрен Якобом [50]. Метод концентрического цилиндра, схема которого дана на рис. XI-5, *а*, был впервые использован Шлейермахером [51]. Экспериментальная установка представляет собой цилиндрическую трубу с коаксиальной электронагреваемой проволокой (обычно платиновой). Пространство между проволокой и трубой заполняют газом, а затем систему термостатируют. Зная установившийся приход тепла к проволоке, температуру проволоки и стенки трубы и геометрические параметры, можно рассчитать теплопроводность газа. Конечно, необходимо ввести ряд поправок, например на влияние концов и на теплопередачу излучением, так что для получения действительно точных данных этот метод требует усложнения и большого внимания. Трудности, как обычно, растут вместе с ростом темпера-

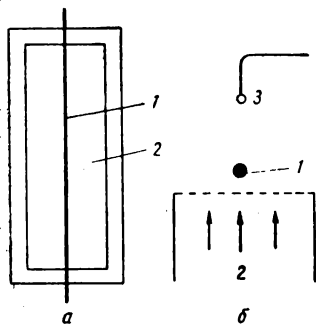


Рис. XI-5. Схематическое представление двух методов измерения теплопроводности газа:

а — горячая проволоочная ячейка Шлейермахера; *б* — проточная система с линейным источником Вестенберга де Хааза; 1 — нагревательная проволока; 2 — измеряемый газ; 3 — термодатчик

туры, особенно вследствие неоднородности поля температуры вокруг цилиндра и влияния свободной конвекции. Этот метод использовали многие исследователи: Эйкен [52], Кейс [53], Джонстон и Грилли [54] и Кеннулайк и Мартин [55].

Другой метод — более новый, хотя в основе его лежит старая идея, разработан Вестенбергом и де Хаазом [57]. Они использовали нагретую проволочку, т. е. линейный источник в движущемся газе. Измерив тепловой след за проволочкой в медленном ламинарном потоке газа, можно определить теплопроводность. Этот метод аналогичен вышеописанному методу точечного источника, использованному при изучении диффузии. При его применении отпадает необходимость в термостатировании. Метод использовали при температурах до 1100°K .

Опубликован стационарный вариант стандартного метода нагретой проволочной ячейки [56], допускающий существование свободной конвекции, которая благодаря применению очень длинной ячейки сводится к пренебрежимо малой величине. Температура центральной проволоки достигает 2100°K , а стены находятся при комнатной температуре, так что существуют высокие градиенты. Это — наивысшие температуры, при которых получены данные приемлемой точности.

Существующие сведения для инертных газов, вероятно, также точны, но методика имеет значительную неопределенность для двухатомных и многоатомных соединений, так как вполне вероятно, что на очень горячей центральной (вольфрамовой) проволоке будет происходить диссоциация молекул.

Для оценки теплопроводности газов при очень высоких температурах использовали и другие схемы (обычно применяли ударные трубы), но полученные результаты не намного точнее, поэтому эти схемы не обсуждаются.

Экспериментальные данные

В табл. XI-9 собраны данные, полученные при помощи вышеприведенных методов для чистых газов, представляющих интерес при изучении пламен. Представлены те данные, которые авторы считают наиболее надежными, некоторые из этих данных получены усреднением результатов нескольких различных исследователей. Достоверность результатов находится обычно в пределах 5%.

Как видно из табл. XI-9, данные о некоторых наиболее распространенных газах в пламенах имеются до вполне удовлетворительного температурного предела. O_2 и N_2 имеют особое значение, поскольку они часто находятся в большом избытке. Данные о многих соединениях, однако, отсутствуют, а пределы для важных органических молекул весьма ограничены.

Теплопроводность чистых газов, $\lambda \cdot 10^3$ *вт/(м·град)* [$\lambda \cdot 10^5$ *кал/(см·сек·град)*]

[illegible]

6. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Для чистого одноатомного газа строгая кинетическая теория дает следующее выражение коэффициента теплопроводности в первом приближении:

$$\lambda^0 = \frac{25kTc_v}{16m\Omega^{(2,2)}}, \quad (\text{XI-25})$$

где $c_v = 3k/2$ — теплоемкость при постоянном объеме (на молекулу);

m — молекулярная масса;

$\Omega^{(2,2)}$ — интеграл соударения.

Поскольку мы имеем дело с чистым газом, в котором возможны соударения только между подобными молекулами, то необходимо включить индекс для $i-i$ взаимодействия. Замечено, что для разбавленных газов, характерных для пламен, теплопроводность не зависит от давления.

Как и в случае диффузии, интеграл $\Omega^{(2,2)}$ является функцией температуры и при его вычислении потенциальная энергия взаимодействия вводится в явном виде. Можно рассмотреть те же пять потенциальных функций. Для жестких невзаимодействующих сфер уравнение имеет вид

$$\Omega^{(2,2)} = 2\sigma^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (\text{XI-26})$$

Объединив уравнения (XI-26) и (XI-25), получаем выражение

$$\lambda^0 = \frac{25}{32} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{c_v}{\sigma^2}. \quad (\text{XI-27})$$

Для модели Сюзерленда можно показать, что

$$\lambda^0 = \frac{25c_v (km/\pi)^{1/2} (k/\delta d)^{2/\delta} T^{1/2+2/\delta}}{16A^{(2)} \Gamma(4-2/\delta)}, \quad (\text{XI-28})$$

где $A^{(2)}$ — табулированная интегральная функция δ [1]. Простая температурная зависимость в этой модели весьма удобна.

Для экспоненциально-отталкивающего потенциала

$$\Omega^{(2,2)*} = \left(\frac{16\pi kT}{m} \right)^{1/2} \alpha^2 \rho^2 I_{(2,2)}. \quad (\text{XI-29})$$

Интегралы $I_{(2,2)}$ рассчитаны и приведены в [32].

В потенциале Леннарда — Джонса и модифицированном потенциале Бакингема используются интегралы, табулированные в приведенной форме [1, 34]:

$$\Omega^{(2,2)*} = \left(\frac{m}{\pi kT_i} \right)^{1/2} \frac{\Omega^{(2,2)}}{2\sigma^2}. \quad (\text{XI-30})$$

Для удобства практического расчета выражения коэффициента теплопроводности монокатомных газов для различных потенциалов представляют в следующем виде:

для жестких сфер

$$\lambda^0 = \frac{8,31 \cdot 10^{-2} (T/M)^{1/2}}{\sigma^3}; \quad (\text{XI-31})$$

для потенциала Леннарда — Джонса

$$\lambda^0 = \frac{8,31 \cdot 10^{-2} (T/M)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}}; \quad (\text{XI-32})$$

для модифицированного потенциала Бакингема

$$\lambda^0 = \frac{8,31 \cdot 10^{-2} (T/M)^{1/2}}{r_m^2 \Omega^{(2,2)*}}; \quad (\text{XI-33})$$

для экспоненциального отталкивания

$$\lambda^0 = \frac{4,155 \cdot 10^{-2} (T/M)^{1/2}}{\alpha^2 \rho^2 I_{(2,2)}}, \quad (\text{XI-34})$$

Уравнение (XI-28) должно служить общим выражением для потенциала Сюзерленда.

Определение потенциальных констант, которые должны быть использованы в различных моделях для расчета коэффициента теплопроводности, обычно отличается от аналогичного определения в случае диффузии, так как этот метод не включает подбора экспериментальных данных по теплопроводности. В принципе, конечно, это можно сделать (для одноатомных газов), но более общий метод использует вязкостные измерения, представленные в функции от температуры. Эти данные легче получить и они обычно более надежные. Одним из наиболее важных результатов строгой кинетической теории является то, что вязкость $[\eta]$ и коэффициент теплопроводности одноатомных газов связаны выражением

$$\lambda^0 = 16,2 \cdot 10^3 \frac{R\eta}{M}. \quad (\text{XI-35})$$

Таким образом, для нахождения обеих характеристик переноса используют одни и те же интегралы соударения и потенциальные параметры, поэтому величины, определенные по вязкостным данным, могут фигурировать в расчете коэффициента теплопроводности одноатомных газов. В температурном интервале, для которого вязкость найдена опытным путем, уравнение (XI-35) можно использовать для определения величины λ^0 . Это соотношение между λ^0 и η хорошо установлено. Для случая аргона пример приведен в табл. XI-10, в которой коэффициенты теплопроводности, непосредственно измеренные и рассчитанные по измеренной вязкости, очень хорошо согласуются.

Многоатомные неполярные газы

До сих пор обсуждение относилось к чистым одноатомным газам, для которых теория относительно проста и ясна. Однако все представляющие интерес газы в пламенах являются многоатомными (включая двухатомные соединения), за исключением пламен, сильно разбавленных благородным газом, для которого справедлива теория одноатомных газов. Однако в этом случае нужно учитывать влияние внутренних степеней свободы на теплопроводность. Особенно подробно эта проблема изучена для случая неполярных газов Гиршфельдером [66], использовавшим относительно простые аргументы. Более строгое и изящное исследование провели Мэсон и Мончик [67]. Важнейшие детали их работы рассматриваются в соответствующих разделах. Ниже мы остановимся на простом методе Гиршфельдера.

Чистый многоатомный газ можно представить как «реагирующую» смесь соединений со всевозможными состояниями внутренней энергии молекулы (т. е. с колебательной и вращательной, но только основное состояние — электронное). Чтобы определить теплопроводность такой «смеси», т. е. записать в виде уравнения тепловой поток как произведение λ и температурного градиента, необходимы два важных предположения. Первое из них связано с допущением, что распределение «соединений» по состояниям внутренней энергии характеризуется локальными термодинамическими (максвелловскими) равновесиями, так что оно является функцией только локальной температуры. Любая ситуация, при которой колебательная и вращательная температуры отличаются от обычной поступательной, будет, таким образом, нарушением этого условия. Эффект температурного градиента можно рассматривать как установление концентрационных градиентов соединений с различными состояниями внутренней энергии. Следовательно, тепловой поток, помимо переноса тепла молекулами с различной поступательной энергией, что обычно связывают с λ^0 , обусловлен диффузией различных соединений. Второе необходимое предположение заключается в том, что все соединения с различными состояниями внутренней энергии имеют один и тот же коэффициент самодиффузии* D_{ii} . Это существенное предположение позволяет исключить из рассмотрения электронные состояния. Если λ — теплопроводность многоатомного газа, а λ^0 — теплопроводность газа при отсутствии внутренних степеней свободы молекул, то, исходя из вышеприведенных предположений, можно показать, что

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = 1 - \delta_f + \frac{2}{5} \frac{\delta_{fc}}{R}, \quad (\text{XI-36})$$

* Как отмечают Мэсон и Мончик [67], это не совсем тот коэффициент самодиффузии, который измерен в эксперименте с изотопным следом, но для практических расчетов его можно использовать, так как вносимая ошибка мала.

где c — молярная теплоемкость при постоянном давлении;
 $[\delta_f]$ — безразмерный параметр, определяемый как

$$\delta_f = \frac{5R}{2} \frac{ND_{ii}}{\lambda^0} = \frac{4\Omega^{(2,2)*}}{5\Omega^{(1,1)*}}. \quad (\text{XI-37})$$

Множитель $5R/2$ — это значение c для одноатомного газа, так что δ_f можно выразить как число Льюиса для фиктивного газа, представляемого в виде одноатомного. Значение δ_f зависит от потенциальной функции, используемой для приблизительного описания поведения газа, но она имеет примерно одно и то же значение для всех моделей. Таким образом, для жестких сфер Бакингема величина δ_f слабо зависит от температуры и меняется от 0,88 до 0,90 в интервале температур, обычно представляющих интерес при изучении горения. Гиршфельдер предлагает усредненное значение $\delta_f = 0,885$, как близко аппроксимируемое всеми дающими хорошее совпадение потенциалами. Подставляя это значение в уравнение (XI-36), получаем

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = 0,115 + 0,0426c, \quad (\text{XI-38})$$

где c — молярная теплоемкость, $\text{дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ [$\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$].

Это уравнение дает конечное выражение модифицированной поправки Эйкена (первоначальная поправка Эйкена соответствовала $\delta_f = 2/3$). Приведенное соотношение очень полезно для расчетов, связанных с многоатомными газами.

Сущность вклада Мэсона и Мончика [67] в изучение многоатомного газа заключается в устранении необходимости предполагать равновесие между внутренними и поступательной степенями свободы. Используя формальную кинетическую теорию, которая учитывает неупругие столкновения, Мэсон и Мончик смогли объединить вращательное и колебательное (при обычных температурах пламен только первое из них играет роль) время релаксации в поправке типа «Эйкена» к коэффициенту теплопроводности одноатомных газов. Модифицированная Эйкеном поправка Гиршфельдера, приведенная выше, была затем получена как первое приближение к более строгой теории. Это позволило выражение для описания неравновесной внутренней энергии привести к лучшему соответствию с экспериментом при низких температурах, что наиболее важно для этой области. Поправка, полученная по более тщательно разработанной теории для высоких температур пламени, очень мало отличается от простой модифицированной поправки Эйкена, используемой для практических расчетов. Поправку Эйкена применяют обычно в тех случаях, когда отсутствуют экспериментальные данные по теплопроводности. Но результаты обработки Мэсона и Мончика представляют собой значительный прогресс, поскольку они позволяют вывести простую теорию на много более прочной основе,

Подводя итог изложенному выше, можно сказать, что наиболее удовлетворительным методом теоретического расчета высокотемпературной теплопроводности чистого неполярного многоатомного газа является использование вязкостных данных для расчета величины λ^0 по уравнению (XI-35).

Если вязкостные данные при требуемой температуре отсутствуют, то вычисляемые по экспериментальным вязкостям при низких температурах потенциальные параметры (такие, как Леннарда — Джонса, см. табл. XI-5) должны быть использованы в уравнении (XI-32) для расчета λ^0 . Когда же известны параметры для другой потенциальной функции, их можно использовать в уравнениях (XI-28), (XI-33) или (XI-34). Затем уравнение (XI-38) с соответствующими данными s при требуемой температуре даст значение λ . В табл. XI-10 приводятся некоторые примеры обработки таким путем данных для распространенных газов. Экспериментальные значения вязкостей и теплоемкостей заимствованы из [34]. Общее соответствие с измеренными значениями λ — хорошее.

Таблица XI-10

Сравнение значений коэффициентов теплопроводности, полученных экспериментальным путем и рассчитанных по вязкостям при использовании модифицированной поправки Эйкена, $\lambda \cdot 10^3$ вт/(м·град) [$\lambda \cdot 10^5$ ккал/(м·град)]

Газ	300° К		500° К		1000° К	
	$\lambda_{\text{расч}}$	$\lambda_{\text{эксп}}$	$\lambda_{\text{расч}}$	$\lambda_{\text{эксп}}$	$\lambda_{\text{расч}}$	$\lambda_{\text{эксп}}$
Ar	18,0 [4,3]	17,58 [4,2]	26,35 [6,3]	26,35 [6,3]	42,2 [10,1]	43,1 [10,3]
N ₂	26,8 [6,4]	25,55 [6,1]	39,7 [9,5]	39,5 [9,2]	66,9 [16,0]	65,7 [15,7]
O ₂	27,2 [6,5]	25,55 [6,1]	4,2 [1,00]	4,2 [9,8]	74,9 [17,9]	70,6 [16,9]
H ₂	185,8 [45]	177,5 [43]	268,0 [64]	271,5 [65]		
CO	26,8 [6,4]	25,10 [6,0]	40,2 [9,6]	38,5 [9,2]		
CO ₂	16,71 [4,0]	16,30 [3,9]	33,45 [8,0]	33,6 [7,8]	67,3 [16,1]	70,3 [16,8]
Воздух	27,2 [6,5]	26,35 [6,3]	39,7 [9,5]	40,0 [9,7]	68,2 [16,3]	67,7 [16,2]

Полярные газы

Осложнения, обусловленные полярностью молекул в отношении теплопроводности, имеют наибольшее значение вследствие возможности передачи внутренней (вращательной) энергии в резонансных соударениях без воздействия на поступательную энер-

гию. Физически это можно представить как переход скользящего соударения в кажущееся почти лобовое соударение, в результате передачи одной молекулой вращательного кванта энергии другой, так что создается впечатление более значительного искривления траектории первой молекулы, чем это есть в действительности. Общим результатом этого является снижение эффективного коэффициента диффузии для внутреннего переноса и, таким образом, теплопроводности.

Это явление рассматривали Мэсон и Мончик [67] для полярных молекул различных типов. В действительности резонансная поправка довольно мала, исключение составляет поправка для малолинейных молекул, подобных HCl, или нелинейных H₂O, когда вращательный квант представляет собой значительное количество энергии. В большинстве случаев необходимые для применения теории данные о времени вращательной релаксации отсутствуют. Обычно достаточно обработать данные по многоатомному газу описанным методом, т. е. пренебречь полярностью молекул.

Смеси

Как видно из практических примеров (см. гл. XII), в большинстве расчетов пламен используют коэффициенты теплопроводности для чистого газа, присутствующего в большом избытке (разбавитель). В противном случае, необходимо оценить коэффициент теплопроводности смеси как функцию температуры. Теоретически строгая обработка даже для одноатомной газовой смеси является очень громоздкой [1], хотя и полностью разработана. Для многоатомных газовых смесей обработка Мэсон—Мончика [68] мало приемлема. Для многоатомных газовых смесей наиболее подходит теория Гиршфельдера [69]. Предполагая полное равновесие внутренних и поступательной степеней свободы, можно записать

$$\lambda_{\text{см}} = \lambda_{\text{см}}^0 + \frac{\sum_i (\lambda_i - \lambda_i^0) (X_i / D_{ii})}{\sum_i X_j / D_{ij}}, \quad (\text{XI-39})$$

где $\lambda_{\text{см}}^0$ — поступательная теплопроводность смеси — сложная функция состава, молекулярных масс, коэффициентов диффузии, теплопроводности чистого компонента и интегралов соударения [70].

Коэффициенты теплопроводности чистого газа λ_i предположительно получены экспериментальным или расчетным путем. Необходимо иметь все коэффициенты бинарной диффузии D_{ij} для различных пар в смеси. Гипотетическая одноатомная проводимость λ_i^0 может быть получена из вязкости по уравнению (XI-35), а D_{ii} — по соотношению (XI-37). Таким образом, величину $\lambda_{\text{см}}$ со всеми

введенными экспериментальными данными можно рассчитать или непосредственно, или используя хорошо обоснованные соотношения кинетической теории. Проведено достаточно успешное сравнение такого расчета с экспериментальными данными для пар N_2-CO_2 и H_2O-O_2 (полярностью H_2O пренебрегали) в некотором интервале температур [56, 58]. Хотя резонансная поправка, ранее отмеченная для H_2O , должна влиять на расчеты смеси H_2O-O_2 , но соответствие с расчетом достаточно хорошее и без ее учета.

Наконец, следует упомянуть о так называемой «эффективной» теплопроводности в смеси химически реагирующих газов — термине, который в настоящее время становится модным. Пламя определенно относится к такой категории. Везде, где идут химические реакции в движущейся системе и где имеются градиенты концентрации различных химических соединений, энергия передается диффузией так же, как и проводимостью и конвекцией. Это выявлено в гл. III [уравнение (III-15)] и обсуждается подробно в гл. XII. Мы рассматриваем решение задачи теплопередачи в пламенах с этой фундаментальной точки зрения, т. е. разделяя механизмы переноса тепла, так что в любой точке (по температуре) химически реагирующей системы, такой, как пламя, смесь обладает определенной теплопроводностью, которая является действительной молекулярной характеристикой этой смеси. В определенных случаях [66] значительно полезнее находить «эффективную» теплопроводность для реагирующей смеси в виде величины, которая после умножения на температурный градиент даст общий тепловой поток. Легко понять, что такую «эффективную» теплопроводность можно определить только тогда, когда время реакций значительно меньше времени диффузионных процессов, и смесь можно рассматривать как химически равновесную при данной локальной температуре. Эта методика совершенно аналогична обсуждавшейся ранее в связи с поправкой Эйкена для многоатомных газов. Вклады диффузии в общий тепловой поток, таким образом, содержатся в «эффективной» теплопроводности. Для пламен такая концепция не является полезной, поскольку они не относятся к системам, с локальным химическим равновесием. Таким образом, нет необходимости говорить о том, что реагирующая смесь фундаментально отличается от нереагирующей системы, когда речь идет об основной концепции теплопроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirschfelder J. O. a. oth. The Molecular Theory of Gases and Liquid. John Wiley and Sons, Inc, N.-Y., 1954 (Гиршфельдер Дж. и др. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. ИЛ, 1961).
2. Loschmidt J. Sitz. Ber. Acad. Wiss. Wien, 1870, B. 61, S. 367.
3. Stefan J. Sitz. Ber. Acad. Wiss. Wien, 1871, B. 63, S. 63.
4. Jost W. Diffusion in Solid, Liquids and Gases, Academic Press Inc., N.-Y., 1952.

5. Von Obermayer A. Sitz-Ber. Akad. Wiss. Wien, 1887, B. 86, S. 546.
6. Boardman L. E., Wild N. E. Proc. Roy. Soc., 1937, A 162, p. 511.
7. Клибанов Т. М. и др. ЖТФ, 1942, т. 12, с. 14.
8. Boyd C. A. a. oth. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 548.
9. Streblov R. A. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 2101.
10. Bunde R. E. Univ. Wisc. Naval Res. Lab. Rept. CM-850, 1955.
11. Winkelmann A. Wied. Ann., 1884, v. 22, p. 1.
12. Trautz M., Ludwig O. Ann. Physic., 1930, v. 5, p. 887.
13. Schwartz F. A., Brow J. E. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 640.
14. Walker R. E., Westenberg A. A. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 1139, 1147, 1959; v. 31, p. 519, 1960, v. 32, p. 436, 1962; v. 36, p. 3499.
15. Walker R. E. a. oth. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 891.
16. Ember G. a. oth. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 813.
17. Waldman L. Naturwiss., 1944, v. 32, p. 223.
18. Nettley P. T. Proc. Roy. Soc. (London), 1954, B. 67, p. 753.
19. Saxena S. C., Mason E. A. Mol Phys., 1959, v. 2, p. 264.
20. MacKenzie J. E., Melville H. W. Proc. Roy. Soc. (Edinburgh), 1933, v. 53, p. 255.
21. Le Blanc M., Wuppertman G. Z. Physik. Chem., 1916, v. 91, p. 143.
22. Chapman S., Cowling T. G. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge Press, L, 1939 (Чепмен С. и Каулинг Т. Д. Математическая теория неоднородных газов. Пер. с англ. ИЛ, 1960).
23. Wall F. T., Kidder G. A. J. Phys. Chem., 1946, v. 50, p. 235.
24. Fairbanks D., Wilke C. R. Ind. Eng. Chem., 1950, v. 42, p. 471.
25. Wilke C. R. and Lee C. Y. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 1253.
26. Mason E. A. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 75.
27. Zener C. Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 556.
28. Monchick L. Phys. Fluids, 1959, v. 2, p. 695.
29. London F. Trans. Faraday Soc., 1930, v. 33, p. 222.
30. Mason E. A. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 169.
31. Amdur I. a. oth. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 1071; 1957, v. 27, p. 527.
32. Mason E. A. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 49.
33. Svehla R. A. NASA Techn. Rept. R-132, 1962.
34. Monchick L. and Mason E. A. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 1676.
35. Mason E. A., Monchick L. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 2746.
36. Walker R. E. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 2196.
37. Walker R. E. Phys. Fluids, 1961, v. 4, p. 1211.
38. Krongelb S. and Strandberg M. W. P. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1196.
39. Young R. A. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1044; 1961, v. 34, p. 1295.
40. Wise H. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 2139.
41. Ninth Symposium (International) on Combustion. Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 743.
42. Harteck P. Z. Phys. Chem., 1928, v. 139, p. 98.
43. Amdur I. J. Chem. Phys., 1936, v. 4, p. 339.
44. Weissman S., Mason E. A. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 794.
45. Mason E. A. a. oth. Phys. Fluids, 1959, v. 2, p. 688.
46. Yun K. S., Mason E. A. Phys. Fluids, 1962, v. 5, p. 380.
47. Vanderslice J. T. a. oth. Phys. Fluids, 1962, v. 5, p. 155.
48. Yun K. S. a. oth. Phys. Fluids, 1962, v. 5, p. 672.
49. Hirschfelder J. O. and Eliason M. A. Article in monograph, Instable Chemical Species Free Radicals, Ions and Excited Molecules, New York Academy of Sciences, 1957.
50. Jacob M., Heat Transfer. John Wiley and Sons, Inc., N.-Y., 1949 (Якоб М. Вопросы теплопередачи. Пер. с англ. ИЛ, 1960).
51. Schleiermacher A. Wied. Ann., 1888, v. 34, p. 623.
52. Eucken A. Physik Z., 1911, v. 12, p. 1101.
53. Keyes F. G. Trans. ASME, 1949, v. 71, p. 939.

54. Johnston H. L., Grilly E. R. J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 233.
55. Kannuliuk N. G., Martin L. H. Proc. Roy. Soc. (London), 1933, A141, p. 144.
56. Wilson H. A. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1904, v. 14, p. 406.
57. Westenberg A. A., de Haas H. Phys. Fluids, 1962, v. 5, p. 266; 1963, v. 6, p. 617.
58. Blais N. C., Mann J. B. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1459.
59. Tables of Thermal Properties of Gases, Natl. Bur. Std. (U. S.), Circ., 1955.
60. Vargaftic N. B. and Oleschuk O. N. Izvest. Vses Teplotekhn. Inst., 1946, v. 15, p. 7.
61. Keyes F. G. Trans. ASME, 1954, v. 76, p. 809.
62. Vines R. G., Bennett L. A. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 360.
63. Schafer K., Reiter F. W. Z. Elektrochem., 1957, B. 61, S. 1230.
64. Kannuliuk W. G., Carman E. H. Proc. Phys. Soc. (London), 1952, B. 65, p. 701.
65. Eucken A. Physik Z., 1913, B. 14, S. 324.
66. Hirschfelder J. O. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 282, 274.
67. Mason E. A., Monchick L. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1622.
68. Monchick L. a. oth. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 654.
69. Hirschfelder J. O. Sixth Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp., N.-Y., 1957, p. 351 (Вопросы горения. Материалы VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Metallurg-издат, 1963).
70. Muckenfuss C., Curtiss C. F. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 1273.
71. Fenimore C. P., Jones G. W. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 220.

ФИЗИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ПО СТРУКТУРЕ ПЛАМЕНИ

В предшествующих главах описаны экспериментальные методы, применяемые для получения данных по структуре ламинарного пламени, а также математический анализ для приведения данных к удобной форме. Представляется необходимым исследовать пределы, для которых такие данные могут дать полезную информацию. Это, вероятно, — наиболее трудная задача. Уместно разделить обсуждение на две части: физическую интерпретацию, излагаемую в этой главе, и химическую интерпретацию (гл. XIII). Каждая из этих частей в свою очередь делится в соответствии с ростом сложности данных. Поскольку вся эта область еще активно разрабатывается, не будем пытаться исчерпывающе охватить имеющуюся литературу. Вместо этого обсудим примеры наиболее важных типов исследования, указывая информацию, которая может быть получена. В рассмотрение включены только те исследования, которые подвергнуты в какой-то степени количественной интерпретации. Даются примеры величин важных физических процессов в типичном пламени.

1. ПРОВЕРКА ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ

Хотя теория пламени сформулирована в общем случае для трехмерного явления, для практической интерпретации данных по структуре пламени требуется, по крайней мере, его квази-одномерное поведение.

Соответствующие уравнения выведены в гл. V, ниже мы рассмотрим пределы соответствия трехмерных лабораторных пламен одномерной модели.

Во-первых, необходимо различать идеализированное одномерное пламя, рассматриваемое в теории, и квази-одномерное пламя, получаемое экспериментатором. Первое требует соответствия равенству $\rho v = \text{const}$, в то время как последнее требует только того, чтобы пламя можно было описать количественно при помощи простой линейной координаты, т. е. $\rho v A = \text{const}$. В общем случае получить в опытах идеальную модель невозможно, поскольку это требует бесконечной поперечной протяженности фронта пламени. Большинство лабораторных пламен являются квази-одномерными,

что означает наличие поперечных градиентов вдоль фронта пламени, много меньших по сравнению с градиентами в направлении распространения. Использование квази-одномерной модели требует применения теорем усреднения, обсуждавшихся в гл. V.

В этом отношении сферическое пламя — особо важный случай. Это идеальный тип одномерного пламени. Его уравнение сохранения общей массы такое же, как и для квази-одномерного случая ($\rho vA = \text{const}$), но изменение площади трубки тока, найденное путем геометрических расчетов, может быть более точным, чем полученное из эксперимента. Другая особенность заключается в том, что из сферической симметрии автоматически следует равенство нулю поперечных градиентов независимо от радиуса. Это не является необходимой чертой квази-одномерных пламен. Практически большинство экспериментальных сферических пламен имеет достаточно большие радиусы, чтобы удовлетворять требованиям квази-одномерного режима, хотя радиус кривизны некоторых диффузионных пламен «точечного источника» сравним с толщиной первичной реакционной зоны.

Экспериментальная проверка квази-одномерности пламени

С практической точки зрения пламя будет соответствовать квази-одномерной модели, если градиенты переменных величин вдоль направления распространения (z) больше градиентов вдоль ортогональных «безразличных» координат (x , y). Это можно проверить экспериментально, измеряя z профиль некоторой переменной температуры, скорости и других переменных при различных положениях вдоль фронта пламени и показывая, что они одни и те же. Такая проверка может быть выполнена на одном пламени или на нескольких пламенах различной макроскопической формы при одинаковом давлении и начальном составе смеси, поскольку последнее эквивалентно изменению координаты x или y .

Проверка этого типа позволила использовать три геометрические формы стехиометрического пропан-воздушного пламени при давлении 25 кн/м^2 ($0,25 \text{ ат}$). Это — конус, пуговичная форма и сфера, представленные на рис. II-8. Компоненту скорости газа, нормальную к светящейся зоне, измеряли при помощи метода трассирующей частицы (гл. VI), результаты измерения показаны на рис. XII-1. Кривые усреднены по многим отдельным определениям скорости. Эти результаты ясно демонстрируют единственность одномерной модели для данной начальной смеси. Несмотря на колебания расхода исходного газа, обусловленные различием формы, в реакционной зоне три кривые совпадают.

Точки, соответствующие этой зоне, выделены на рис. XII-2, где скорость газа, нормальная к светящейся зоне, при ее минимальном (v_0) и максимальном (v_m) значении изображена в абсолютных

единицах как функция координаты (y) вдоль фронта пламени. Минимальные значения не зависят от y и равны для всех трех пламен, что показывает одномерность и единственность скорости

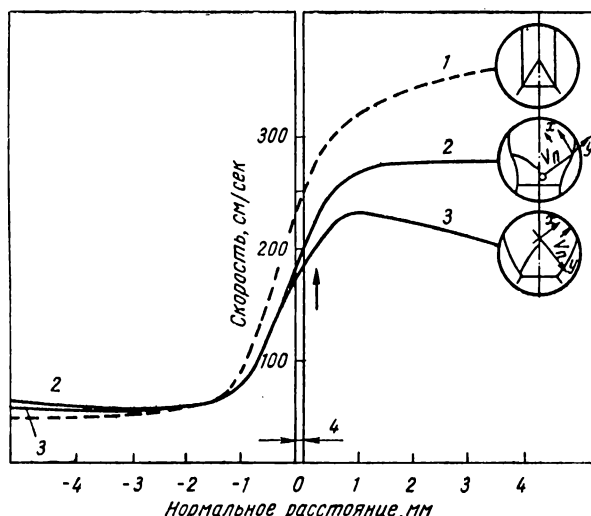


Рис. XII-1. Профили компоненты скорости, нормальной к светящейся зоне пламен различной геометрии [1]:

1 — идеальный случай, $\rho v = \text{const}$; 2 — перевернутое пламя (V-образное); 3 — коническое пламя; 4 — светящаяся зона

пламени v_0 для данной смеси при одной и той же температуре и давлении. Максимальные значения v_m хотя и показывают небольшое различие между пламенами вследствие действия внешних

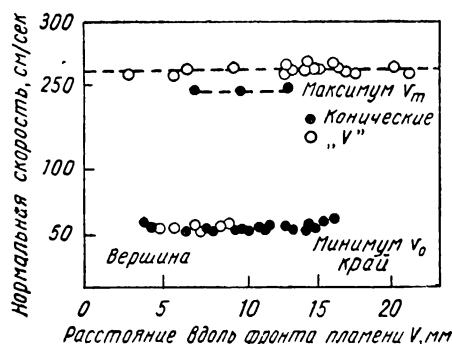


Рис. XII-2. Максимальные и минимальные нормальные скорости газа, полученные в различных точках вдоль фронта пламен разной геометрии [1]

геометрических эффектов, также независимы от y , как это и требуется по условиям одномерности.

Такое совпадение первичных реакционных областей — весьма интересное наблюдение. Применимость одномерной модели к пла-

мени не является достаточным условием для независимости фронта пламени от внешней геометрии и входной геометрии трубки тока. Эффект предельного искривления в пламени должен быть заметным. Данные, приведенные на рис. XII-1, показывают, что на реакционную зону не оказывают влияния умеренные изменения параметров в поперечном сечении трубки тока и что кривизна фронта пламени является независимой [2]. Это легко понять, рассматривая структуру типичного фронта пламени, которое можно считать состоящим из серии пространственно хорошо определяемых зон (рис. XII-3). Для иллюстрации степени пространственного раз-

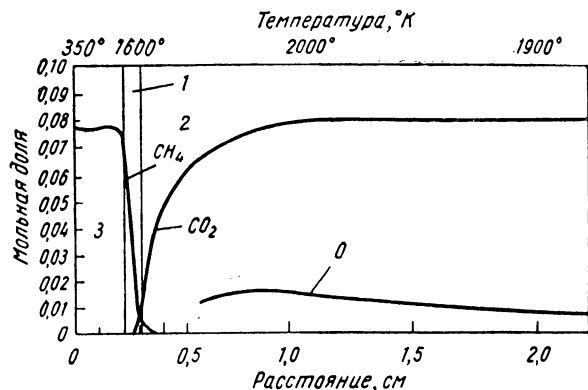


Рис. XII-3. Пространственное разделение в метан-кислородном пламени:

1 — первичная реакционная зона; 2 — вторичная реакционная зона; 3 — зона переноса

ления реакционных зон молярные потоки (в относительных единицах) CH_4 , CO_2 и O отложены как функции координаты с дополнительной температурной шкалой.

В первой области единственно важным процессом является молекулярный перенос (диффузия и теплопроводность), скорости реакции пренебрежимо малы, хотя наблюдаются значительные изменения состава и температуры. Эта зона переноса сменяется относительно узкой первичной реакционной зоной, которая примерно совпадает со светящейся зоной. Протяженность сменяющих ее одной или нескольких вторичных реакционных зон больше чем первичной реакционной зоны. Эти вторичные реакционные зоны могут воздействовать на первичную реакционную зону только в результате процессов молекулярного переноса, а количественное рассмотрение типичного случая показывает, что влияние этих вторичных зон незначительно [2]. Таким образом, оказывается, что при определении скорости распространения пламени большее значение имеет первичная реакционная зона, температура которой

относительно высокая. Эта зона достаточно узка по сравнению со всей толщиной фронта пламени.

Рассматривая с этой точки зрения факторы первого порядка, искривляющие фронт пламени и влияющие на его скорость, можно видеть, что они относятся к форме трубок тока, входящих в первичную реакционную зону. Это становится ясным при сравнении скоростных профилей плоского пламени с соответствующими профилями сферического пламени (рис. XII-4). Скоростные профили, указанные на этом рисунке, вычислены по температурным профи-

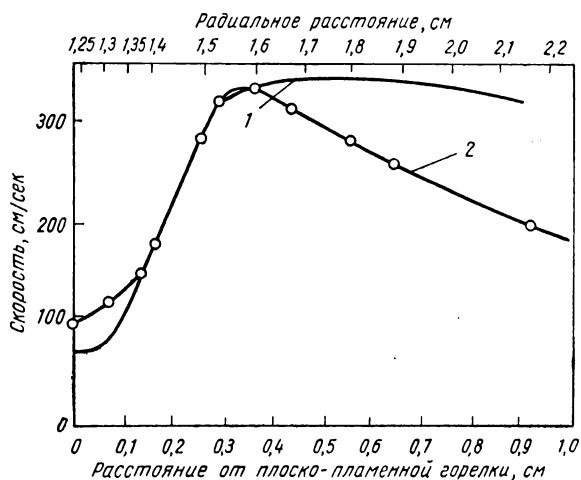


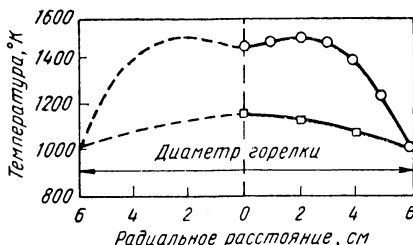
Рис. XII-4. Профили скорости плоского и сферического пламен с идентичными начальными условиями ($T_0 = 315^\circ \text{K}$; $p = 10,13 \text{ кн/м}^2$, или $0,1 \text{ ат}$, $X_{\text{CH}_4} = 0,078$; $X_{\text{O}_2} = 0,92$):

1 — скорость (плоское пламя); 2 — скорость (сферическое пламя)

лям, которые показывают аналогичное совпадение. Почти полное совпадение наблюдается в первичных реакционных зонах, несмотря на общее различие в кажущихся скоростях пламен. В ряде случаев (сферические пламена, бунзеновские пламена, опрокинутые пламена пуговичной формы, искро-воспламененные свободно распространяющиеся пламенные ядра) рассматриваемый геометрический эффект может количественно соответствовать этим различиям, так что истинное изменение скорости реакции и распространения пламени с искривлением будет меньше обычных пределов экспериментальной ошибки (2%). Кривизна, требуемая для заметного возмущения первичной реакционной зоны, является следствием сильных эффектов поперечной диффузии. Это должно приводить к возмущению первичной реакционной зоны, как в случае ячеистых пламен.

Применимость квази-одномерной модели к плоским пламенам показана [3, 4] неизменностью температурного профиля вдоль фронта метан-кислородного пламени при давлении $10,1 \text{ кн/м}^2$ ($0,1 \text{ ат}$) (рис. XII-5). Таким образом, можно сделать вывод о том,

Рис. XII-5. Радиальные профили температур на разном удалении от плоскопламенной горелки ($p=10,1 \text{ кн/м}^2$, или $0,1 \text{ ат}$; $X_{\text{CH}_4}=0,078$; $X_{\text{O}_2}=0,92$ [3])



что идея одномерности при наличии поперечной протяженности нашла достаточно полное подтверждение для различных неплоских пламен и что эту идею можно использовать при необходимости. Ячеистые пламена, конечно, являются исключением из этого обобщения.

Экспериментальная проверка на сферическом пламени

Сферические пламена являются одномерными по форме [5] и, следовательно, они особенно полезны при исследовании пламен, поскольку нет необходимости в прямом измерении площади трубки тока. Это избавляет исследователя от трудных аэродинамических измерений (раздел 3, гл. X). Практически получаемые сферические пламена, конечно, не полностью симметричны вследствие наличия торможения инжекции, влияния силы тяжести и эффектов, обусловленных возмущающим действием подающих сопел. Эти аспекты были детально исследованы [6, 7]. Рис. XII-6 показывает температурные профили вдоль различных радиусов сферического пламени.

Можно сказать, что степень симметрии вполне достаточна для количественного изучения пламени на протяжении нескольких сантиметров за источником и на большей части сферической поверхности, исключая угол в 45° , образуемый вокруг подающей трубки. Одно выходное отверстие лучше разместить в верхней части для нейтрализации эффекта гравитации. Размещение подающих отверстий не имеет значения. Оболочка не обязательно должна быть сферической формы, но в больших оболочках могут наблюдаться конвекционные эффекты для области горения газа [6]. Например, в пламени при давлении 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$) конвекционные эффекты заметны в системе объемом 12 дм^3 , но ничтожно малы в системе объемом 5 дм^3 , однако в малом объеме нет условий для

завершения реакции [8]. Этот недостаток не мешает исследовать такие пламена, однако расчеты нельзя использовать для контроля достоверности отборов в горящем газе.

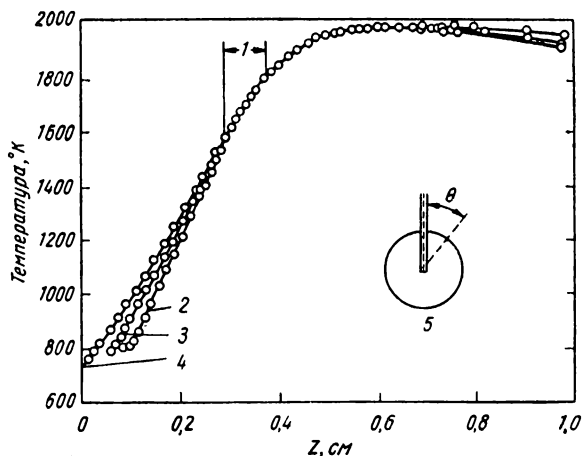


Рис. XII-6. Радиальные профили температур в сферическом пламени [6] ($p = 10,1 \text{ кн/м}^2$, или $0,1 \text{ ат}$; $X_{\text{CH}_4} = 0,078$; $X_{\text{O}_2} = 0,92$):

1 — светящаяся зона; 2 — поверхность шара, $\theta = 180^\circ$;
3 — поверхность шара, $\theta = 90^\circ$; 4 — поверхность шара, $\theta = 45^\circ$; 5 — вид сбоку

2. ФИЗИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОФИЛЕЙ

Тепловая модель

Измерение температурных профилей поперек зон ламинарного пламени — сравнительно простое по выполнению исследование структуры. И не удивительно, что исторически сначала было выполнено именно оно. При пренебрежении изменениями в составе газа поперек зоны пламени модель пламени становится чисто тепловой. При приравнивании нулю всех диффузионных скоростей основное уравнение сохранения энергии (V-4) для плоского пламени приобретает вид

$$\rho_0 v_0 \bar{H} - \lambda \frac{dT}{dz} = \text{const.} \quad (\text{VII-1})$$

Отношение площадей A считается постоянным и равным единице. Так как температурный градиент dT/dz всегда положителен, согласно нашему предположению, и достигает нуля на горячей и холодной границах, член $(-\lambda dT/dz)$ для зоны пламени можно считать минимальным. Тепловая модель уравнения (XII-1), таким образом, требует, чтобы член, характеризующий энтальпию

конвективного потока $\rho_0 v_0 \bar{H}$, достигал максимума, иначе не будет удовлетворено условие сохранения энергии. Это прямое следствие пренебрежения диффузией было впервые замечено Льюисом и Эльбе [9]. В то время можно было предполагать, что этот максимум энтальпии, так называемый «избыток энтальпии», является фундаментальным свойством ламинарного пламени и что он необходим для устойчивого распространения пламени, а также что он связан с минимумом энергии воспламенения.

Последующая экспериментальная работа, обсуждаемая ниже, показала, однако, что пренебрежение диффузией не является объяснением. Энтальпия конвективного потока ($\rho_0 v_0 \bar{H}$) представляет собой простую функцию связанных значений диффузионного и конвективного потоков и, вероятно, не имеет решающего значения.

Зона предварительного подогрева

Для чисто тепловой модели при $A = 1$ строгое соотношение (V-37) приводится к виду

$$Q = \frac{d}{dz} \lambda \frac{dT}{dz} - \rho_0 v_0 \frac{dT}{dz} \sum_i \frac{f_i c_i}{M_i}, \quad (\text{XII-2})$$

так как в отсутствие диффузии величина G_i равна массовой доле f_i . Выражение $\sum_i f_i c_i / M_i$ можно заменить некоторой средней (по температуре) теплоемкостью C для смеси, если не рассматривается изменение состава. Для зоны предварительного подогрева до начала любого тепловыделения, обусловленного протекающей реакцией, $Q = 0$, поэтому уравнение (XII-2) можно легко проинтегрировать с тем, чтобы получить простое уравнение теплопроводности. Сравнение температурного профиля, рассчитанного таким путем, с измеренным профилем показывает, что точка, в которой они начинают расходиться, служит началом тепловыделения и химической реакции.

Примером такой интерпретации температурного профиля является работа Диксон-Льюиса и Вильсона [10]. Они определяли температурный профиль в метан-воздушном пламени на прямоугольной горелке при атмосферном давлении методом показателя преломления (раздел 3, гл. VII). Помимо развития методики измерения температуры, основной результат работы заключался в приблизительном определении координаты, а следовательно, и температуры начала тепловыделения. Затем последняя рассматривалась как «температура воспламенения». Учитывая невысокую точность измерения, так же как и неопределенность состава газа в этой точке, сомнительно, чтобы любое количественное значение можно было привязать к результату, даже если сама по себе концепция температуры воспламенения имеет ценность. Тем не менее эта работа интересна своей оригинальностью.

Аналогичное, но более тщательное исследование было выполнено Фридманом и Бурке [11]. Методика термопары (раздел 1, гл. VII) была использована для плоского пропан-воздушного пламени при низком давлении, так как было необходимо расширить зону, в пределах которой производили измерения. Данные имели хорошую точность, на рис. XII-7 они воспроизводятся в виде точек, соединенных сплошной линией. Исследование проводили при отношении воздух—топливо 29,2; давление составляло $15,98 \text{ кн/м}^2$ ($0,059 \text{ ат}$). Точку начала тепловыделения определяли описанным выше методом [12]

при теплоемкости газовой смеси, усредненной по температуре:

$$\bar{c}(T) = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T \sum_i (f_i)_0 \bar{c}_i dt. \quad (\text{XII-3})$$

Используя приближенные данные для воздуха [$\lambda/c(t) \sim T^{0,75}$] и решая уравнения (XII-2) при $Q = 0$, получаем

$$\begin{aligned} \rho_0 v_0 \left(\frac{\bar{c}}{\lambda} \right)_0 z = & \frac{4}{3} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{0,75} + \\ & + \ln \left[\frac{(T/T_0)^{0,25} - 1}{(T/T_0)^{0,25} + 1} \right] + \\ & + 2 \tan^{-1}(T/T_0)^{0,25} + \text{const}. \end{aligned} \quad (\text{XII-4})$$

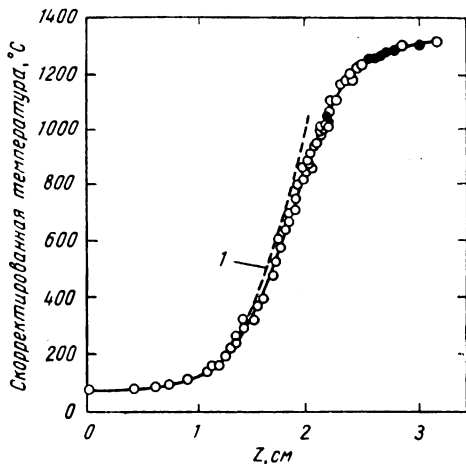


Рис. XII-7. Профиль температуры, полученный с помощью термопары в плоском пламени низкого давления [14]:

1 — теоретическая кривая зоны предварительного подогрева

Постоянную интегрирования можно найти для некоторого значения T/T_0 в определенной точке z зоны подогрева. Используя эту методику, Фридман и Бурке рассчитали теоретическую кривую, показанную пунктиром на рис. XII-7. Эта кривая начинает отличаться от экспериментальной кривой при температуре около 300°C , которая может быть взята в качестве точки начала тепловыделения. Затем авторы сделали важное открытие, что «температура воспламенения», определяемая таким образом, крайне чувствительна к зависимости $\lambda/\bar{c}(T)$. Когда они повторили расчет, полагая $\lambda/\bar{c}(T) \sim T^{0,93}$, то оказалось, что теоретическая и экспериментальная кривые совпадают до температуры 1000°C .

Ими рассмотрена неопределенность относительно реального значения $\lambda/\bar{c}(T)$ и ее температурная зависимость, поскольку малые количества других веществ значительно влияют на параметры,

особенно на значение λ . Таким образом, становится ясно, что зона предварительного нагрева не может быть уверенно определена таким путем.

Скорость тепловыделения

Хотя значения Q , получаемые из температурных профилей (так же как и при более полном анализе), однозначно связаны с химическими процессами, протекающими в пламени, и обсуждаются в гл. XIII, некоторые замечания уместно сделать и в этом разделе. Вернемся к работе Фридмана и Бурке [11]. Рассмотрим профиль Q , полученный авторами и воспроизведенный как сплошная линия на рис. XII-8. Производные температуры, необходимые для использования в уравнении (XII-2), получены численно. Отчетливо видна характерная форма профиля Q , т. е. острый максимум в области светящейся зоны. Как будет рассмотрено позже, это — зона, в которой происходят быстрые реакции. Доля общего тепловыделения (раздел 6, гл. V) при данном положении z

$$\varepsilon = \frac{\int_0^z Q dz}{\int_0^\infty Q dz} \quad (\text{XII-5})$$

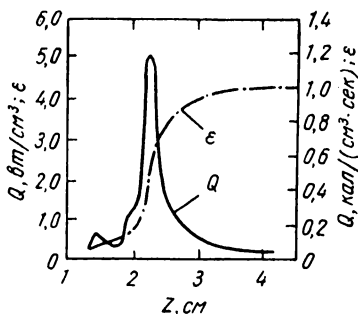


Рис. XII-8. Профили объемной (Q) и относительной (ε) скорости тепловыделения в плоском пламени при низком давлении [11]

представлена на рис. XII-8 как штрих-пунктирная линия. К концу светящейся зоны ($z \approx 2,3$ см) выделяется приблизительно 60% тепла.

Оставшаяся часть области много шире светящейся зоны. Авторы предположили, что эта «следующая за горением» область, в которой CO превращается в CO_2 , есть не что иное, как умозрительное предположение, справедливость которого была доказана позже. Степень точности эксперимента, достигнутая в этой работе, значение результатов, относящихся к температуре воспламенения и скоростям тепловыделения, делают эту работу важной вехой в исследовании структуры пламени.

Как рассматривалось в разделе 6, гл. V, интеграл кривой тепловыделений в пределах всего пламени должен быть пропорционален теплу, выделяющемуся при горении смеси [11]. Это обеспечивает превосходную проверку внутренней последовательности анализа данных, но не проверяет достоверность температурной кривой или теплопроводностей. Причина заключается в том,

что это — интеграл состояния, который зависит только от начального и конечного состояний, но не от пути.

Другим примером исследования пламени с использованием только температурного профиля является работа Бургояна и Вейберга [13]. Метод показателя преломления использован в плоском этилен-воздушном пламени при атмосферном давлении. Авторы пренебрегали всеми изменениями состава газа и проводили интерпретацию, используя в основном уравнения (XII-1) и (XII-2), хотя включили также в рассмотрение член, характеризующий поток энергии, обусловленный излучением [см. уравнение (III-15)], который мал и очень неопределен. Кривую тепловыделений рассчитывали описанным выше образом. Эта кривая аналогична кривой Фридмана и Бурке. Работа Бургояна—Вейберга оказалась первой, в которой были рассчитаны и представлены отдельные величины потока энергии, обусловленные проводимостью и конвекцией. Более подробно это обсуждается ниже.

3. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ

Достоверная интерпретация структуры ламинарного пламени требует больше информации, чем можно получить из одного температурного профиля. Так называемые «полные» анализы, включающие концентрационные и аэродинамические измерения в зоне пламени, выполнены для нескольких случаев, которые рассмотрены ниже.

Экспериментальные данные

Аэродинамические, температурные и концентрационные профили измерены для пропан-воздушного пламени стехиометрического состава при давлении 25 кн/м^2 ($0,25 \text{ ат}$) [14], для бедного C_2 -углеводорода (этан, этилен, ацетилен)-кислородного пламени при давлении 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$) [15] и для бедного метан-кислородного пламени при давлениях 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$) [4] и 5 кн/м^2 ($0,05 \text{ ат}$) [16]. Специфические экспериментальные условия для этих пламен указаны в табл. XII-1. Для метан-кислородного пламени выполнен наиболее полный анализ, поэтому мы используем это пламя в качестве примера.

Другие исследования структуры пламени, включающие концентрационные измерения, оказались менее полными и были в основном использованы при рассмотрении химической кинетики. Некоторые из них обсуждаются в гл. XIII. Метан-кислородное пламя исследовали как плоское пламя на решетчатой горелке диаметром $3,2 \text{ см}$ ($X_{\text{CH}_4} = 0,078$, $X_{\text{O}_2} = 0,92$). Температурный профиль для пламени при давлении 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$), измеренный при помощи термопары, показан на рис. XII-9 в виде маленьких точек. Большие кружки — это независимые проверочные точки,

Таблица XII-1

**Экспериментальные условия для пламен,
предназначенных для полного анализа**

Пламя	Начальный состав, % (мол.)	Начальная температура, °К	Давление кн/м^2 (ат)
Пропан-воздух [14]	C_3H_8 : 4,0	315	25,3 (0,25)
	O_2 : 19,8	315	25,3 (0,25)
	N_2 : 73,7	315	25,3 (0,25)
	Ar : 0,8	315	25,3 (0,25)
	H_2O : 1,6	315	25,3 (0,25)
Этан-кислород [15]	C_2H_6 : 4,3	300	10,13 (0,1)
	O_2 : 95,0	300	10,13 (0,1)
	Ar : 0,4	300	10,13 (0,1)
	H_2O : 0,5	300	10,13 (0,1)
	CO_2 : 0,2	300	10,13 (0,1)
Этилен-кислород [15]	C_2H_4 : 3,9	300	10,13 (0,1)
	O_2 : 95,5	300	10,13 (0,1)
	Ar : 0,4	300	10,13 (0,1)
	H_2O : 0,2	300	10,13 (0,1)
	CO_2 : 0,1	300	10,13 (0,1)
Ацетилен-кислород [15]	C_2H_2 : 3,1	300	10,13 (0,1)
	O_2 : 96,7	300	10,13 (0,1)
	Ar : 0,5	300	10,13 (0,1)
	H_2O : 0,9	300	10,13 (0,1)
	CO_2 : 0,2	300	10,13 (0,1)
Метан-кислород [4]	CH_4 : 7,8	350	10,13 (0,1)
	O_2 : 91,5	350	10,13 (0,1)
	N_2 : 0,1	350	10,13 (0,1)
	Ar : 0,3	350	10,13 (0,1)
	CO_2 : 0,2	350	10,13 (0,1)
Метан-кислород [16]	CH_4 : 7,8	400	5,65 (0,05)
	O_2 : 91,9	400	5,65 (0,05)
	CO_2 : 0,2	400	5,65 (0,05)

полученные при использовании пневматического зонда (раздел 3, гл. VII). Последнее измерение значительно менее точно, но общее совпадение с термодатными данными хорошее.

Картины трассирующей частицы (раздел 2, гл. VI) дали возможность измерить расширение площади трубки тока A в пламени, представленное на рис. XII-10 (отношение площадей A получено по штриховым картинкам). Затем из постоянства соотношения

$$\rho v A = \rho_0 v_0$$

определили профиль скорости, используя для этого площадь, рассчитанную по температурному и молекулярномассовому профилям (последний получен по концентрационным профилям) и уравнению состояния. Таким путем получены маленькие круглые точки на профиле скорости (рис. XII-10); большие кружки — это независимые проверочные точки, полученные по методике трассирующей частицы.

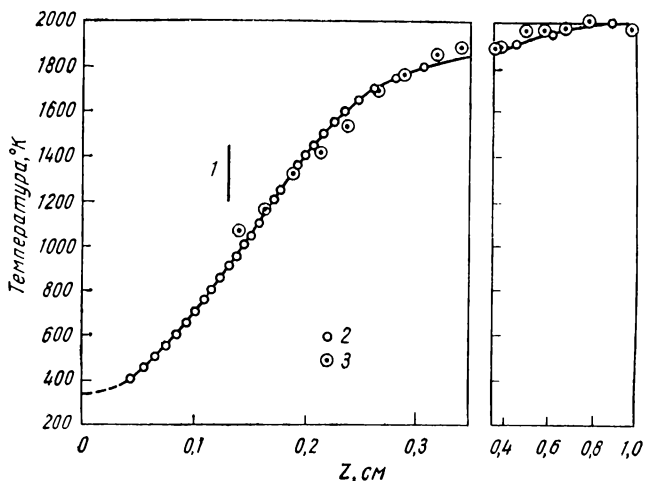


Рис. XII-9. Профиль температуры метан-кислородного плоского пламени [4]:

1 — внутренний край светящейся зоны; 2 — данные при измерении термопарой; 3 — то же, пневматическим зондом

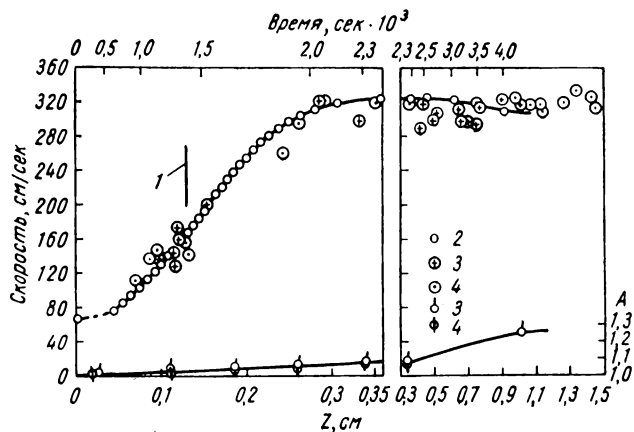


Рис. XII-10. Профили аэродинамических величин для метан-кислородного пламени (давление 10,13 кН/м², или 0,1 ат) [4]:

1 — внутренний край светящейся зоны; 2 — данные, рассчитанные по температурному профилю; 3 — первая серия опытов; 4 — вторая серия опытов

Концентрационные профили для устойчивых соединений, представленные на рис. XII-11, получены при помощи отбора и масс-спектрального анализа (см. гл. VIII). Приведены пять основных

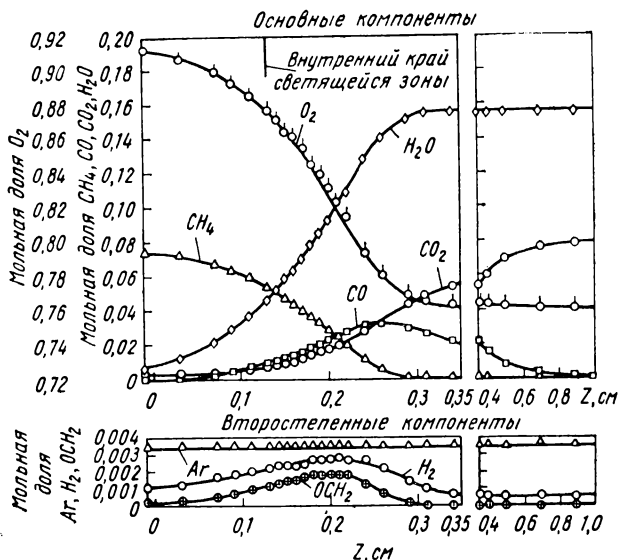


Рис. XII-11. Профили концентраций для метан-кислородного пламени (давление $10,13 \text{ кн/м}^2$, или $0,1 \text{ ат}$) [4]

и две второстепенные компоненты пламени (аргон также присутствует в виде примеси в кислороде). Одной из привлекательных особенностей этого пламени является его относительная простота в отношении числа присутствующих соединений.

В табл. XII-2 сравниваются концентрации, измеренные при давлении 10 кн/м^2 , или $0,1 \text{ ат}$ (горячая граница), с равновесными значениями, рассчитанными термодинамически (раздел 1, гл. IV). Совпадение для основных соединений создает уверенность в надежности отбора и процедуры анализа.

Температурный и концентрационный профили связаны общим происхождением, что обусловлено наложением ветвей температурных кривых, рассчитанных по данным, полученным

Таблица XII-2
Сравнение экспериментальных и теоретических концентраций соединений для метан-кислородного пламени при давлении 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$) ($T_0 = 350^\circ \text{ К}$, $X_{\text{CH}_4} = 0,078$, $X_{\text{O}_2} = 0,29$), (% мол)

Соединения	Экспериментальные данные	Теоретические данные
O_2	76,0	75,0
CO_2	7,79	8,22
H_2O	15,6	15,7
CO	0,1	0,4
H_2	0,05	0,02

при применении пневмозонда и термопары, исходя из предположения, что пневмозонд и газозаборный зонд «видят» одну и ту же точку в пламени. Как уже отмечалось, скорость вычислена по температуре, так что эти параметры связаны друг с другом в пространстве.

Фундаментальные профили, аналогичные рассмотренным выше, обеспечивают получение данных, которые обсуждаются ниже.

Скорость диффузии и потоки соединений

Следующим шагом является описание диффузии. В разделе 2, гл. V сказано, что скорость диффузии каждого соединения нужно рассчитывать по уравнению (V-22) и что это соединение нужно считать следом в основном компоненте — воздухе или кислороде. Коэффициенты диффузии, конечно, должны быть известны (гл. XI).

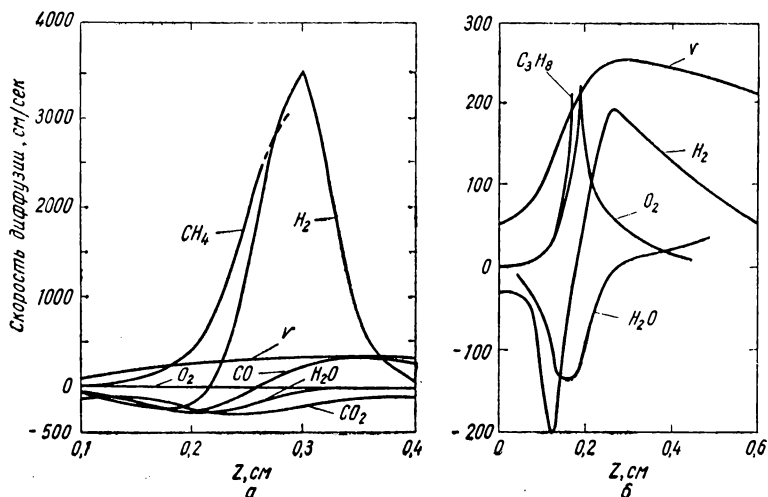


Рис. XII-12. Профили скоростей диффузии

Случай метан-кислородного пламени является уникальным в том смысле, что коэффициенты бинарной диффузии с O_2 для всех основных соединений, так же как и для H_2 , измерены экспериментально. Для других соединений необходим теоретический расчет значений D_i . Пренебрежение термодиффузией доказано как вполне достаточное приближение в отношении основных соединений, поскольку вклад термодиффузии в скорость диффузии, например для диффузии H_2O (для которой эффект будет больше, чем для любого основного соединения), составляет около 10%. Для H_2 эффект должен быть большим, но это — второстепенный компонент и нет необходимости рассматривать для него термодиффузию.

Величина скорости диффузии, найденная для типичного случая, может оказаться неожиданной для любого исследователя, пренебрегающего диффузией и рассматривающего пламя как чисто тепловое явление. На рис. XII-12, а даны значения v_i для метан-кислородного пламени при давлении 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$), а на рис. XII-12, б — для пропан-воздушного пламени при давлении 25 кн/м^2 ($0,25 \text{ ат}$). Достоен внимания тот факт, что максимальные значения v_i иногда сравнимы со скоростью газа. Положительность или отрицательность значений v_i , конечно, связана с диффузией по течению газа или против течения.

Знание профиля скорости диффузии для каждого соединения позволяет определить массовую долю потока G_i при помощи уравнения (V-17). На рис. XII-13 сравнивается профиль G_i метана с основным концентрационным профилем (выражаемым как массовая доля f_i) для метан-кислородного пламени при давлении 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$). Различие между двумя кривыми ясно показывает значение диффузии.

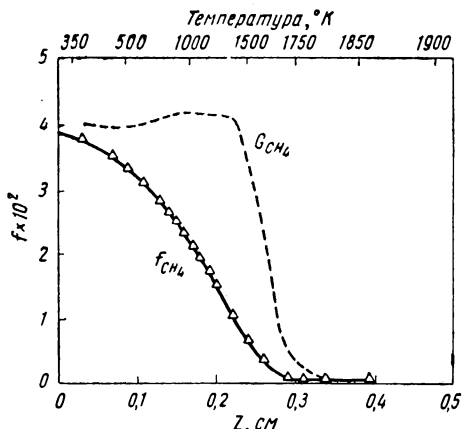


Рис. XII-13. Сравнение профилей концентрации (массовая доля f) и потока (поточная доля G) метана в метан-кислородном пламени [17]

Закон сохранения элемента

Как уже упоминалось в разделе 3, гл. V очень важно проверить полученные данные с точки зрения закона сохранения вещества. Соотношение, выражающее сохранение каждого химического элемента при прохождении через зону пламени, имеет вид

$$100 \frac{\sum_i \nu_i G_i / M_i - \sum_i \nu_i (G_i)_0 / M_i}{\sum_i \nu_i (G_i)_0 / M_i} =$$

= проценту отклонения от исходного значения,

где ν_i — число атомов элемента в молекуле i -того соединения. В идеальном случае величина, определяемая по этому уравнению, должна быть равна нулю для каждого элемента пламени. Профили сохранения элемента, рассчитанные таким путем по действительным данным для двух анализируемых пламен, представлены

на рис. XII-14, *а* и *б*. Получено хорошее подтверждение закона сохранения элемента для метан-кислородного пламени и достаточно хорошее для других пламен. Кислородный баланс был пре-

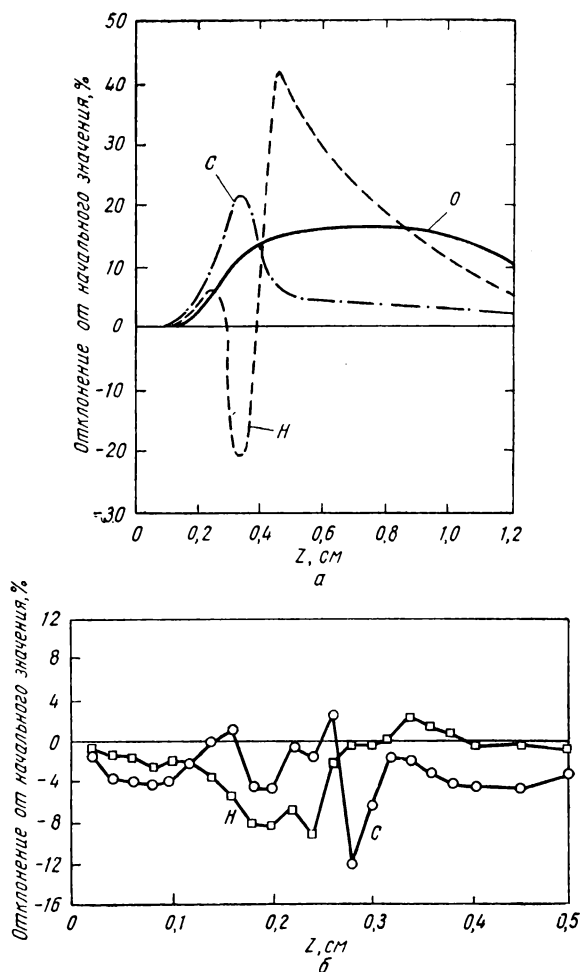


Рис. XII-14. Сохранение элемента в различных пламенах:

а — пропан-воздух при давлении $25,3 \text{ кН/м}^2$ ($0,25 \text{ ат}$) [14];
б — метан-кислород при давлении $10,13 \text{ кН/м}^2$ ($0,1 \text{ ат}$) [17]

восходным, но он не показан, так как кислород присутствует в таких больших количествах, что проверка его сохранения таким путем не дает хорошие результаты. В общем случае, учитывая экспериментальную трудность и необходимость больших числен-

ных расчетов, имеющиеся данные свидетельствуют о достаточно хорошем сохранении элемента.

Тот факт, что метан-кислородное пламя при давлении 5 кн/м^2 ($0,05 \text{ ат}$) показывает аналогичный процент отклонения от идеального случая, свидетельствует об улучшении методики экспериментального определения коэффициентов диффузии.

Поскольку различие между концентрацией и расходом вещества является существенным, сохранение элемента обеспечивает хорошую проверку при расчетах расходов. Все данные — температура, аэродинамические коэффициенты, состав, коэффициенты

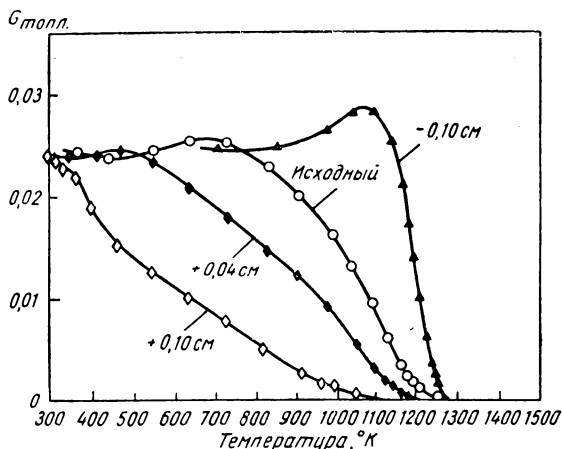


Рис. XII-15. Влияние смещения температуры относительно состава по первоначально произведенной центровке на расчетный профиль потока топлива

диффузии, градиенты концентрации — учитываются при расчетах. К сожалению, имеется значительная компенсация изменения расхода, так как градиенты и скорости диффузии реагентов и продуктов противоположны. Следовательно, если молекулярные массы реагентов и продуктов значительно не отличаются, то баланс элемента не может служить чувствительным методом проверки выравнивания температурного и концентрационных профилей, как этого можно было ожидать.

Лучшим показателем выравнивания профиля может служить расход топлива в пламени. Можно показать, что нет сколь-либо значительных реакций, которые могли бы привести к образованию горючих веществ в любой части пламени. Следовательно, точки на кривой для любой части пламени не превышают исходного значения. Поскольку температурные профили указывают, что начало выделения тепла обычно приходится на область с температурой 1000° К , первое заметное уменьшение потока топлива

должно быть именно в этой области. Это согласуется с предполагаемой энергией активации для реакции топлива. Два таких критерия предполагают, что «истинный» профиль потока для топлива в пламени должен оставаться постоянным и равным исходному значению до тех пор, пока не будет достигнута температура 1000°K . Обнаружено, что форма кривой расхода топлива зависит от совмещения кривых температуры и состава и что идеальный профиль, описанный выше, получен для совмещения, близкого к ожидаемому из соображений сдвига. Это обусловлено конечными размерами зонда (раздел 3, гл. X). Такая эмпирическая проверка обеспечивает проверку точности соответствия концентрационного и температурного профилей. Влияние различных произвольных смещений температуры в зависимости от состава показано на рис. XII-15.

Закон сохранения энергии

Уравнение, выражающее закон сохранения энергии для плоского пламени при постоянном давлении, представляет собой уравнение (V-11)

$$\rho_0 v_0 \bar{H} + A \sum_i N_i H_i V_i - A \lambda \frac{dT}{dz} = \text{const.}$$

Это уравнение показывает, что сумма потоков энтальпии, обусловленных конвекцией, диффузией и проводимостью, на единицу площади начального сечения пламени должна быть равна постоянной величине. Эта сумма принимает значение $\rho_0 v_0 \bar{H}_0$, если все градиенты стремятся к нулю у холодной границы, или значение $\rho_0 v_0 \bar{H}_\infty$, если они стремятся к нулю у горячей границы.

Отдельные члены этого уравнения оценены [7] для метан-кислородного пламени при давлении $10 \text{ кн/м}^2 (1 \text{ ат})$ и даны на рис. XII-16. Значения энтальпий были заимствованы из стандартных источников (раздел 1, гл. IV). Коэффициент теплопроводности взят для чистого O_2 . Реальная смесь в пламени содержала, как правило, около 80% кислорода и 20% более легких компонентов (за исключением CO_2). Легкие соединения должны были привести к увеличению λ до значений, превышающих значения теплопроводности чистого кислорода. Целесообразность вводимой таким путем ошибки объясняется тем фактом, что теплопроводность смеси, состоящей из 85% O_2 и 15% H_2O при 1000°K , только на 10% выше теплопроводности чистого O_2 . Таким образом, допущение о чистом O_2 при нахождении λ вполне оправдано.

Кондуктивный член $[-A \lambda (dT/dz)]$ — отрицателен (рис. XII-16), так как он всегда представляет собой поток тепла (положительная энтальпия), направленный навстречу потоку газа. Член, характеризующий диффузию $(A \sum_i N_i H_i V_i)$, положителен, поско-

льку реагенты с высокой энтальпией диффундируют в направлении движения газового потока (V_i положителен), а с низкой энтальпией диффундируют навстречу потоку (V_i отрицателен). В этом случае члены, характеризующие проводимость и диффузию, взаимно уничтожаются, так что член $\rho_0 v_0 \bar{H}$ везде постоянен. Он показывает небольшой максимум, но как упоминалось в разделе 2 гл. XII-2, это, вероятно, не имеет серьезного значения.

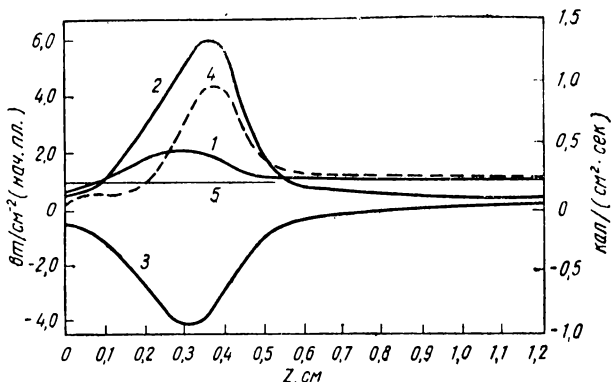


Рис. XII-16. Потоки и сохранение энергии в метан-кислородном пламени [17] (пламя то же, что и на рис. XII-9):

1 — конвекция, $\rho_0 v_0 \bar{H}$; 2 — диффузия, $A \sum_i N_i H_i V_i$; 3 — кондукция, $A \lambda dT/dZ$; 4 — сумма, 1 + 2 + 3; 5 — исходное теоретическое значение

Теоретически сумма трех членов должна быть постоянной, в действительности же эта сумма возрастает, что приводит к общей ошибке. Поскольку максимальное значение суммы больше максимального значения члена, характеризующего конвективность, величина этого члена, очевидно, установлена не точно. Если используется теплопроводность действительной смеси (а это величина больше теплопроводности чистого O_2), то величина кондуктивного члена до некоторой степени увеличится и максимальное значение суммы уменьшится. Основной источник ошибки, вероятно, заключается в пренебрежении свободными радикальными соединениями, которые обладают большим запасом энергии.

Единичная аппроксимация числа Льюиса

В разделе 4 гл. V указывалось, что строгое требование к сокращению диффузионного и кондуктивного потоков в каждой точке пламени и результирующее постоянство конвективного потока (т. е. постоянная \bar{H}), заключается в том, что число Льюиса $\rho_0 \bar{c} D_{ij} / \lambda$ должно быть равно единице для всех пар соединений в смеси со средней теплоемкостью \bar{c} и теплопроводностью λ . Однако,

как показал Клейн [18], если сложное пламя рассматривать как имеющее какое-то одно «топливо», с исчезновением которого связано выделение тепла, то число Льюиса этого топлива и его окислителя будет играть решающую роль, а другие пары компонентов будут иметь второстепенное значение. Сложный случай сводится приблизительно к схеме $A \rightarrow B$. Исходя из требования постоянства \bar{H} , легко получить, что концентрация «топлива» должна быть линейно связана с температурой, т. е.

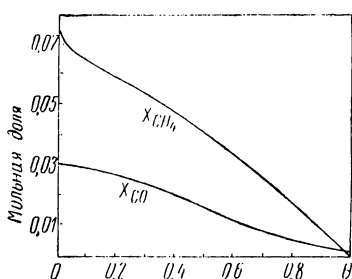


Рис. XII-17. Проверка единичной аппроксимации числа Льюиса для метана и монооксида углерода в метан-кислородном пламени при давлении 10,13 кн/м² (0,1 ат) [19]

$$X_{\text{топл}} = (X_{\text{топл}})_0 \frac{T_f - T}{T_f - T_0}, \quad (\text{XII-6})$$

где T_f — температура, при которой мольная доля «топлива» уменьшается до нуля.

Как было показано, в метан-кислородном пламени диффузионный и кондуктивный потоки приблизительно равны, поэтому можно ожидать, что единичное число Льюиса будет аналогично предсказанному уравнением (XII-6). Вследствие этого (см. гл. XIII) данное пламя можно рассматривать состоящим из двух свободно связанных реакционных зон. В первой из них исчезает CH_4 , а

во второй — CO , т. е. эти два соединения служат «топливом» в соответствующих зонах. Температура, при которой CH_4 стремится к нулю, близка к 1800° К, а для зоны CO — 2000° К. На рис. XII-17 дан график для CH_4 и CO как функций

$$\theta = (T_f - T)/(T_f - T_0).$$

Обе кривые показывают вполне приемлемое линейное поведение, как и было предсказано. Действительные числа Льюиса для систем $\text{CH}_4\text{—O}_2$ и CO—O_2 — около 1,25 и 1,1, так что аппроксимация единицей приемлема.

4. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАМЕНИ

Основные физические явления, наиболее важные для исследования структуры пламени, описаны в гл. III, а также в других главах этой книги. Представляется уместным кратко изложить определенные аспекты этого материала, включая некоторые значения важных физических величин в пламенах.

Одномерная модель представляет собой хорошее приближение для описания многих предварительно перемешанных пламен, хотя для количественного изучения необходимо рассматривать

влияние изменения площади трубки тока при прохождении через фронт пламени. В большинстве случаев для этого необходим эксперимент, но для пламен со сферической симметрией можно ограничиться геометрическим рассмотрением.

Основное влияние давления окружающей среды на структуру пламени заключается в изменении его толщины. Для большинства пламен изменение линейного масштаба приблизительно пропорционально длине свободного пробега молекулы, т. е. толщина пламени обратно пропорциональна давлению.

Из протекающих в пламени физических процессов наибольшее значение имеют конвекция, передача тепла в результате теплопроводности и молекулярная диффузия. Некоторые другие процессы приобретают значение только при определенных условиях, но представляют собой явление второго порядка для обычно исследуемых пламен. К таким вторичным явлениям относятся перенос импульса, термодиффузия, обратная термодиффузия и радиация.

Конвекция — это перенос вещества в результате градиента давлений. В пламенах скорость конвекции в точке начального роста температуры называется скоростью пламени, которая является также скоростью распространения волны горения в несгоревший газ. Для практических целей можно считать, что скорость пламени приблизительно пропорциональна корню квадратному из общей скорости реакции [20].

Нижний предел этой скорости — неопределенный, он может зависеть от таких практических параметров, как размер горелки, входная конвективная неустойчивость, тепловые потери, или от некоторых более фундаментальных характеристик уравнений пламени. На практике оказывается, что в основном конвективная неустойчивость определяет обычный предел, а наименьшие наблюдаемые скорости пламени лежат в области 1 см/сек. Верхний предел близок к скорости звука. Достижение скорости звука означает переход к сверхзвуковому течению и возникновению детонационной волны. При детонации значительная доля общей энергии «пламени» приходится на кинетическую энергию потока. Этот член пренебрежимо мал в системах, обсуждаемых в этой книге, хотя и пламя и детонация описываются одними и теми же основными уравнениями. Это обеспечивает удобную границу для наших обсуждений. Наблюдались пламена со скоростью, равной 0,6 скорости звука [21]. Для низкоскоростных пламен (~ 1 м/сек) падение давления в пламени очень мало — около 1% начального давления (см. рис. VI-3). Эти пламена рассматриваются как системы с постоянным давлением. Падение давления во фронте пламени является приближенной функцией квадрата скорости. Некоторые типичные значения приведены в табл. XII-3 и XII-4.

Перенос энергии под действием температурного градиента — один из двух важнейших процессов переноса в пламени. Поток

энергии, обусловленный этим эффектом, равен произведению коэффициента теплопроводности и градиента температуры пламени в измеряемой точке и, следовательно, всегда направлен навстречу конвективному течению. Теплопроводность является сложной функцией температуры и состава смеси (см. гл. XI). Температурный градиент в пламени также меняется от точки к точке, но приблизительное усредненное значение получается при делении толщины пламени на приrost температуры. Толщина в свою очередь зависит от давления и скорости пламени (см. рис. X-7). Порядок величины потока энергии можно получить, умножая этот градиент на типичное значение коэффициента теплопроводности (например, воздуха). Так как теплопроводность не зависит от давления, а градиент температуры является приблизительно обратной функцией давления, поток энергии, обусловленный теплопроводностью (при постоянной скорости пламени), меняется обратно пропорционально давлению. Значения градиента приведены в табл. XII-3 для нескольких скоростей пламени при атмосферном давлении и в табл. XII-4 для нескольких давлений при скорости пламени 1 м/сек.

Т а б л и ц а XII-3

Влияние скорости на некоторые параметры пламени
(типичные приближенные значения при давлении 101 кн/м² или 1 ат)

Скорость пламени v_0 , м/сек	Толщина пламени L , м	$\frac{1}{T} \frac{dT}{dz}$, м ⁻¹	Энергия кондуктивного потока, кдж/(м ² ·сек) [ккал/(м ² ·сек)]	Падение давления Δp , н/м ² (ат)
10 ⁻²	3 · 10 ⁻²	6	1 [0,24]	7 · 10 ⁻⁴ (7 · 10 ⁻⁸)
10 ⁻¹	3 · 10 ⁻³	6 · 10 ²	10 [2,4]	7 · 10 ⁻² (7 · 10 ⁻⁷)
1,0	3 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ³	10 ² [24]	7 (7 · 10 ⁻⁵)
10 ¹	3 · 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁴	10 ³ [240]	7 · 10 ² (7 · 10 ⁻³)
10 ²	3 · 10 ⁻⁶	6 · 10 ⁵	10 ⁴ [2400]	7 · 10 ³ (7 · 10 ⁻¹)

Т а б л и ц а XII-4

Влияние давления на некоторые параметры пламени
(типичные приближенные значения при скорости пламени 1 м/сек)

Давление кн/м ² (ат)	Толщина пламени L , м	$\frac{1}{T} \frac{dT}{dz}$, м ⁻¹	Поток кондуктивной энергии кдж/(м ² ·сек) [ккал/(м ² ·сек)]	Падение давления Δp , кн/м ² (ат)
10 ⁻¹ (10 ⁻³)	3 · 10 ⁻¹	6	10 ⁻¹ [0,024]	7 · 10 ⁻⁶ (7 · 10 ⁻⁸)
1 (10 ⁻²)	3 · 10 ⁻²	60	1,0 [0,24]	7 · 10 ⁻⁵ (7 · 10 ⁻⁷)
10 (10 ⁻¹)	3 · 10 ⁻³	6 · 10 ²	10 [2,4]	7 · 10 ⁻⁴ (7 · 10 ⁻⁶)
10 ² (1)	3 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ³	10 ² [24]	7 · 10 ⁻³ (7 · 10 ⁻⁵)
10 ³ (10)	3 · 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁴	10 ³ [240]	7 · 10 ⁻² (7 · 10 ⁻⁴)
10 ⁴ (10 ²)	3 · 10 ⁻⁶	6 · 10 ⁵	10 ⁴ [2400]	7 · 10 ⁻¹ (7 · 10 ⁻³)

Обычная диффузия, перенос вещества вследствие концентрационного градиента, различна для каждого соединения в пламени. Вклад диффузии в общий поток массы каждого соединения равен произведению концентрационного градиента и коэффициента диффузии в любой точке пламени. Градиент меняется от точки к точке, а коэффициент диффузии данного соединения зависит от температуры. Коэффициент диффузии также зависит от состава смеси в целом, но, к счастью, этой зависимостью можно пренебречь и считать, что соединения будут диффундировать в одном общем компоненте-носителе (часто N_2 или O_2). Соединения-реагенты диффундируют вдоль исходного потока, соединения-продукты — против направления его движения, а промежуточные соединения диффундируют в направлении, зависящем от положения их концентрационного максимума. Общее влияние диффузии на массоперенос должно быть равно нулю. Так как и коэффициент диффузии и градиенты концентраций являются обратной функцией давления, диффузионный поток для отдельного соединения должен зависеть от p^{-2} . Поскольку соединения с более высокой по сравнению со средней энтальпией (реагенты) в любой данной точке пламени перемещаются в направлении потока, а соединения с меньшей по сравнению со средней энтальпией (продукты) движутся навстречу потоку, результирующий диффузионный поток энергии движется в направлении течения и обратен потоку, обусловленному теплопроводностью. Если число Льюиса (отношение диффузии массы к диффузии тепла) всех пар соединений равно единице, то эти два потока энергии балансируются. Это приближение можно применить к топливу или промежуточному соединению, связанному с тепловыделением, и получить линейное соотношение между концентрацией этого соединения и повышением температуры. Для многих практически получаемых пламен это вполне приемлемое приближение (см. рис. XII-17).

Термодиффузия зависит от температурного градиента и коэффициента термодиффузии. Для большинства соединений этим эффектом можно пренебречь, поскольку он мал по сравнению с коэффициентами обычной диффузии, но для легких соединений (обычно H_2) коэффициент термодиффузии достаточно высокий. Обратная термодиффузия, перенос энергии под действием концентрационного градиента, в пламенах обычно отсутствует.

Вязкость, характеризующая перенос количества движения, обусловленный градиентом скорости, для низкоскоростных пламен пренебрежимо мала. При детонации, однако, вязкость достигает заметной величины.

Излучение несущественно для обсуждаемых в данной книге пламен [13], поскольку излучательная и поглощательная способность реагирующих газов низкая, и потери энергии за время реакции много меньше по сравнению с общим потоком энергии. В пламенах, содержащих твердые частицы, картина может быть иной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fristrom R. M. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 888.
2. Fristrom R. M. Phys. Fluids, 1965.
3. Bonne U. a. oth. Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 1960, v. 26, p. 93.
4. Fristrom R. M. a. oth. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1386.
5. Westenberg A. A., Favin S. Combust. Flame, 1960, v. 3, p. 161.
6. Lee S. Studies of Premixed Spherical Flames Master's dissertation. The Johns Hopkins University Department of Chemical Engineering, Baltimore, 1960.
7. Fraizier G. a. oth. AIChE J., 1963, v. 9, p. 689.
8. Wagner H. Gg., Fristrom R. M. Ninth Symposium (International) on Combustion. Academic Press Inc., N.-Y., 1965, p. 572.
9. Lewis B. and von Elbe G. Combustion, Flames, and Explosions of Gases, Academic Press Inc., N.-Y., 1951 (Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. ИЛ, 1946).
10. Dixon-Lewis G. and Wilson M. J. G. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, p. 1106.
11. Friedman R. and Burke E. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 824.
12. Friedman R. Fourth Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1953, p. 259.
13. Burgoyne J. H. and Weinberg F. J. Proc. Roy. Soc. (London), 1954, A 224, p. 286.
14. Fristrom R. M., Westenberg A. A. Combust. Flame, 1957, v. 1, p. 217.
15. Fristrom R. M. a. oth. Seventh Symposium (International) on Combustion, Butterworth and Co, Ltd., London, 1958, p. 304 (Вопросы горения. Материалы VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Металлургиздат, 1963).
16. Fristrom R. M. a. oth. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 587.
17. Westenberg A. A., Fristrom R. M. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1393.
18. Klein G. Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1957, A 249, p. 389.
19. Fristrom R. M., Westenberg A. A. Eighth Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wulkins Company, Baltimore, 1962, p. 438.
20. Zeldovich Ja. B. Theory of Combustion of Gases, Library of Congress Translation, RT 2892, 1944.
21. Berl W. G. a. oth. Combust. Flame, 1957, v. 1, p. 420.

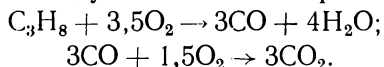
ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ПО СТРУКТУРЕ ПЛАМЕНИ

Вероятно, наиболее важно получить по данным о структуре пламени информацию о химии пламени, особенно о химической кинетике протекающих реакций. В этой главе приводятся примеры такого типа кинетического исследования. Дается краткое изложение методов получения констант элементарных скоростей по анализам пламени (часто дополняемых данными по другим методам). Как и в предыдущей главе, различные примеры более или менее расположены в порядке возрастания детальности обработки. Исследования, в которых только грубо определяли скорости пламени, исключены, поскольку они не отражают реальных результатов по структуре пламени. По аналогичным причинам исключено также обсуждение методики разбавленного диффузионного пламени [1].

1. КИНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПРОФИЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Двухстадийное горение углеводорода

Исследование поля температур пропан-воздушного пламени при помощи термпар, выполненное Фридманом и Бурке [2], уже обсуждалось в гл. XII. С точки зрения химической кинетики важным аспектом этой работы является предположение о том, что в пламени может находиться двухстадийная реакционная зона, первая часть которой — это область превращения C_3H_8 в CO и H_2O , а вторая — область превращения CO в CO_2 . Подтверждением этому служил тот факт, что зона интенсивного свечения кончается там (см. рис. XII-8), где выделилось только около 55% общего тепла. Поскольку свечение, вероятно, обусловлено различными соединениями C_2 и CH , образующимися при разложении C_3H_8 , этого было достаточно, чтобы предположить одновременное исчезновение светимости и C_3H_8 . Другие 45% тепла выделяются в широкой (~ 2 см) области, что, вероятно, обусловлено иной более медленной реакцией. Предполагают, что это — реакция превращения CO в CO_2 . Это предположение основано на термодинамических расчетах для следующих стехиометрических соотношений:



Эти выражения показывают, что на первой стадии должно выделяться около 58% общего тепла. Хорошее совпадение теоретической (58%) и измеренной (55%) величин, соответствующих концу интенсивно светящейся зоны, наводит на мысль, что постулирование двух стадий было вполне правильным. Необходимо ясно понимать, что реакции в представленном виде служат только для стехиометрических расчетов и не описывают химико-кинетический механизм. Работа Фридмана и Бурке по исследованию структуры для установления такой двухстадийной модели углеводородных пламен оказалась первой. Подробности этого механизма будут рассмотрены ниже.

Общая кинетика

Термин «общая» кинетика реакции * можно встретить в разнообразных контекстах при описании сложных химических реакций, протекающих в реактивных ракетных двигателях, промышленных печах, химических реакторах и др. Этот термин наиболее широко используют инженеры. Данное понятие обычно применяют там, где или игнорируют действительный химический механизм, или стараются упростить такую трудную проблему. Делается предположение, что цепь химико-кинетических превращений можно описать, используя один или два основных «реагента», концентрации которых можно подставить в уравнение скорости реакций, записываемое обычно в форме закона Аррениуса. В типичном случае «реагентами» должны быть «топливо» и «окислитель», причем последним часто бывает воздух, и уравнение скорости расхода топлива можно записать как

$$-\frac{dN_{\text{топл}}}{dt} = AN_{\text{топл}}^a N_{\text{воз}}^b \exp(-E/RT), \quad (\text{XIII-1})$$

где A и E — соответственно общий частотный множитель и энергия активации;

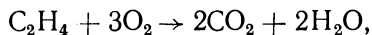
a и b — «порядок» в отношении топлива и воздуха. Такое уравнение ничего не говорит о действительном механизме реакций (выражаемом через элементарные реакции), хотя, несомненно, его использование станет когда-нибудь вполне заурядным и в этой оговорке не будет необходимости

Скорее всего, выражение общей скорости, аналогичное уравнению (XIII-1), нужно рассматривать как эмпирическое. Оно может быть полезным, а может быть и не нужным.

Интересную проверку этой концепции осуществили Леви и Вейнберг [3]. Используя метод показателя преломления

* Также широко используется термин «глобальная» реакция. Авторы считают, что это прилагательное в таком сочетании отвратительно. Вероятно, нет необходимости отмечать, что «глобальная» реакция не имеет никакого отношения к сферическим пламенам.

в сочетании с наклонной щелью для C_2H_4 — воздушного пламени, они получили температурные профили при изменении исходной температуры и состава. Скорости пламени определяли фотографированием следа частицы (раздел 2, гл. VI). Затем по температурным данным, как описано в гл. XII, рассчитали профили объемных скоростей тепловыделения (диффузией пренебрегали). Если исходить из общей реакции типа



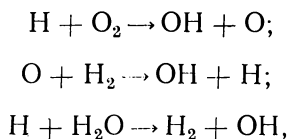
то профили тепловыделения можно использовать для вычисления объемной скорости образования и расхода каждого важного соединения по стехиометрическому соотношению и теплоты приведенной выше реакции. Сделано необходимое допущение при определении роли диффузии в общем потоке каждого соединения. Концентрационные профили затем получили путем последовательного интегрирования профилей скорости.

Для проверки данных Леви и Вейнберг использовали соотношение, аналогичное уравнению (XIII-1). При сравнении концентраций C_2H_4 и O_2 в точках с одинаковой температурой для пламен с различным начальным составом, величины A и E из уравнения XIII-1 исключали и проверяли постоянство эффективного порядка a и b . В результате установлено большое изменение величин a и b при переходе от пламени к пламени, особенно при низких температурах. Таким образом, стало ясно, что предположение о существовании общей реакции при этих двух условиях не имеет смысла. Для температуры, при которой достигается максимум скорости выделения тепла, сумма a и b равна приблизительно 1,7, что примерно совпадает с данными, полученными в других исследованиях. Основной вывод, который можно сделать из этой работы, — это то, что схема общей реакции не соответствует структуре исследованных пламен. Значительная роль радикальных реакций в определении структуры пламени подтверждается ссылкой на следующую работу, и, таким образом, несостоятельность вышеописанной сверхпростой модели не является неожиданной.

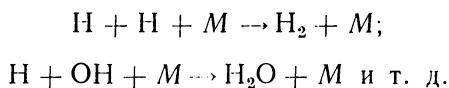
Тщательное исследование Леви и Вейнберга служит хорошей демонстрацией того, почему необходим критический подход к рассмотрению общей реакции. Лишь в отдельных случаях эта идея имеет смысл. Если для механизма реакции характерны стадии, протекающие медленно и хорошо определяющие общее направление реакции, то можно сказать, что эта стадия и есть общая реакция всего процесса. Однако трудности обычно возрастают, когда результаты измерений скоростей в ограниченных условиях интерпретируют в общее выражение, а затем одни и те же «кинетические константы» используют для совершенно других условий.

Радикальная рекомбинация

При интерпретации данных относительно химии пламени большое значение имеет вопрос, связанный с доказательством предположения о существовании избыточной по сравнению с равновесной концентрации свободных радикалов и атомов в реакционных зонах определенных пламен. Исследование Бьюлвица, Джеймса и Сагдена [4] показало справедливость такого предположения также для $\text{H}_2\text{—O}_2$ пламен. Доказано, что сверхравновесная концентрация радикалов обусловлена быстрыми бимолекулярными реакциями типа



которые никогда не достигают равновесного состояния, так как радикалы одного вида при этих реакциях переходят в радикалы другого вида. Единственным механизмом для достижения конечного равновесия должен быть путь радикальной рекомбинационной реакции, подобной



где M — любая молекула (третье тело).

Эта идея привела к изучению профилей температуры пламени и интерпретации полученных данных при использовании данных по кинетике рекомбинационных реакций. Педлей и Сагден [5] измерили интенсивность излучения D-линии натрия как функцию расстояния (времени) после прохождения зоны быстрой реакции. При конечных температурах пламен, превышающих 2000°K , интенсивность излучения постепенно увеличивается в течение периода, составляющего около миллисекунды. Излучение было интерпретировано в основном как тепловое (хемилюминисцентное излучение, преобладающее при более низких температурах, также наблюдалось, но оно не интересовало нас), так что его постепенное увеличение необходимо было связать с увеличением температуры (раздел 2, гл. VII). Высказано предположение о том, что последний температурный профиль в свою очередь определяется величиной тепловыделения, обусловленного рекомбинацией атомов и радикалов.

Пусть N_t и N_0 — концентрации (моли на кубический сантиметр) H и OH радикалов при времени, равном t и нулю, и

соответствующих температурах T_t и T_0 . Педлей и Сагден использовали простой тепловой баланс

$$N_{\infty}c(T_t - T_0) = q(N_0 - N_t), \quad (\text{XIII-2})$$

где N_{∞} — общая молярная плотность сгоревшего газа;

c — средняя молярная теплоемкость;

q — среднее тепловыделение на 1 моль рекомбинируемых радикалов.

Ясно, что диффузией и теплопроводностью в уравнении (XIII-2) пренебрегли. При интегрировании соответствующее выражение скорости для реакций рекомбинационного типа (для малых температурных интервалов k считают постоянным) принимает вид

$$-\frac{dN_t}{dt} = kN_t^2N_{\infty}; \quad \frac{1}{N_t} - \frac{1}{N_0} = kN_{\infty}t. \quad (\text{XIII-3})$$

Тогда соотношение XIII-2 можно записать как

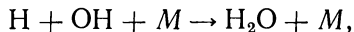
$$\frac{1}{T_t - T_0} = \frac{c}{kN_0^2qt} + \frac{N_{\infty}c}{N_0q}. \quad (\text{XIII-4})$$

Таким образом, график функции

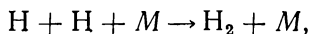
$$1/(T_t - T_0) = f(1/t)$$

будет линейным, и по наклону прямой можно определить N_0 и k .

При обработке результатов таким образом данные Педлея и Сагдена действительно хорошо ложатся на прямую линию. В реакции



предполагаемой доминирующей (для пламен, богатых водородом и содержащих мало атомов O) по сравнению с более быстрой реакцией



среднее значение $k = 10^{17} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{сек})$ при 2200°K кажется достоверным. Несмотря на не очень высокую точность, эта работа представляет собой интересный и значительный пример интерпретации данных по структуре пламени.

2. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ПО КИНЕТИКЕ ДЛЯ ОБЛАСТИ СГОРЕВШЕГО ГАЗА

В ряде исследований пламена рассматривали просто как нагревающуюся системы, в которых протекают изучаемые реакции, и по большей части игнорировали трудности, обусловленные градиентами температуры и скорости. Обычный прием — это сосредоточение внимания на области «сгоревшего газа», т. е. на послед-

них стадиях зоны плоского пламени, для которых скорости потока и температуру с различной степенью приближения можно считать постоянными. Отдельные соединения, которые еще участвуют в реакции, соответствующим образом прослеживаются в пространстве (времени). По полученным результатам выполняется интерпретация данных по кинетике. Протекание некоторых реакций после завершения процесса означает, что эта область не является, строго говоря, зоной «сгоревшего газа». Но если выделение тепла в этой зоне незначительно, то предположение о постоянных температуре и скорости может быть достаточно обоснованным. Изменение температуры должно тогда быть связанным с изменением количества разбавителя присутствующего газа или с отношением топливо—окислитель, или и с тем и с другим. Влияние диффузии при интерпретации концентрационных данных можно принимать во внимание, а можно и не принимать. Некоторые примеры исследований такого типа будут рассмотрены ниже.

Исследование степени сгорания CO

Хорошим примером работ такого типа является исследование Фридмана и Киферса [6], изучавших превращение CO в CO₂ в пропан-воздушном пламени. Эта работа тесно связана с ранее обсуждавшейся работой по исследованию профиля температуры [2]. Для отбора газа использовали кварцевый микровозд (см. раздел 2 гл. VIII). Основные данные по концентрации CO, полученные в результате масс-спектрометрического анализа замороженной пробы, позволили построить профиль CO для области, следующей за светящейся зоной и постулированной как область медленного превращения CO в CO₂.

Сделано предположение, что CO исчезает в результате некоторой неопределенной реакции первого порядка по CO, т. е.

$$\frac{dN_{CO}}{dt} = K_{CO} = -kN_{CO}, \quad (\text{XIII-5})$$

концентрация же других реагентов, учитываемых константой эффективной скорости k , остается постоянной. Используя уравнения (XIII-5), (V-10) и (V-22), а также значения постоянных температуры, скорости газа и отношения площадей, можно записать следующее соотношение:

$$D_{CO-N_2} \frac{d^2 N_{CO}}{dz^2} - v \frac{dN_{CO}}{dz} - kN_{CO} = 0, \quad (\text{XIII-6})$$

которое после интегрирования дает

$$\ln \frac{N_{CO}}{(N_{CO})_0} = \frac{vz}{2D_{CO-N_2}} [v - (v^2 + 4kD_{CO-N_2})^{1/2}]. \quad (\text{XIII-7})$$

Таким образом, график в координатах $\ln N_{\text{CO}} - z$ должен быть линейным с наклоном, соответствующим значению k (рис. XIII-1). Однако линейность на рисунке получается приблизительной. Разброс точек обусловлен использованием данных, полученных при трех различных зондах и двух разных давлениях отбора. Рассчитанное значение k составляет 231 сек^{-1} . В последующих разделах эта величина рассматривается в сравнении с результатами других работ.

Таким образом, в результатах отбора проявляется тенденция к подтверждению более ранних гипотез, сделанных только на основании изучения температурных профилей, т. е. медленное приближение к конечному равновесию в углеводородных пламенах происходит в области, в которой CO превращается в CO_2 . Однако, как будет показано ниже, изменение температуры в этой области, вероятно, связано с радикальной рекомбинацией и косвенно с самой реакцией CO, сопровождаемой относительно низким тепловыделением.

Фенимор и Джонс [7] сообщили об аналогичном исследовании. Основное отличие заключалось в том, что они использовали пламена, горящие при атмосферном давлении, и несколько различных топлив и их смесей. Для каждого пламени они получили хорошую линейную зависимость $\ln N_{\text{CO}}$ от z , но наклон прямой менялся в зависимости от количества O_2 . Другими словами, значение k в уравнении (XIII-5) не является константой для пламен с достаточно одинаковой температурой, но отличающихся концентрацией C_2 . Ввиду общего характера определения k по уравнению (XIII-5) и неопределенного истинного механизма этот результат не является неожиданным. Фенимор и Джонс нашли, что константа скорости, определяемая как

$$\frac{dN_{\text{CO}}}{dt} = -k' N_{\text{CO}} N_{\text{O}_2}, \quad (\text{XIII-8})$$

более подходит для характеристики углеводородно- (C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_8)-воздушных пламен, которые они исследовали. Построив зависимость k' от $1/T$ стандартным способом (см. раздел 2,

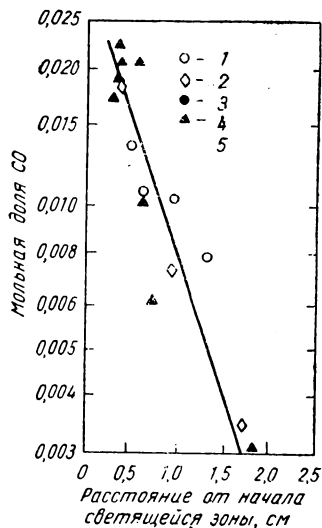


Рис. XIII-1. Изменение логарифма концентрации CO в пропан-воздушном пламени в зависимости от координаты [6] (диаметр горелки 25 см, отношение масс воздуха и пропана равно 30, давление $6,1 \text{ кн/м}^2$, или 46 мм рт. ст.):

1 — зонд, давление $0,133 \text{ кн/м}^2$ (1 мм рт. ст.); 2 — то же, $0,532 \text{ кн/м}^2$ (4 мм рт. ст.); 3 — то же, $0,133 \text{ кн/м}^2$ (1 мм рт. ст.); 4 — то же, $0,133 \text{ кн/м}^2$ (1 мм рт. ст.); 5 — внутризондовое давление

гл. IV), они получили следующее выражение для случая, когда концентрация H_2O очень мала:

$$k' = 1,2 \times 10^{12} \exp \left(- \frac{100\,000}{RT} \right) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек}). \quad (\text{XIII-9})$$

Возвращаясь к данным Фридмана и Киферса, отметим, что найденное ими значение k составляло 231 сек^{-1} . Если их результат интерпретировать аналогично тому, как это выполнили Фенимор и Джонс, то станет ясно, что $k = k' V_{\text{O}_2}$. В эксперименте Фридмана и Киферса T составляло 1600° K , давление $6,078 \text{ кн/м}^2$ ($0,06 \text{ атм}$), а мольная доля O_2 $0,095$. Таким образом, значение N_{O_2} было равно $4,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/см}^3$, так что значение k' по их данным будет

$$k' (\text{Фридман} - \text{Киферс}) = \frac{231}{4,3 \cdot 10^{-8}} = 5,4 \cdot 10^9 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек}).$$

Для 1600° K по уравнению (XIII-9) получается значение

$$k' (\text{Фенимор} - \text{Джонс}) = 6,6 \cdot 10^8 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек}).$$

Расхождение на порядок вызывает, конечно, некоторое неудовлетворение, но это вполне объяснимо, поскольку сравниваются результаты различных исследований. В данном случае расхождение может служить хорошим примером опасности предпочтения одного из общих механизмов, представленных уравнениями (XIII-5) и (XIII-8), поскольку не один из них не описывает истинной кинетики явления.

Исследование рекомбинации радикалов

В этой главе уже кратко упоминалось о существовании в некоторых пламенах атомов и радикалов при избыточной концентрации по сравнению с рассчитанным химически-равновесным значением и о механизме достижения равновесия. Бьюлвиц, Джеймс и Сагден [4] при работе с водородо-кислородными пламенами, разбавленными азотом, для определения концентрации Н-атомов использовали методику, основанную на фотометрии пламени (см. раздел 1, гл. IX). Чтобы получить совпадающие результаты, они использовали два независимых варианта метода фотометрии пламени. Измеренные около первичной реакционной зоны концентрации были в 10—100 раз выше рассчитанных равновесных значений, причем наибольшие множители соответствовали наименьшим температурам пламени. Измерения концентрации ОН в аналогичных пламенах, выполненные Кэскепом [8], использовавшим ультрафиолетовую абсорбционную спектроскопию (см. раздел 1, гл. IX), также показали значения, на много превыша-

ющие равновесные (в некоторых случаях — в несколько тысяч раз). Некоторые данные Кэскена представлены на рис. XIII-2.

Вопрос об избыточных концентрациях радикалов и уменьшении этих концентраций до равновесного значения рассмотрен Бьюлвицем, Джеймсом и Сагденом [4] и Кэскеном [8]. В первичной реакционной зоне любого пламени, содержащего H_2 и O_2 , по всей вероятности, нужно рассматривать только H_2 , O_2 , H_2O , OH , H и O . Концентрации других компонентов, таких как HO_2 , H_2O_2 и O_3 , при достаточно высоких температурах, превышающих $1500^\circ K$, вероятно, будут пренебрежимо малыми. Для этих шести основных компонентов можно записать только следующие возможные бимолекулярные элементарные реакции:

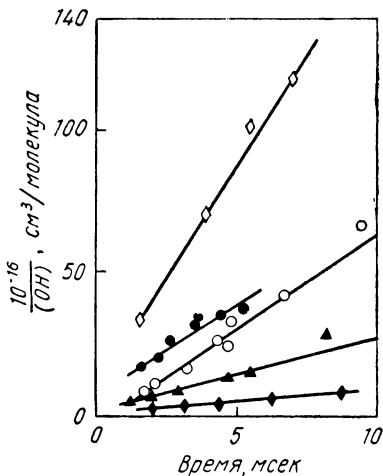
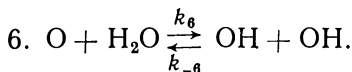
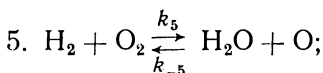
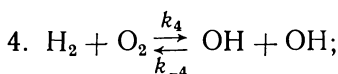
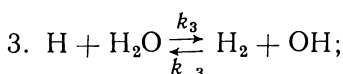
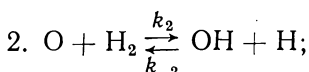
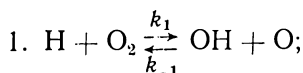


Рис. XIII-2. Изменение во времени концентрации OH в богатых пламенах (H_2 — воздух) [8] (для каждой кривой различаются давление и отношение H_2 — воздух)

Все другие бимолекулярные процессы представляют собой просто обменные реакции, не приводящие к образованию новых продуктов.

Предполагается, что эти шесть обратимых реакций объясняют появление в большом количестве радикалов H , O и OH . При отсутствии твердых стенок, облегчающих рекомбинацию, единственный механизм исчезновения радикалов заключается в элементарной реакции с третьим телом. Следовательно, прежде чем относительно медленные тримолекулярные реакции станут эффективными, произойдет образование радикалов, концентрации которых превысит равновесное значение. Тримолекулярные реакции медленно стремятся к конечному равновесию, как это показано в работах [4] и [8].

С количественной точки зрения данный аргумент звучит следующим образом: используя уравнения (1—3), скорости изменения всех шести веществ можно записать как

$$\begin{aligned}\frac{dN_H}{dt} &= -k_1 N_H N_{O_2} + k_{-1} N_{OH} N_O + k_2 N_O N_{H_2} - \\ &\quad - k_{-2} N_{OH} N_H - k_3 N_H N_{H_2O} + k_{-3} N_{H_2} N_{OH}; \\ \frac{dN_O}{dt} &= +k_1 N_H N_{O_2} - k_{-1} N_{OH} N_O - k_2 N_O N_{H_2} + k_{-2} N_{OH} N_H; \\ \frac{dN_{OH}}{dt} &= k_1 N_H N_{O_2} - k_{-1} N_{OH} N_O + k_2 N_O N_{H_2} - k_{-2} N_{OH} N_H + \\ &\quad + k_3 N_H N_{H_2O} - k_{-3} N_{H_2} N_{OH}; \\ \frac{dN_{O_2}}{dt} &= -k_1 N_H N_{O_2} + k_{-1} N_{OH} N_O; \\ \frac{dN_{H_2}}{dt} &= -k_2 N_O N_{H_2} + k_{-2} N_{OH} N_H + k_3 N_H N_{H_2O} - k_{-3} N_{H_2} N_{OH}; \\ \frac{dN_{H_2O}}{dt} &= -k_3 N_H N_{H_2O} + k_{-3} N_{H_2} N_{OH}.\end{aligned}$$

В случае изучения пламен, богатых молекулярным водородом, значения N_{H_2} и N_{H_2O} с достаточной точностью можно считать постоянными, т. е.

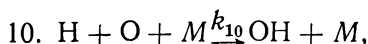
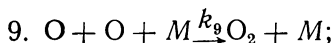
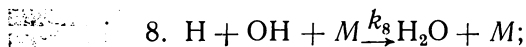
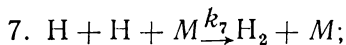
$$dN_{H_2}/dt = dN_{H_2O}/dt = 0.$$

Тогда, складывая соответствующие уравнения, легко показать, что

$$\frac{d}{dt} (N_H + N_{OH} + 2N_O + 2N_{O_2}) = 0 \quad (\text{XIII-10})$$

(если учитывать только бимолекулярные реакции). Таким образом, ясно, что эти реакции приводят не к химическому равновесию, а к состоянию компонентов, определяемому уравнением (XIII-10). Рассмотрение любых трех реакций, содержащих все шесть компонентов, дает тот же результат.

Если реакции (1—3) идут гораздо быстрее реакций рекомбинации



то можно ожидать, что будет достигнуто такое состояние, при котором бимолекулярные элементарные реакции (1—3) будут приблизительно равновесными, хотя вся система в целом не будет равновесной. Это состояние было названо Шоттом «частичным равновесием». В этом случае равновесные соотношения

$$K_1 = \frac{N_{\text{OH}}N_{\text{O}}}{N_{\text{H}}N_{\text{O}_2}}; \quad K_2 = \frac{N_{\text{OH}}N_{\text{H}}}{N_{\text{O}}N_{\text{H}_2}}; \quad K_3 = \frac{N_{\text{H}_2}N_{\text{OH}}}{N_{\text{H}}N_{\text{H}_2\text{O}}}$$

должны считаться справедливыми. Из них можно получить следующие соотношения:

$$N_{\text{H}} = \frac{1}{K_3} \frac{N_{\text{H}_2}N_{\text{OH}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (\text{XIII-11})$$

$$N_{\text{O}} = \frac{1}{K_2K_3} \frac{N_{\text{OH}}^2}{N_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (\text{XIII-12})$$

$$N_{\text{O}_2} = \frac{1}{K_1K_2} \frac{N_{\text{OH}}^2}{N_{\text{H}_2}}. \quad (\text{XIII-13})$$

Необходимо подчеркнуть, что записанные соотношения будут действительными, конечно, при условии химического равновесия. Но для состояния «частичного равновесия» абсолютные концентрации в общем случае будут отличаться от истинно равновесных концентраций.

В богатых водородом пламенах, анализируемых ниже, ни O, ни O₂ не присутствуют в достаточных для рассмотрения количествах. Таким образом, значение приобретает только уравнение (XIII-11) наряду с реакциями рекомбинаций (7) и (8). Поскольку показано, что даваемая уравнением (XIII-10) функция различных концентраций не меняется при протекании бимолекулярных реакций, она должна меняться при рекомбинациях. Используя уравнения (XIII-11) и (XIII-10), пренебрегая значениями N_{O₂} и N_O и считая N_{H₂} и N_{H₂O} константами, получаем выражение

$$\begin{aligned} - \left(1 + \frac{N_{\text{H}_2}}{K_3N_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \frac{dN_{\text{OH}}}{dt} = & 2k_7 \left(\frac{N_{\text{H}_2}N_{\text{OH}}}{K_3N_{\text{H}_2\text{O}}} \right) N_{\text{M}} + \\ & + 2k_8 \left(\frac{N_{\text{H}_2}N_{\text{OH}}^2}{K_3N_{\text{H}_2\text{O}}} \right) N_{\text{M}}, \end{aligned}$$

после интегрирования которого имеем

$$\frac{1}{N_{\text{OH}}} = \frac{2N_{\text{H}_2}N_{\text{M}}}{K_3N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{H}_2}} \left(\frac{k_7N_{\text{H}_2}}{K_3N_{\text{H}_2\text{O}}} + k_8 \right) t + C, \quad (\text{XIII-14})$$

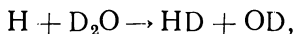
где C — постоянная величина.

Важным результатом уравнения (XIII-14) является то, что величина N_{OH}^{-1} должна быть линейной функцией времени или расстояния в пламени, что и было экспериментально установлено в работе Кэскена (см. рис. XIII-2) [8]. Аналогичный анализ можно выполнить и для N_{H} . В этом случае также потребуется, чтобы N_{H}^{-1} была линейной функцией времени. Такую зависимость получили экспериментальным путем Бьюлвиц, Джеймс и Сагден [4]. Таким образом, предполагаемый общий механизм достижения равновесия в богатых $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—N}_2$ пламенах и справедливость предположения бимолекулярного равновесия являются, по-видимому, обоснованными. Метод анализа, позволяющий получить уравнение (XIII-10), разработан Кэскеном и Шоттом [10].

Дополнительные данные о концентрации H-атомов в пламенах, богатых H_2 , получены Бьюлвицем и Сагденом [11]. Концентрации OH рассчитывались по уравнению (XIII-11) по концентрациям H, исходя из предположения равновесия реакции (3). Затем рассчитывали отдельно константы скорости k_7 и k_8 . При 1650°K величина $k_7 \approx 2 \cdot 10^{16}$ и $k_8 \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{сек})$.

Значение k_8 приблизительно согласуется с полученными ранее [5] при 2200°K и определенными методом подъема температуры.

Избыточные концентрации атомов водорода в богатых водородно-воздушных пламенах измеряли Фенимор и Джонс [7], использовавшие метод, отличающийся от ранее рассмотренных. При добавлении к реагентам небольших количеств D_2O идет реакция



в результате которой образуется HD. Используя скорость образования HD и известную константу скорости реакции, можно найти концентрацию H. Найденные таким путем концентрации атомарного водорода были в сотни и даже несколько тысяч раз больше равновесного значения, что согласуется с уже обсуждавшимися результатами.

3. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ПО КИНЕТИКЕ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ АНАЛИЗИРУЕМЫХ ПЛАМЕН

Целесообразно обсудить интерпретацию пламен с точки зрения кинетики, которые изучены экспериментально более полно, чем упоминавшиеся ранее. Как отмечалось в разделе 3 гл. XII «полный» анализ означает, что по всей зоне пламени измерены профили температуры, аэродинамические характеристики и концентрации, по крайней мере, устойчивых соединений. Пока еще нет примеров таких исследований, в которых в дополнение к другим переменным непосредственно были бы измерены концентрации всех существенных неустойчивых соединений. В этом смысле термин

«полный» неоправданно применяют для описания анализов такого рода, это особенно справедливо, если учесть роль нестабильных соединений в кинетике большинства пламенных реакций. При дальнейшем рассмотрении, как и прежде, в качестве основной будет использована работа с метан-кислородной системой [13].

Профили скоростей реакций в метан-кислородных пламенах

Основные экспериментальные данные о метан-кислородных пламенах при давлении 10 и 5,06 кН/м² (0,1 и 0,05 ат) получены и обработаны по методам, описанным в предшествующих главах. Условия эксперимента представлены в табл. XII-1, а измеренные профили — на рис. XII-9—XII-11.

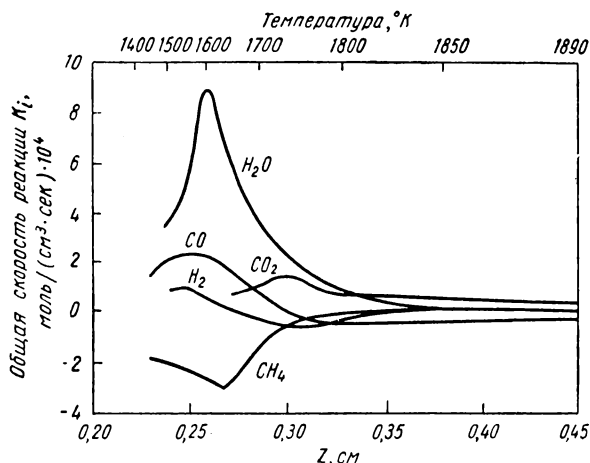


Рис. XIII-3. Общие скорости реакций основных соединений в пламени при давлении 10,13 кН/м² (0,1 ат) [13]

Профили скоростей общих реакций для пяти важнейших устойчивых соединений, найденные для метан-кислородного пламени при давлении 10 и 5,06 кН/м² (0,1 и 0,05 ат), даны на рис. XIII-3 и XIII-4. С качественной точки зрения эти профили представляют значительный интерес. Выше несколько раз отмечалось, что пламена этого типа можно условно разделить на три зоны. Первая зона (она не показана на рисунках) простирается от горелочной решетки ($z = 0$) до области, в которой $z = 2 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3}$ м (для двух пламен соответственно). Эта зона является областью, в которой все изменения состава и температуры обусловлены только процессами молекулярного переноса. Ни в том, ни в другом пламени не протекают любые заметные химические реакции до тех пор, пока температура не достигнет 1300° К. В этой точке

начинаются зоны $z \approx (2-3) \cdot 10^{-3}$ м при давлении 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$) и $z \approx (3-6) \cdot 10^{-3}$ м при давлении $5,06 \text{ кн/м}^2$ ($0,05 \text{ ат}$), в которых протекают быстрые химические реакции, исчезают CH_4 и образуется большая часть H_2O , H_2 и CO . Затем следует длинная третья зона, в которой CO медленно переходит в CO_2 ,двигающуюся к горячей границе. Нелинейность этих зон ясно показана на рис. XIII-3 и XIII-4.

Для проверки анализа данных и численных операций, выполняемых при получении серии профилей скорости (такой как эта),

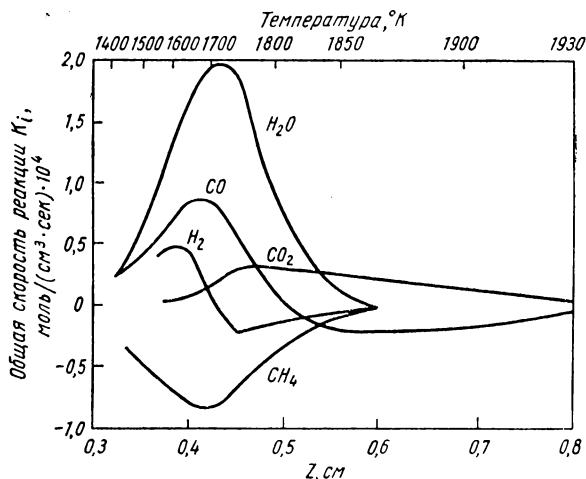


Рис. XIII-4. Общие скорости реакций основных соединений в пламени при давлении $5,065 \text{ кн/м}^2$ ($0,05 \text{ ат}$) [13]

обычно удобно использовать принцип сохранения массы. Если ν_i — число атомов какого-либо элемента в молекуле соединения i , то условием сохранения массы будет равенство нулю суммы $\sum_i \nu_i K_i$ в любой точке пламени. Применяя это условие, например, к углероду, получаем

$$K_{\text{CO}} + K_{\text{CH}_4} + K_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{CO}} = 0, \quad (\text{XIII-15})$$

а применяя его к водороду, можно записать следующее равенство:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2} + K_{\text{H}_2\text{CO}} = 0. \quad (\text{XIII-16})$$

Свободными радикалами здесь, конечно, пренебрегаем. Такой метод обеспечивает достаточно эффективную проверку (см. рис. XII-14, б) для метан-кислородных пламен [19].

Сравнение результатов при различных давлениях

Сопоставление данных по структуре пламени при различных давлениях имеет большое значение. Влияние давления на переменные параметры пламени установлено весьма строго [13]. Фундаментальные уравнения одномерного плоского пламени без учета расширения площади можно записать, исходя из уравнений (V-17), (V-19) и (V-22):

$$\frac{m}{p^\alpha M_i} \frac{dG_i}{dz} = (K_i)_0; \quad (\text{XIII-17})$$

$$\frac{1}{m} \frac{dT}{dz} = \frac{1}{\lambda} \left(\sum_i \frac{H_i G_i}{M_i} - \bar{H}_\infty \right) \quad (\text{XIII-18})$$

$$\frac{1}{m} \frac{dX_i}{dz} = \frac{RTX_i}{pD_i} \left(\frac{1}{\sum_i X_i M_i} - \frac{G_i}{X_i M_i} \right). \quad (\text{XIII-19})$$

При выводе этих уравнений сделано предположение о том, что все реакции имеют общий порядок α , так что каждая реакция описывается уравнением

$$K_i = (K_i)_0 p^\alpha,$$

где $(K_i)_0$ — общая скорость при некотором исходном давлении.

Заметим также, что $D_i \sim 1/p$. Таким образом, правые стороны уравнений (XIII-17)—(XIII-19) не зависят от давления, поэтому решения будут одинаковыми при условии

$$m \sim p^{\alpha/2} \quad \text{и} \quad z \sim p^{-\alpha/2}.$$

Так как $m = \rho_0 v_0$, то первое условие показывает, что скорость пламени $v_0 \sim p^{\alpha/2-1}$.

При практическом применении этого результата к данным метан-кислородного пламени, по-видимому, окажется, что важнейшие быстро протекающие реакции в пламени будут, по крайней мере, второго порядка. Если это предположение справедливо, то расстояния будут пропорциональны p^{-1} , а величина v_0 не будет зависеть от давления *. В данном случае изучали два пламени при давлениях, отличающихся вдвое, так что приведенный профиль для пламени при давлении 10 кн/м² (0,1 ат) должен быть сопоставлен с профилем при давлении 5,06 кн/м² (0,05 ат) с сокращением вдвое линейной координаты последнего. Такое сопоставление дано на рис. XIII-5 для двух профилей температур и на рис. XIII-6 — для профиля концентрации Н₂О. Совпадение двух величин является поразительным, что подтверждает предположение о преобладании бимолекулярных реакций.

* Оба эти результата имелись в виду при кратком описании свойств пламени, даваемом в разделе 4 гл. XII.

Дальнейшая проверка этой точки зрения обеспечивается сравнением профилей скоростей при двух давлениях. В качестве примера рассматривается образование H_2O . Если бимолекулярные элемен-

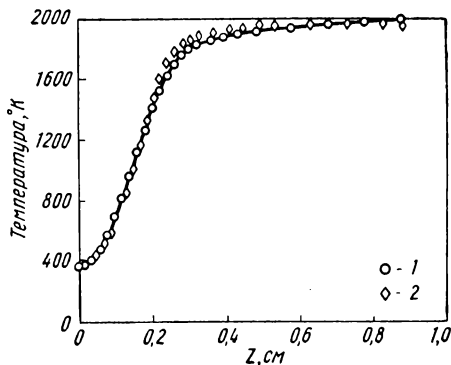


Рис. XIII-5. Сопоставление температурных профилей метан-кислородного пламени при двух различных давлениях:

1 — данные для давления 10,13 кН/м² (0,1 ат);
2 — данные для давления 5,065 кН/м² (0,05 ат), данные отложены по $Z/2$

тарные реакции имеют первостепенное значение, то $K_{\text{H}_2\text{O}} \approx p^2$ и профиль скорости H_2O при двух давлениях должен быть построен так же, как и при $z \sim p^{-1}$. Это сравнение проиллюстрировано на

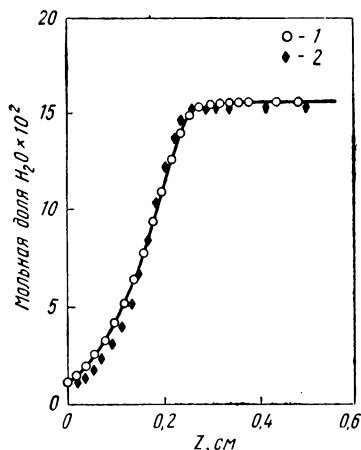


Рис. XIII-6. Сопоставление концентраций H_2O в метан-кислородном пламени при двух различных давлениях:

1 — данные для давления 10,13 кН/м² (0,1 ат); 2 — данные для давления 5,065 кН/м² (0,05 ат), данные отложены по $Z/2$

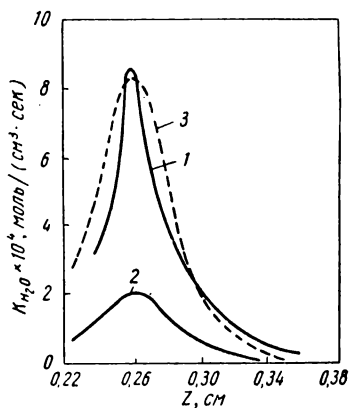


Рис. XIII-7. Сопоставление профилей скорости образования H_2O в метан-кислородном пламени при двух различных давлениях:

1 — данные при давлении 10,13 кН/м² (0,1 ат); 2 — данные при давлении 5,065 кН/м² (0,05 ат), отложенные по $Z/2$; 3 — данные при давлении 5,065 кН/м² (0,05 ат), данные отложены по $Z/2$, а ордината увеличена в 4 раза

рис. XIII-7. Сплошные кривые 1 и 2 представляют собой профили $K_{\text{H}_2\text{O}}$ для давлений 10 кН/м² (0,1 ат) и 5 кН/м² (0,05 ат) в зависимости соответственно от z и $z/2$. Кривая 3 (пунктир)

построена по увеличенным в 4 раза ординатам, соответствующим кривой 2. Совпадение кривых и 1 и 3 довольно хорошее, хотя не такое близкое, как в экспериментальных данных на рис. XIII-5 и XIII-6, что объясняется включением большего числа расчетов.

Влияние экспериментальных ошибок

Ввиду сложности данных и анализа, который необходимо проделать для определения скоростей реакций различных соединений в пламени, часто нелегко оценить влияние отдельных экспери-

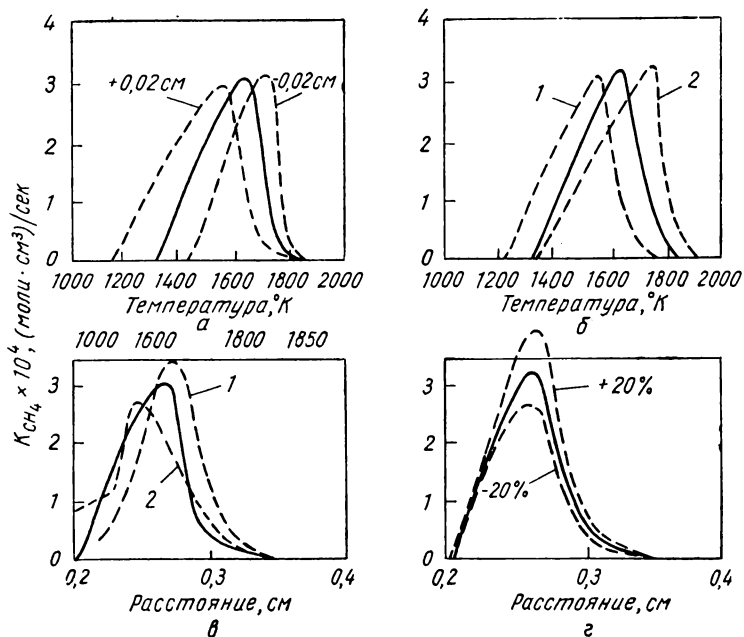


Рис. XIII-8. Влияние ошибок в определении различных экспериментальных параметров пламени на расчетную скорость реакции (сплошные кривые — невозмущенные скорости):

а — влияние ошибки центровки $\pm 0,02$ см в температурном профиле; б — влияние ошибки при измерении температуры (дисторсия); 1 — температурный профиль произвольно сделан на 5% выше на нижнем конце и на 5% ниже на верхнем конце; 2 — температурный профиль произвольно сделан на 5% ниже на нижнем конце и на 5% выше на верхнем конце; в — влияние ошибки при измерении концентрации; 1 — профиль концентрации X_{CH_4} произвольно сделан на 5% выше на нижнем конце и на 5% ниже на верхнем; 2 — то же, на 5% ниже на нижнем и на 5% выше на верхнем; г — влияние ошибки $\pm 20\%$ в коэффициенте диффузии

ментально вводимых параметров. Совершенно не ясно, например, как ошибка при определении коэффициента диффузии или профиля температуры будет в типичном случае влиять на результат определения скорости. Чтобы дать некоторое представление о влиянии ошибок на значения различных величин, приведен

рис. XIII-8. В каждом случае скорость реакции окисления метана K_{CH_4} рассчитывали при искусственном изменении определенного параметра на заданную величину от его наиболее вероятного значения (давление 10 кн/м^2 , или $0,1 \text{ атм}$).

Рис. XIII-8, а иллюстрирует влияние простого пространственного смещения профиля температуры относительно всех других профилей, вызванного неточной установкой аппаратуры. Рис. XIII-8, б показывает влияние ошибок при измерении самой температуры. Обе серии кривых построены в зависимости от температуры, поскольку результирующие профили K_{CH_4} могут быть искажены не только по величине, но и по температуре, соответствующей данной скорости. Кривые показывают, что в обоих случаях величина изменений невелика, но данная скорость соответствует температуре, примерно на 100 град ниже или выше истинной.

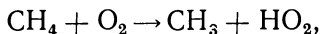
На рис. XIII-8, в показано влияние ошибок на измеряемую концентрацию CH_4 (наблюдающиеся искажения аналогичны искажениям температуры на рис. XIII-8, б, но без смещения). Эти ошибки подобны ошибкам, возникающим при измерении температуры, хотя величина K_{CH_4} изменяется несколько в большей степени. Влияние изменения коэффициента диффузии CH_4 на $\pm 20\%$ показано на рис. XIII-8, г и, по-видимому, это изменение линейно влияет на величину K_{CH_4} . Она может увеличиться, если скорость диффузии оказывает преобладающее влияние на величину расхода CH_4 и его производных.

Механизм реакции в метан-кислородном пламени

Наиболее важный аспект химической интерпретации — это попытка получить данные об отдельных ступенях элементарного механизма реакции, при котором в пламенах обеспечиваются наблюдаемые профили скорости реакции. Для очень бедного метан-кислородного пламени удобно основные химические характеристики разделить на три группы. Как можно видеть из рис. XIII-3 и XIII-4, профили расхода CH_4 являются отрицательными, что свидетельствует об уменьшении концентрации CH_4 . Профили же скорости уменьшения H_2O , CO и H_2 положительные, что свидетельствует об увеличении концентрации этих компонентов, причем первые два образуют пик примерно в том же интервале, в котором CH_4 имеет максимальную скорость уменьшения (т. е. математический минимум на профиле скорости), а пик H_2 слегка смещен к началу пламени. Затем скорости изменения концентраций CO и H_2 становятся отрицательными, т. е. их концентрации уменьшаются в связи с окислением. Образование CO_2 наступает несколько раньше, а затем более или менее соответствует убыванию CO . Таким образом, три основных направления — это убывание CH_4 , образование H_2O и промежуточных продуктов и реакция $CO \rightarrow CO_2$. Из имеющихся данных можно сделать некоторые количественные выводы.

Уменьшение содержания метана

Наиболее очевидна бимолекулярная реакция



которую обычно считают основной при исследовании низкотемпературного окисления углеводородов [15]. Однако для рассматриваемого случая можно легко показать, что такое прямое окисление не может иметь существенного значения. Эта реакция — эндотермическая, ее тепловой эффект равен 230 кдж/моль (55 ккал/моль). Если эту величину принять за минимально возможную энергию активации при максимальной по теории частоте соударений $10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек})$ (см. раздел 2 гл. IV), то скорость расхода метана будет равна

$$K_{\text{CH}_4} = -10^{14} \exp\left(\frac{-3,3 \cdot 10^5}{RT}\right) N_{\text{CH}_4} N_{\text{O}_2}. \quad (\text{XIII-20})$$

Величина K_{CH_4} , рассчитанная по концентрации компонента в точке пламени с давлением 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$) и температурой $T = 1600^\circ \text{ К}$ с использованием уравнения (XIII-20), составляет примерно 10^{-8} , экспериментальное же значение K_{CH_4} для этой точки равно $2,7 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, предсказанная по этой ступени реакции максимально возможная скорость слишком низка, и поэтому прямую реакцию метана с кислородом следует исключить из рассмотрения. Кроме того, поскольку основным источником появления радикалов HO_2 служит, вероятно, эта реакция, ее устранение представляет собой убедительный довод для не включения HO_2 в механизм пламени. Наличие или отсутствие данной элементарной реакции в механизме взаимодействия CH_4 с O_2 составляет основное различие между высокотемпературной реакцией горения метана и медленным, низкотемпературным процессом его окисления.

Наиболее вероятные стадии процесса реагирования CH_4 , очевидно, следующие *:

1. $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O};$
2. $\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2;$
3. $\text{CH}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}.$

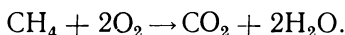
Эти три реакции идут с небольшим выделением тепла и характеризуются достаточно низкими энергиями активации. Вследствие большого избытка O_2 концентрация H , вероятно, очень низкая по сравнению с концентрациями OH и O . Расчетные отно-

* Возможность протекания реакции в обоих направлениях зависит от многих факторов, некоторые из них будут рассмотрены ниже. В любом случае мы будем использовать общепринятые константы скорости k и k_- соответственно для прямой и обратной реакций.

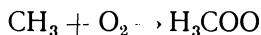
шения мольных долей $X_{\text{OH}}/X_{\text{H}}$ в конечных продуктах горения составят около 70 и 60 соответственно для давлений 10 и 5 кн/м^2 (0,1 и 0,05 атм). Оказывается, что в этом случае реакцией (2) можно обоснованно пренебречь. В богатых же топливом пламенах преобладающей становится реакция (2). Такие случаи изучали Фенимор и Джонс [7]. Реакция (3) идет более медленно по сравнению с реакциями (1) и (2) [66], и этим объясняется, вероятно, убывание небольшой части CH_4 .

Образование H_2O и промежуточных продуктов

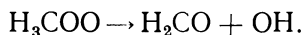
Один основной источник образования H_2O был уже указан (реакция 1). Другие будут рассмотрены ниже. Общее стехиометрическое соотношение разбавленного кислородом пламени требует, чтобы каждая молекула CH_4 давала две молекулы H_2O по следующему уравнению:



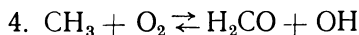
Устойчивыми промежуточными соединениями являются CO , H_2 и H_2CO , причем концентрации последних двух очень низкие. Таким образом, наиболее интересно выяснить источник CO . Ясно, что одним компонентом для образования CO служит радикал CH_3 , имеющийся на всех исходных стадиях 1—3. Предполагают [14], что за стадией



с достаточно близкой к нулю энергией активации и частотным множителем, равным, вероятно, $10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек})$, следует стадия

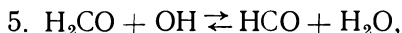


В действительности до протекания этой стадии может идти изомеризация H_3COO с образованием H_2COOH . Но даже при этом процессе, протекающем с высокой энергией активации, скорость должна быть значительно больше скорости образования H_3COO . Если углы между связями C—O—O близки к 90° , что является нормальным для таких соединений, то образовавшийся атом кислорода может быть близко расположен к атому водорода, и изомеризации может и не быть. В любом случае мы объединяем две выше приведенных стадии:

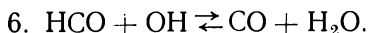


и принимаем константу скорости для более медленной первой стадии $k \approx 10^{11}$.

В пламенах такого рода образуется очень мало H_2CO , причем этот радикал моментально вступает в реакцию с другими радикалами. Наиболее вероятной реакцией является реакция

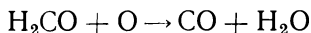


а затем

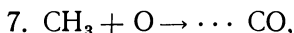


Последовательность реакций 4—6 свидетельствует об образовании одной молекулы СО из каждого радикала СН₃, который в свою очередь соответствует одной молекуле СН₄. Следовательно, можно ожидать, что скорость убывания СН₄ по величине должна быть равна скорости образования СО. Данные, приведенные на рис. XIII-3 и XIII-4, подтверждают это положение для начальной части пламени. По мере удаления от начала пламени равенство скоростей образования СО и убывания СН₄ нарушается вследствие протекания реакций, связанных с расходом СО.

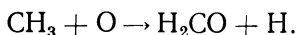
Следует заметить, что возможную в присутствии атомов кислорода реакцию



можно исключить из рассмотрения, поскольку она нарушает правило сохранения спина [15]. Атомы кислорода могут находиться в нормальном (³P) состоянии (два неспаренных электронных спина), в то время как три других компонента могут находиться в синглетных состояниях (неспаренных электронных спинов нет). Такие реакции идут слишком медленно для того, чтобы их рассматривать в интересующем нас аспекте. Имеются некоторые доказательства того [16, 17], что реакция взаимодействия СН₃ и О₂ в действительности является тримолекулярной, т. е. для ее протекания требуется третье тело, и что схема 4 маловероятна. Фенимор и Джонс отмечают более вероятную реакцию [7]



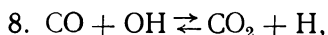
при которой путь к СО неопределен. Они первые исключили из рассмотрения Н₂О или ОН как источник получения кислорода при образовании СО, исследуя зондовыми методами СН₄—О₂-пламена, в которые добавляли пары Н₂О с изотопом Н₂О¹⁸. Так как в образовавшейся СО количество атомов О¹⁸ меньше, чем в СО₂ (которая, как мы увидим, образуется из СО), а содержание О¹⁸ в Н₂О было больше, чем в СО₂, они сделали вывод, что СО не образуется при реакциях СН₃ с Н₂О или ОН. В предыдущей работе этих авторов также была высказана идея преимущественного расхода О₂ в реакции с Н, так что реакция 4 из рассмотрения исключалась. Таким образом, в качестве возможного пути превращения СН₄ в СО следует назвать только реакцию 7. Вопрос о возможных промежуточных стадиях остается открытым. В качестве одной из возможных авторы предлагают схему



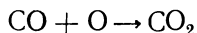
За этой стадией, вероятно, следуют стадии 5 и 6. Однако такое обменное превращение в одной стадии представляется совершенно невероятным, так что до настоящего времени механизм превращения СН₃ в Н₂СО и СО остается не выявленным.

Убывание монооксида углерода

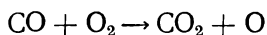
Наиболее вероятной реакцией расхода монооксида углерода является



и это — единственная реакция, которую мы будем рассматривать в данном механизме. Реакцию

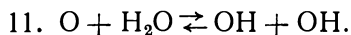
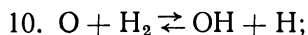
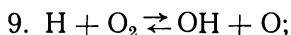


(независимо от того, есть или нет третье тело) можно исключить, поскольку она нарушает правило сохранения спина. Прямая реакция с O_2

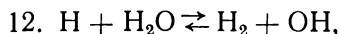


с первого взгляда кажется возможной, но она маловероятна. Этот вывод основан на том, что реальные сухие $\text{CO}-\text{O}_2$ смеси характеризуются чрезвычайно низкими скоростями горения или не могут воспламеняться вообще [18].

Цепные разветвленные реакции. Рассматриваемые в предшествующих разделах реакции, которыми объясняют образование или расход основных устойчивых соединений, представляли собой простые цепные реакции, кроме реакции 3. Помимо этих, идут еще цепные разветвленные реакции, которые ведут к образованию радикалов, существенных для всех других реакций. Таким образом, мы должны включить в рассмотрение реакции:



Можно считать, что в таких пламенах кислород расходуется в основном по реакции 9, если реакция 4 не существенна. Фенимор и Джонс [7] получили доказательства этого предположения. Они показали, что скорость расходования O_2 в различных углеводородных пламенах равна приблизительно величине $k_9 N_{\text{H}} N_{\text{O}_2}$ (для уравнения 9). Величина N_{H} измерена по скорости образования HD при добавлении D_2 и D_2O , а значение k_9 заимствовано из другой работы этих авторов. Одной из наиболее важных для данного механизма является также реакция



хотя она и не относится к разветвленным цепным реакциям.

Рекомбинация радикалов

Можно записать все возможные в рассматриваемом случае реакции рекомбинации в присутствии третьего тела, т. е.

13. $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M};$
14. $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M};$
15. $\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M};$
16. $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}.$

Реакция 13 будет, вероятно, наименее важной для очень бедных метан-кислородных пламен, поскольку концентрация атомов водорода в них низка.

Вышеприведенные уравнения реакции рекомбинации характеризуют, вероятно, наиболее важные стадии, характерные для разбавленных кислородом метановых пламен. При исследовании очень богатых метан-кислородных пламен найдено [17], что в них образуется значительное количество C_2 -углеродов. Для объяснения этого явления, очевидно, требуется дополнительная элементарная реакция. Реакции 1—16 для предварительно перемешанного пламени $\text{CH}_4\text{—O}_2$ приведены ниже:

- | | |
|--|---|
| 1. $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O};$ | 9. $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O};$ |
| 2. $\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2;$ | 10. $\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H};$ |
| 3. $\text{CH}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH};$ | 11. $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH};$ |
| 4. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO} + \text{OH};$ | 12. $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{OH};$ |
| 5. $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O};$ | 13. $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M};$ |
| 6. $\text{HCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O};$ | 14. $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M};$ |
| 7. $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \dots \text{CO};$ | 15. $\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M};$ |
| 8. $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H};$ | 16. $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}.$ |

Количественные результаты исследования механизма метан-кислородного пламени

В предполагаемом механизме единственной реакцией, объясняющей появление CO_2 , является реакция 8. Учитывая и прямую и обратную реакции, мы можем записать

$$\begin{aligned} K_{\text{CO}_2} &= k_8 N_{\text{CO}} N_{\text{OH}} - k_{-8} N_{\text{CO}_2} N_{\text{H}} = \\ &= k_8 N^2 (X_{\text{CO}} X_{\text{OH}} - X_{\text{CO}_2} X_{\text{H}} K_8). \end{aligned} \quad (\text{XIII-21})$$

В этом уравнении использована константа

$$K_8 = k_8/k_{-8}.$$

Ясно, что, в конечном итоге, величина константы обратной реакции должна стать равной константе прямой реакции, поскольку на горячей границе фронта пламени такое равновесие достигается. Величину K_8 можно определить, полагая, что около горячей границы молярные доли радикалов X_{OH} и X_H близки к значениям, рассчитанным для конечной температуры пламени 2000°K (имеется в виду равновесное состояние). В этом случае $X_{OH} = 0,00528$, $X_H = 7 \cdot 10^{-5}$ при 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$), и $X_{OH} = 0,00626$, $X_H = 1,1 \cdot 10^{-4}$ при 5 кн/м^2 ($0,05 \text{ ат}$). Экспериментальные значения K_{CO_2} , X_{CO} и X_{CO_2} и известную величину K_8 можно использовать в уравнении (XIII-21) для расчета значений k_8 вблизи горячей границы фронта пламени. При использовании такого метода обработки данных, полученных при прямых измерениях для пламени, можно установить значение $k_8 = 9 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек})$ при $T = 1950^\circ\text{K}$.

Полученное значение можно сопоставить с двумя другими опубликованными значениями k_8 . Авраменко и Лорентсо [19] для комнатной температуры получили значение

$$k_8 = 3 \cdot 10^{12} \exp(-2940/RT).$$

При $T = 1950^\circ\text{K}$ значение $k_8 = 5 \cdot 10^{11}$, но надо учитывать, что эта величина представляет собой значительную экстраполяцию за экспериментальные пределы. Фенимор и Джонс определяли константу скорости обратной реакции 8, т. е. k_{-8} , измеряя величину концентрации Н обычным методом по скорости образования HD при добавлении D_2O к $H_2-O_2-CO_2$ пламенам и принимая реакцию 12 равновесной [7]. Считая обратную реакцию 8 способствующей исключительно удалению CO_2 (поскольку CO_2 находится в избытке против равновесного значения), они смогли вычислить значение k_{-8} . Используя соотношение $K = k_8/k_{-8}$, по их результатам можно получить

$$k_8 = 2 \cdot 10^{13} \exp(-41870/RT).$$

При 1950°K это соответствует значению $k_8 = 1,5 \cdot 10^{12}$. Таким образом, при 1950°K все три значения удовлетворительно согласуются.

Если известно значение k_8 при 1950°K , определенное таким путем вблизи горячей границы, и величина энергии активации $29,4 \text{ Мдж/моль}$ (7000 кал/моль), то при помощи объединенного выражения

$$k_8 = 5 \cdot 10^{12} \exp(-2,94 \cdot 10^4/RT).$$

можно получить k_8 при других температурах. Затем, пренебрегая обратной реакцией 8 (это должно быть справедливо для зоны пламени, находящейся на некотором расстоянии от горячей границы), из выражения для прямой реакции по уравнению (XIII-21)

можно рассчитать профиль $X_{\text{ОН}}$. Обоснованность пренебрежения обратной реакцией подкрепляется тем фактом, что даже при температуре 1950°K , используемой для получения величины k_8 вышеописанным методом, второй член уравнения (XIII-21) составляет только 10% от первого. Таким образом, это пренебрежение вполне обоснованно даже для зон пламени, расположенных ближе к горелке. Такого предположения придерживаются также Фенимор и Джонс [7].

На рис. XIII-9 показан рассчитанный таким путем профиль концентрации $X_{\text{ОН}}$ в метан-кислородном пламени, находящемся при давлении 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$). Из рисунка ясно виден типичный сверхравновесный максимум профиля концентрации, хотя избыток радикалов не очень велик по сравнению с их количеством в бедных углеводородных пламенах. Профиль концентрации ОН можно использовать для получения значительно большей информации. В предшествующих разделах расход CH_4 связывали главным образом с радикалами ОН, реагирующими с CH_4 по реакции 1. При этом имели в виду возможность взаимодействия CH_4 с атомами кислорода по реакции 3. Если пренебречь всеми реакциями, кроме реакции 1, то с некоторым приближением можно записать

$$K_{\text{CH}_4} = -k_1 N^2 X_{\text{CH}_4} X_{\text{ОН}}. \quad (\text{XIII-22})$$

В данном случае обратной реакцией 1 также пренебрегли.

Поскольку область расхода CH_4 далека от области равновесия, то эти допущения можно легко обосновать. Все величины в уравнении (XIII.22), включая $X_{\text{ОН}}$, известны и можно рассчитать значение k_1 . Для метан-кислородного пламени при давлении 10 кн/м^2 ($0,1 \text{ ат}$) в пределах температур $1650\text{—}1790^\circ \text{K}$ величина $k_1 = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек})$, причем это значение практически не зависит от температуры. Аналогично в пределах температур $1660\text{—}1840^\circ \text{K}$ для метан-кислородного пламени при давлении 5 кн/м^2 ($0,05 \text{ ат}$) значение k_1 равно $1 \cdot 10^{13}$. При низком значении энергии активации (несколько килоджоулей на моль или несколько килокалорий на моль) в этом температурном интервале величина k может измениться только на несколько процентов. Фенимор и Джонс тем же методом в различных пламенах CH_4 получили значение

$$k_1 = 3,5 \cdot 10^{14} \exp(-37800/RT).$$

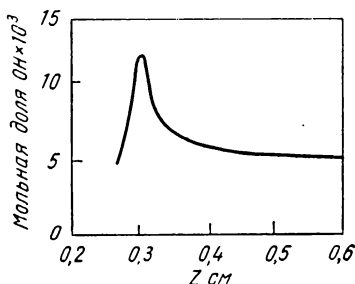


Рис. XIII-9. Профиль концентрации ОН в метан-кислородном пламени, полученный по скорости образования CO_2 и при допущении наличия равновесной концентрации ОН на горячей границе

В рассматриваемом температурном интервале это дает превосходное совпадение с полученной ранее величиной $k_1 = 3 \cdot 10^{13}$. Авторы также подтвердили предположение о том, что реакция 3 не столь важна.

Авраменко и Лорентсо (цитируется в ссылке [14]) нашли значение

$$k_1 = 10^{14} \exp(-35700/RT)$$

при гораздо более низких температурах. В пределах температур 1650—1840° К это также дает величину $k_1 \approx 10^{13}$, что совпадает с результатами других исследований.

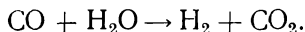
Нужно отметить, что вычисление величины k_1 по k_8 таким путем служит примером использования метода конкурирующих реакций для определения отношения констант скоростей. Разделив уравнение (XIII-22) на уравнение (XIII-21), при условии пренебрежения обратными реакциями получим, следующее соотношение:

$$\frac{k_1}{k_8} = - \frac{K_{\text{CH}_4}}{K_{\text{CO}_2}} \frac{X_{\text{CO}}}{X_{\text{CH}_4}}.$$

Таким образом, отношение k_1/k_8 можно получить по экспериментально измеренным величинам.

Общая кинетика превращения CO—CO₂

Весьма поучительно рассмотреть кинетику изменения концентрации CO в выражениях, описывающих общий механизм реакции и обсуждаемых в разделе 1 этой главы. Такое рассмотрение дает хороший пример анализа, основанного на положениях, отличающихся от откровенного эмпиризма. Во-первых, надо отметить, что было высказано предположение о том [8], что реакция 8, так же как и реакции 9—12 механизма взаимодействия CH₄—O₂, очень быстро за светящейся зоной достигает состояния равновесия. Равновесие реакций 9—12 обсуждалось в разделе 2 этой главы в связи с анализом процессов рекомбинации радикалов на последних стадиях пламен. Включение реакции 8 в состояние «частичного» равновесия требует удовлетворения условий равновесия водяного газа



Кинетику этой реакции можно исследовать экспериментально, поскольку содержание всех четырех соединений в пламенах CH₄—O₂ легко измерить. Если мы найдем константу равновесия $K_{\text{в.г}}$ и соответственно измерим соотношение концентраций $Q_{\text{в.г}}$:

$$K_{\text{в.г}} = \left[\frac{N_{\text{CO}_2} N_{\text{H}_2}}{N_{\text{CO}} N_{\text{H}_2\text{O}}} \right]_{\text{равн}} \quad \text{и} \quad Q_{\text{в.г}} = \left[\frac{N_{\text{CO}_2} N_{\text{H}_2}}{N_{\text{CO}} N_{\text{H}_2\text{O}}} \right]_{\text{изм}},$$

то сможем сравнить эти величины (табл. XIII-1).

**Проверка равновесия водяного газа
в области продуктов сгорания пламен $\text{CH}_4\text{—O}_2$**

$z \times 10^2, \text{ м}$	$T, ^\circ\text{K}$	$Q_{\text{в. г}}$	$K_{\text{в. г}}$	$Q_{\text{в. г}}/K_{\text{в. г}}$
$10 \text{ кн/м}^2 (0,1 \text{ ат})$				
0,30	1748	0,011	0,266	0,041
0,38	1852	0,013	0,240	0,054
0,45	1890	0,021	0,233	0,090
0,60	1940	0,041	0,224	0,18
0,80	1988	0,11	0,215	0,52
0,90	2000	0,24	0,215	1
$5 \text{ кн/м}^2 (0,05 \text{ ат})$				
0,56	1853	0,013	0,240	0,054
0,66	1893	0,016	0,233	0,069
0,82	1931	0,027	0,225	0,12
1,0	1957	0,043	0,220	0,20
1,5	1988	0,089	0,215	0,41
2,1	1990	0,19	0,215	0,89

Ясно, что равновесие водяного газа не достигается вплоть до горячей границы фронта пламени, так что равновесие реакций 8 и 12 не подтверждается. Так как область пламени, представленная в табл. XIII-1, является единственной, где концентрации H_2O и H_2 достигают по сути постоянных значений и для которой в поддержку этого имеются веские доказательства (раздел 2 этой главы), вполне может быть, что реакции 9—12 практически являются равновесными. Это означает, что реакция 8 не может быть равновесной, а поэтому возникает вопрос о том, можно ли скорость уменьшения концентрации CO связать приемлемым методом с концентрациями основных соединений. Эта связь могла бы дать общее кинетическое соотношение.

Рассмотрим случай, когда O_2 и H_2O присутствуют в смеси при достаточно высокой температуре в большом избытке по сравнению с концентрациями других соединений. Полезно считать смесь химически равновесной, а единственными соединениями, необходимыми для рассмотрения, OH и O (кроме избыточных O_2 и H_2O).

Такое допущение аналогично предположению о равновесии, использованному ранее при расчете значения k_8 вблизи горячей границы фронта пламени $\text{CH}_4\text{—O}_2$. Равновесная концентрация OH может быть определена по реакциям (XIII-11) и (XIII-14):

$$N_{\text{OH}} = \frac{k_{11}^{1/2} N_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} N_{\text{O}_2}^{1/4}}{k_{14}^{1/4} (RT)^{1/4}}, \quad (\text{XIII-23})$$

где величина k_{14} выражена в единицах, обратных давлению, т. е.

$$k_{14} = p_{O_2}/p_{O_2}^2.$$

Предположим, что небольшое количество СО мгновенно поступает в эту систему и перемешивается в ней. Начальные стадии реакции можно, конечно, описать уравнением (XIII-21) при условии, что обратной реакцией мы пренебрегаем. Используя уравнение (XIII-23), можно записать

$$K_{CO_2} = \frac{k_8 k_{11}^{1/2}}{(k_{14} RT)^{1/4}} N_{CO} N_{H_2O}^{1/2} N_{O_2}^{1/4}. \quad (XIII-24)$$

Это уравнение представляет собой общее кинетическое выражение для скорости превращения $CO \rightarrow CO_2$ в равновесной смеси O_2 , H_2O , O и OH . Очевидно, что константа общей скорости

$$K = \frac{k_8 k_{11}^{1/2}}{(k_{14} RT)^{1/4}} (cm^3 \cdot \text{моль})^{3/4} \text{сек}^{-1}. \quad (XIII-25)$$

Константы равновесия k_{11} и k_{14} являются известными функциями температуры, выраженными

$$\ln K \sim T^{-1}.$$

Поскольку выражение для k_8 имеет такой же вид, то график Аррениуса в координатах $\ln k - T^{-1}$ при k , рассчитанном по уравнению (XIII-25), должен быть линейным (если пренебречь зависимостью $T^{1/4}$) с углом наклона, определяющим энергию активации. Используя усредненное значение величины k_8 (см. табл. XIII-3), константу общей скорости можно получить равной

$$K = 4 \cdot 10^{13} \exp \left(- \frac{189000}{RT} \right). \quad (XIII-26)$$

Конечно, необходимо всегда иметь в виду условия вывода уравнений (XIII-24) и (XIII-26). Любая попытка использовать описанный метод общей обработки данных в том случае, когда эти условия не соблюдены (избыток O_2 и H_2O по сравнению с CO , предположение о равновесии для O_2 , H_2O , OH и O), может привести к отрицательным результатам.

Интересно отметить, что зависимости, устанавливаемые уравнением (XIII-24), точно соответствуют эмпирическим зависимостям, полученным Козловым [20]. Проведенный им эксперимент представляет собой случай физической ситуации, где можно предполагать применимость допущений уравнения (XIII-24), поскольку небольшие количества CO инжигируются горячей смесью O_2 и H_2O . Энергия активации, найденная Козловым, была, однако, ниже 134,4 кдж/моль (32 ккал/моль).

Полученное общее выражение константы скорости также можно использовать для интерпретации других эксперименталь-

ных данных. В табл. XIII-2 величина $K_{\text{CO}_2}/N_{\text{CO}}$, рассчитанная по уравнениям (XIII-24) и (XIII-26), сопоставлена с экспериментальными значениями, полученными при исследованиях пламен разными авторами. Сопоставление — достаточно удовлетворительное, если учесть разнообразие сравниваемых экспериментов и методик. Необходимо, однако, еще раз подчеркнуть, что детальный механизм превращения $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ в области продуктов сгорания в действительности связан с реакциями рекомбинации радикалов, которые практически не являются равновесными, как это было предположено при выводе уравнения (XIII-24), так что последнее можно использовать только для приближенных расчетов.

Т а б л и ц а XIII-2

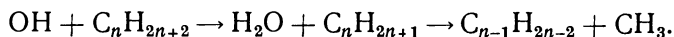
Сравнение скоростей образования CO_2 ,
предсказанных по общим уравнениям кинетики (XIII-24) и (XIII-26),
с измеренными скоростями для различных пламен

Пламя	Давление кн/м ² (ат)	K_{CO_2} , сек ⁻¹	
		теория	эксперимент
$\text{CH}_4\text{—O}_2$ ($X_{\text{O}_2} = 0,75$; $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15$; $T = 1950^\circ \text{K}$)	10 (0,1)	3800	3000 (12)
$\text{CH}_4\text{—O}_2$ ($X_{\text{O}_2} = 0,75$; $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15$; $T = 1950^\circ \text{K}$)	5 (0,05)	1800	1500 (12)
$\text{C}_3\text{H}_8\text{—воздух}$ ($X_{\text{O}_2} = 0,095$; $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,084$; $T = 1600^\circ \text{K}$)	6 (0,06)	97	231 (6)
CO—O_2 ($X_{\text{O}_2} = 0,77$; $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,033$; $T = 1780^\circ \text{K}$)	4 (0,04)	280	185 (21)
$\text{C}_2\text{H}_2\text{—воздух}$ ($X_{\text{O}_2} = 0,52$; $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,061$; $T = 1885^\circ \text{K}$)	101 (1)	3800	700 (7)

Краткое описание химических процессов в углеводородно-кислородных пламенах

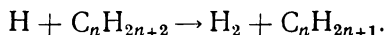
Общая картина окисления углеводородов в пламенах выяснена достаточно хорошо, хотя неизученными остались весьма важные реакции. В первичной реакционной зоне исходные углеводороды подвергаются внешнему воздействию и превращаются в CO , H_2 , H_2O и различные радикальные соединения (H , O , OH). В этой области присутствуют также и другие промежуточные продукты.

В пламенах предельных углеводородов при избытке кислорода более низшие по сравнению с исходным топливом углеводороды образуются по общей схеме



Так как углеводородные радикалы более высокого порядка, чем этил, термически неустойчивы, исходный радикал $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ обычно расщепляется до CH_3 с образованием последующего низшего соединения этиленового ряда. Углеводороды с большим числом атомов углерода, чем у C_3H_8 , расщепляются на соединение этиленового ряда и низший радикал, причем последний в конце концов превращается в CH_3 . В этой области неперелетные углеводороды быстро взаимодействуют с атомами кислорода с образованием в конечном итоге CO . Единственным окисленным соединением, которое может находиться в пламени при любой концентрации и избытке кислорода, — это H_2CO , возникающий в результате окисления CH_3 . Однако H_2CO подвергается быстрому воздействию O , H и OH , так что это соединение обычно присутствует в пламенах в ничтожных количествах.

Характер пламен предельных углеводородов при избытке топлива много сложнее, хотя исходной реакцией является отщепление водорода, подобно реакции углеводородов с радикалом OH , т. е.



Концентрации углеводородов в пламенах такого типа настолько высоки, что начинает играть заметную роль их рекомбинация. В виде промежуточных продуктов образуются углеводороды с большим числом атомов углерода по сравнению с исходным топливом.

За первичной реакционной зоной следует вторичная зона, содержащая CO , H_2 , H_2O и радикалы, концентрации которых превышают равновесные. Химические процессы, основные в этой области, обсуждались выше. В богатых водородом или углеводородами пламенах концентрация радикалов может в 5000 раз превышать равновесную, хотя в бедных пламенах она редко превышает равновесную.

4. СТАЦИОНАРНАЯ АППРОКСИМАЦИЯ

В разделе 2 гл. IV упоминалось, что использование метода стационарной аппроксимации при исследованиях кинетики реакций в пламени (чтобы восполнить пробел, обусловленный отсутствием данных о концентрации свободных радикалов) положительных результатов обычно не дает. Одной из причин этого служит то обстоятельство, что в основе такого приближения лежит следующее предположение: концентрации радикалов значительно меньше концентрации других соединений, поэтому скорости их

реакций можно принять равными нулю. Однако в пламенах (или в других системах, включающих горячий газ) такой картины часто не наблюдается. Другая причина заключается в том, что время пребывания соединений во фронте пламени недостаточно для установления стационарного состояния. В этом смысле есть некоторая аналогия с индукционным периодом гомогенной изотермической системы, в течение которого концентрации радикалов достигают значений, достаточно больших для индуцирования быстрых реакций, соответствующих зоне быстрых реакций в пламенах. Аппроксимация такого рода более применима к зоне медленных реакций, которая иногда следует за зоной быстрых реакций. Теоретическое применение метода стационарной аппроксимации к проблемам пламени служило источником ряда споров в литературе [22, 23].

Примером, демонстрирующим отсутствие обоснованности этой концепции, является работа, выполненная на пламени $\text{H}_2\text{—Br}_2$ [24]. Это исследование, проведенное на пламени сферической формы при давлении в несколько килоньютонов на квадратный метр (несколько сантиметров ртутного столба), заключалось в измерении температуры и концентрации H_2 , Br_2 и HBr . Поскольку имелась вероятность появления в пламени большой концентрации атомов Br , прямое определение которых затруднительно, результаты по Br_2 были скорректированы. Для наших целей наиболее ценным является представленный на рис. XIII-10 профиль скорости тепловыделения, определенный по профилю температуры, как было описано ранее (раздел 2 гл. XII), и рассчитанный при допущении справедливости стационарной аппроксимации. Классический механизм реакции $\text{H}_2\text{—Br}_2$ относительно прост [25], и метод стационарной аппроксимации, применяемый к промежуточным продуктам H и Br , позволяет получить значение общей скорости, выраженное через концентрации устойчивых соединений H_2 , HBr и Br_2 . Это значение согласуется с экспериментальными данными гомогенной реакции в области температур

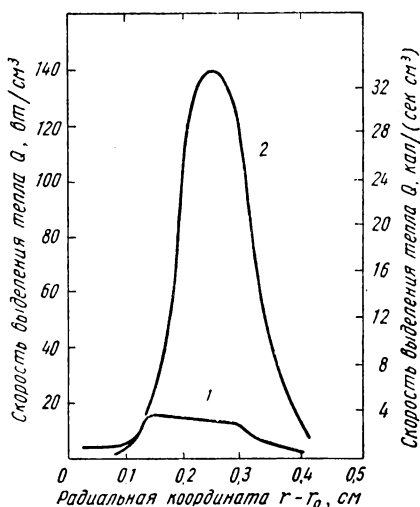


Рис. XIII-10. Скорости выделения тепла в сферическом $\text{H}_2\text{—Br}_2$ пламени [34]:

1 — кривая рассчитана по экспериментальному температурному профилю; 2 — кривая рассчитана по классическому механизму при условии стационарной аппроксимации для Br и H

пламени. Однако применение выражения общей скорости для расчета профиля тепловыделения с использованием известного значения величины тепла образования НВг дает в результате профиль тепловыделения, значительно отличающийся от аналогичного профиля, определенного по экспериментально найденному распределению температуры (см. рис. XIII-10). Таким образом, для атомов Вг этого пламени стационарная аппроксимация не применима (атомами Н пренебрегаем). Вторая сторона доказательства обеспечивается сравнением времени пребывания соединений во фронте пламени со временем, требуемым для установления устойчивого состояния, при использовании известных кинетических констант. Расчеты показывают [24], что наибольшее время пребывания составляет только одну десятую от времени, требуемого для установления устойчивого состояния Вг в этом случае.

5. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНИ

Идентификация и получение кинетических данных о происходящих в пламенах реакциях преследуют две основные цели. Только немногие пламена достаточно хорошо изучены и поняты с кинетической точки зрения, однако общая картина вполне ясна, исходные реакции идентифицированы и в ряде случаев * количественно изучены с удовлетворительной полнотой. Хорошее соответствие между константами скорости, полученными как прямым исследованием пламен при высокой температуре, так и другими кинетическими методами при более низкой температуре, обеспечивает прекрасное подтверждение достоверности идентификации рассматриваемых элементарных реакций, а дополнительный температурный интервал, охваченный исследованиями пламен, ставит их в один ряд с наилучшими результатами исследований, охватывающих все элементарные реакции.

В этом разделе собрана экспериментальная информация о константах скорости элементарных реакций, которая, вероятно, наиболее важна для изучения и описания обычных пламен. В такой сложной и недостаточно исследованной области, как кинетика реакций в пламенах, любая претензия на законченность любого изложения неизбежно будет чересчур самонадеянной и безрассудно смелой, и поэтому таких претензий не высказывается. В рассматриваемый список включена большая часть реакций, данные по кинетике которых принимаются наиболее серьезными исследователями при изучении химии различных пламен. В дальнейшем будет видно, что некоторые реакции для многих, менее распространенных, но достаточно исследованных пламен упущены.

* Кроме пламени $\text{CH}_4\text{—O}_2$, которое обсуждалось достаточно подробно, идентифицированы элементарные реакции в пламенах $\text{H}_2\text{—Br}_2$, разложение O_3 , $\text{H}_2\text{—Cl}_2$, $\text{H}_2\text{—O}_2$ и горение низших углеводородов в кислороде.

Авторы не претендуют на исчерпывающий охват огромного объема литературы по кинетике рассматриваемых реакций, однако наиболее значительные последние работы рассмотрены. В обзор включены результаты исследований кинетики элементарных реакций, которые достаточно хорошо идентифицированы.

Предлагаемое вниманию читателя описание можно разделить на три части. Первая часть включает бимолекулярные реакции, которые изучались при температурах пламен или при более низких температурах, так что имеющиеся данные охватывают интервал, достаточно широкий для весьма надежного определения кинетических констант. Соответствие между данными, полученными различными методами, вполне удовлетворительно, если использовать только измеренные константы скорости, пренебрегая авторскими догадками относительно энергии активации и, таким образом, избегая экстраполяции за пределы исследуемого температурного интервала. Поскольку достаточно полные данные имеются только для нескольких случаев, первая часть составляет весьма скромный список.

Во вторую часть включены бимолекулярные реакции, которые, вероятно, являются важнейшими в пламенах, но для которых имеются только частичные (если они вообще имеются) количественные данные. В некоторых случаях эта группа может включать данные, действительно полученные при исследованиях структуры пламени. Однако гораздо чаще публикуются только результаты исследований, относящиеся к достаточно низким температурам.

В третьей части суммируются данные по реакциям рекомбинации радикалов с участием третьего тела, применимым к обычным пламенам. Многие из этих данных получены только для обратных (для диссоциации) реакций в ударных трубах. Для пламен диссоциация имеет меньшее значение. По таким данным можно получить константу скорости рекомбинации только путем сомнительной процедуры связывания двух величин через константу равновесия.

Бимолекулярные реакции, изученные для широкого температурного интервала

Для каждой из рассматриваемых ниже реакций полученные данные для интервала температур, в пределах которого проведены опыты, выражены в виде зависимости $\lg k - T^{-1}$, где k — константа скорости для прямой реакции $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек})$

$$k = A \exp(-E/RT).$$

Прямая линия, проведенная через полученные экспериментальные точки, определяет величину предэкспоненциального множителя A и энергию активации E , представленные в табл. XIII-3.

**Обобщение данных о константах скорости
для достаточно хорошо изученных бимолекулярных
радикальных реакций**

Реакции	Кинетические константы		Равновесные константы	
	$A \cdot 10^{-13},$ $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$	E кдж/моль (ккал/моль)	K	температура $^{\circ}\text{K}$
$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	0,71	32,2 (7,7)	$2,34 \cdot 10^{-3} \exp \times$ $\times (103100/RT);$ $8,26 \cdot 10^{-3} \exp \times$ $\times (92500/RT)$	300—1000 1000—2500
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	50	41,14 (9,9)	$5,87 \exp \times$ $\times (71250/RT)$	300—2500
$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	1,1	39,3 (9,4)	$2,96 \exp \times$ $\times (-7840/RT)$	300—2500
$\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	3,5	29,7 (9,4)	1	
$\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$	5,8	18,8 (4,5)	$0,583 \exp \times$ $\times (4580/RT)$	300—2500
$\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$	41	12,52 (3,0)	$3,98 \exp \times$ $\times (189450/RT)$	300—1000
$\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	5,3	12,1 (3,0)	$2,32 \exp \times$ $\times (193500/RT)$	1000—2500
$\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$	45	12,1 (3,0)	$0,374 \exp \times$ $\times (70000/RT)$	300—2500
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	22	68,95 (6,7)	$1,67 \exp \times$ $\times (178050/RT)$	600—2500
$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	5,0	83,74 (20)	$19,7 \exp \times$ $\times (-70000/RT)$	300—1000
$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	50	56,4 (13,5)	$13,1 \exp \times$ $\times (-66550/RT)$	1000—2500
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	13	40,06 (96)	$4,73 \exp \times$ $\times (-63450/RT)$	300—2500
$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	8,0	33,4 (8,0)	$27,8 \exp \times$ $\times (7850/RT)$	300—2500
			—	—
			—	—

Константа равновесия K (продукты реакции в числителе), выраженная в подобной экспоненциальной форме, также приведена для каждой реакции, так что величина константы скорости обратной реакции k_- — может быть просто получена из соотношения

$$K = k/k_-.$$

Значения K найдены методом наименьших квадратов на быстродействующих счетных машинах путем соответствующих комбинаций равновесных констант образования соединений.

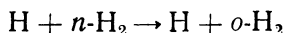
Обычно в пределах 300—2500° К можно предсказать значение K с точностью до 5%, однако иногда простые экспоненциальные формы не пригодны на всем протяжении такого большого интервала. В таких случаях лучше осуществлять подборку аппроксимирующего выражения отдельно для интервалов 300—1000 и 1000—2500° К, чем жертвовать использованием столь простой экспоненциальной формой.

Реакция



Поскольку эта реакция — обменная, она не определяет путь общей реакции, но крайне важна с точки зрения химической кинетики. Для этой системы выполнены детальные квантово-механические расчеты [26, 27], и она послужила предметом нескольких тщательных экспериментальных исследований. Константа скорости этой реакции особенно важна, поскольку реакцию используют как сопоставимую, конкурирующую для ряда других исследований атомов Н. Таким образом, надежность многих цитируемых результатов прямо или косвенно зависит от этой реакции.

Использовали три экспериментальные методики. В работе Джейба и Хартека [28], проведенной для низкой температуры, в качестве источника атомов Н применили разрядную трубку, а реакцию



прослеживали по образованию $o\text{-H}_2$. Мелвилл и Робб использовали фотолиз H_2 при низком давлении [29]. Они определяли концентрацию атомов Н из отношения скорости фотолиза к скорости удаления водородных атомов на поверхности окиси молибдена. Реакцию прослеживали по скорости пара-орто- H_2 превращения. Данные для высокотемпературной области получены путем прямого прослеживания гомогенного пара-орто- H_2 превращения [30—32], поскольку при температурах около 1000° К оно происходит с достаточной скоростью при устойчивой равновесной концентрации атомов Н. До работы Боато, Карери, Кимино, Мольнари и Вольпи [32] расхождение в определении энергии активации достигало 9—13 кдж/моль (2—3 ккал/моль), а в определении константы скорости десятикратной величины для низко- и высокотемпературных областей. Поскольку измерения для высокотемпературной области казались более достоверными, полученная этим методом энергия активации 21 кдж/моль (5 ккал/моль) обычно используется в литературе, а данными для низкотемпературной области пренебрегают. Боато и другие показали, что первые данные являются ошибочными вследствие диффузии кислорода через кварцевые стенки реакционного сосуда. Это увеличивает кажущуюся скорость реакции в два раза, но если ввести соответствующий поправочный коэффициент, то данные для низко- и высоко-

температурных областей хорошо согласуются (рис. XIII-11). Усреднение всех имеющихся данных дает в результате значение

$$k = 3,5 \cdot 10^{13} \exp(-29728/RT).$$

Обсуждаемая реакция представляет интерес также потому, что влияние изотопного обмена на величину константы скорости

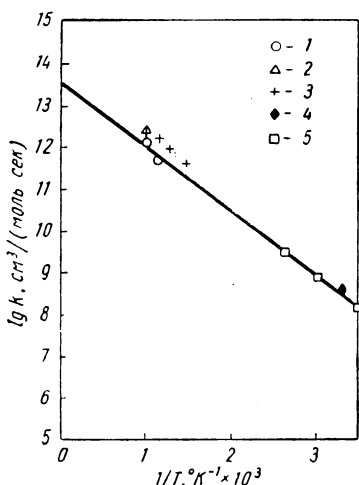


Рис. XIII-11. Экспериментальные константы скорости для реакции $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$:

1 — [39]; 2 — [37]; 3 — [38]; 4 — [36]; 5 — [35].

ясно выражено, хорошо изучено и достаточно четко описано теоретически. Экспериментальные значения можно сравнить с полуэмпирическими кванто-механическими расчетами, в которых использован метод Гиршфельдера, Еюринга и Топлея [26], причем совпадение с последними работами превосходное (табл. XIII-4). Необходимо указать, что величина, выражающая влияние изотопного обмена на константу скорости большинства реакций, представляет собой величину меньшего порядка по сравнению с порядком рассматриваемой реакции. Причиной столь большого влияния изотопного обмена в данном случае является частичное изменение массы и момента инерции реагентов. В большинстве случаев влияние изотопов дает ошибку, которая намного меньше ошибок измерения скорости, этими ошибками обычно пренебрегают. Ниже в каждом отдельном случае наличие изотопного обмена будет отмечаться. Но мы будем предполагать, что скорости H- и D-реакций достаточно одинаковы.

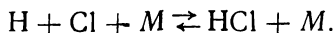
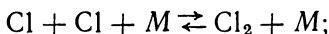
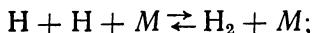
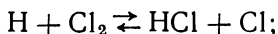
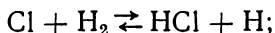
Реакция $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$. Система H_2-Cl_2 соответствует пламени, весьма ценному вследствие простоты реак-

Таблица XIII-4

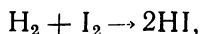
Сравнение экспериментальных и теоретических констант скорости при $1000^\circ K$, $k \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек})$

Реакция	Экспериментальные	Теоретические
$D + H_2 \rightarrow HD + H$	0,98	1,03
$H + D_2 \rightarrow HD + D$	0,61	0,67
$H + HD \rightarrow H_2 + D$	0,37	0,38
$D + HD \rightarrow D_2 + H$	0,40	0,44

ционной схемы. Если система гомогенна, не содержит примесей, таких как влага или кислород, и не требует фотохимического инициирования реакций, то могут идти только следующие пять обратимых реакций:



Прямая молекулярная комбинация в этой системе играет незначительную роль. Реакции $\text{H}_2\text{—Br}_2$ (см. следующий раздел) и $\text{H}_2\text{—F}_2$ аналогичны рассматриваемой, хотя в отношении последней имеются некоторые экспериментально полученные данные. Система $\text{H}_2\text{—I}_2$, в которой доминирующей реакцией является прямая молекулярная реакция



не образует пламени и рассматриваться не будет. Такая неспособность к образованию пламени несомненно связана с тем, что цепные реакции в данном случае не имеют решающего значения. Соотношения между галогенными реакциями более полно рассматриваются в работах [27 и 34].

Первая реакция (см. выше) является ключом к системе $\text{H}_2\text{—Cl}_2$, и поэтому прямую и обратную реакции изучали различными методами. Родбах и Клингельгоффер [34] изучали кинетику реакции $\text{Cl} + \text{H}_2$, используя метод получения атомов хлора в разрядной трубе и их прямого взаимодействия с водородом. В исследовании Ашмора и Ченмагена [35] атомы хлора получали термическим путем из NOCl . Стейнер и Ридил [36] прослеживали обратную реакцию, сравнивая ее скорость с пара-орто-превращением водорода. Совпадение данных, полученных этими различными методиками, достаточно хорошее (рис. XIII-12) и позволяет установить значение $k = 1,0 \cdot 10^{14} \exp(-23410/RT)$ для $\text{Cl} + \text{H}_2$ и $k = 5,8 \cdot 10^{13} \exp(-18830/RT)$ для обратной реакции $\text{H} + \text{HCl}$.

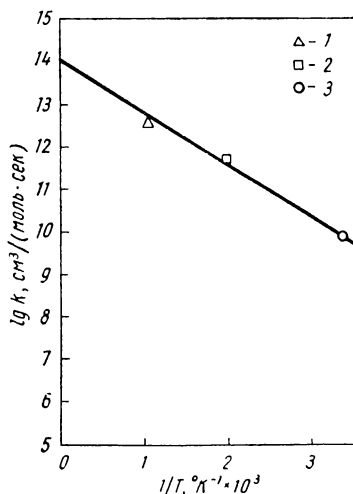


Рис. XIII-12. Экспериментальные константы скорости для реакции $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$:
1 — [43] (по обратной реакции);
2 — [42]; 3 — [41]

Реакция $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$. Скорость этой реакции изучали [44] через скорость конкурирующей реакции $\text{H} + \text{HCl}$, рассматриваемой выше. Отношение констант скоростей вышеприведенной и данной реакции для пределов 273—335° К получено в виде $0,143 (\pm 0,03) \exp(-6435/RT)$. Использование этого значения и константы скорости для вышеприведенной реакции $\text{H} + \text{HCl}$ позволяет для данной реакции получить значение

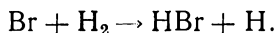
$$k = 4,1 \cdot 10^{14} \exp(-12561/RT).$$

Реакция $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$. Система $\text{H}_2 - \text{Br}_2$ аналогична системе $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$, но она лучше поддается управлению и многие затруднения, свойственные для исследования других реакций, для нее менее существенны. Это обусловлено низкой активностью атомов брома. Реакция $\text{H}_2 - \text{Br}_2$ как итоговая изучена достаточно хорошо [38], ее кинетические константы — одни из наиболее известных. Механизм реакции аналогичен механизму реакции системы $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$.

Если предположить возможность стационарной аппроксимации для атомов H и Br , то механизм Христансена — Герцфельда — Полянй, описывающий появление HBr , упрощается до выражения

$$\frac{dN_{\text{HBr}}}{dt} \propto \frac{k_{\text{Br}+\text{H}_2} N_{\text{Br}_2}^{\frac{1}{2}} N_{\text{H}_2}}{1 + k_{\text{H}+\text{HBr}} N_{\text{HBr}}/k_{\text{H}+\text{Br}_2} N_{\text{Br}_2}}.$$

В сущности скорость образования HBr зависит от константы скорости взаимодействия $\text{Br} + \text{H}_2$ и отношения констант скоростей обратной реакции (т. е. $\text{H} + \text{HBr}$) и прямой $\text{H} + \text{Br}_2$. Величину $k_{\text{Br}+\text{H}_2}$ и отношение констант можно получить из результатов исследований, охватывающих широкие интервалы температуры и состава. Многие исследователи различными методами изучали реакцию

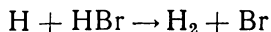


При низких температурах, как правило, использовали статические гомогенные системы [39]. При высоких температурах Леви [40] проводил эксперименты в проточном реакторе, а при температуре свыше 1500° К применял методику ударных труб [41—43]. Наиболее исчерпывающие исследования были выполнены Бриттоном и Коулом [43].

Кинетические константы для упомянутой реакции очень хорошо известны. Данные, представленные на рис. XIII-13 для стадии $\text{Br}-\text{H}_2$, дают значение

$$k = 1,4 \cdot 10^{14} \exp(-83\,600/RT).$$

Наиболее вероятным значением константы скорости реакции

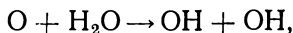
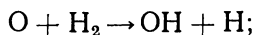
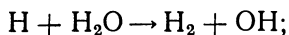
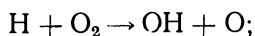


является величина $5,3 \cdot 10^{13} \exp(-12\,120/RT)$.

Реакция $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$. Конкуренция между Br_2 и HBr в отношении атомов водорода изучена и при низких температурах (300—600° K) в статических системах [39] и при высоких температурах (1300—1700° K) в ударных трубах [43]. В обоих случаях была установлена зависимость отношения констант скоростей от температуры. Наиболее достоверным значением отношения констант скоростей для $\text{H} + \text{Br}_2$ и $\text{H} + \text{HBr}$ является $8,5 \pm 0,5$. Используя известное значение константы скорости для последней реакции, получаем значение константы скорости для рассматриваемой реакции, равное $4,5 \cdot 10^{14} + \exp(-12120/RT)$.

Реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$. Пламя $\text{H}_2 + \text{O}_2$ может оказаться относительно простым, поскольку представляется вероятным, что реакции с образованием O_3 , H_2O_2 и HO_2 не имеют особого значения, хотя это не совсем правильно для процесса воспламенения низкотемпературных систем [44].

Основные бимолекулярные реакции, очевидно, следующие:



из которых первая изучена наиболее тщательно. Имеющиеся данные о величине константы скорости этой реакции охватывают наиболее широкий интервал температур по сравнению с данными для любой из реакций, рассмотренных в литературе. Кинетику этой реакции изучали в условиях высокотемпературных пламен [7] и в ударных трубах [45, 46], а также при исследовании зависимости пределов взрываемости смеси $\text{H}_2 - \text{O}_2$ от температуры [46, 47] и скорости обратной реакции при низких температурах [48, 49]. Полученные данные более или менее ложатся на одну прямую (рис. XIII-14), и надежное определение кинетических констант оказалось вполне возможным.

Краткое сопоставление результатов этих различных определений было выполнено Болдвином [50]. Необходимо отметить, что Кауфман и Дель Греко [48] предполагали, что простая аррениусовская форма может оказаться непригодной для описания константы скорости этой реакции. Пока не найдено более общее выражение, соответствующее этим точкам, лучше всего исполь-

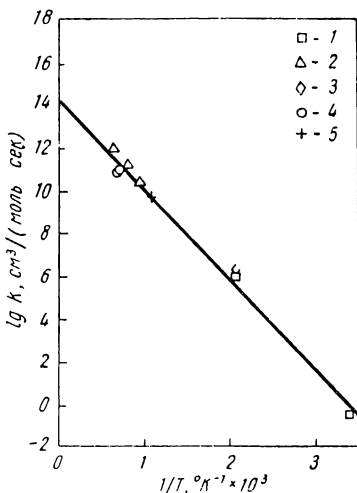


Рис. XIII-13. Экспериментальные константы скорости для реакции $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$:

1 — [45]; 2 — [50]; 3 — [47]; 4 — [48]; 5 — [49]

зовать простейшее выражение (рис. XIII-14), которое дает значение

$$k = 2,2 \cdot 10^{14} \exp(-69100/RT).$$

Реакция $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$. Эта реакция (как прямая, так и обратная) имеет большое значение практически для всех пламен, включающих водород и кислород в той или иной форме. В пламенах реакцию изучали методом прослеживания

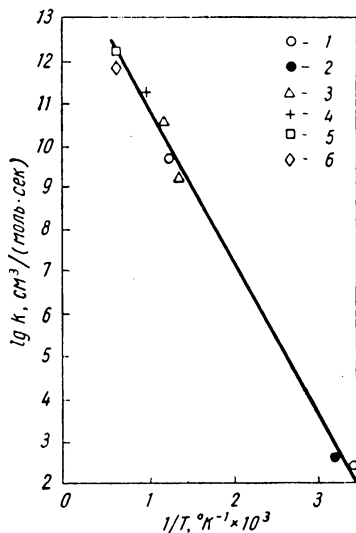


Рис. XIII-14. Экспериментальные константы скорости для реакции $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$:

1 — [57] (по обратной реакции); 2 — [56] (по обратной); 3 — [55]; 4 — [22]; 5 — [52]; 6 — [53]

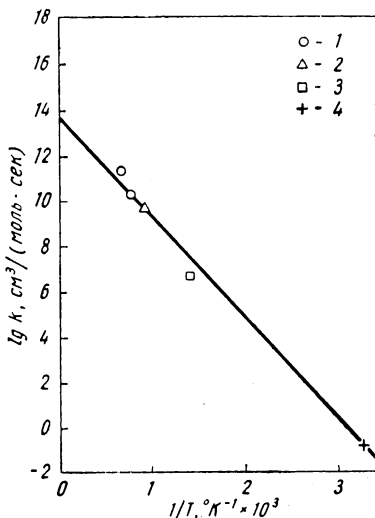


Рис. XIII-15. Экспериментальные константы скорости для реакции $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$:

1 — [12]; 2 — [51]; 3 — [24] (по обратной реакции); 4 — [56] (по обратной)

изотопного обмена тяжелой воды, добавляемой к газам пламени [7, 44]. Обратную реакцию при температуре выше 700°K изучали Авраменко и Лорентсо [19], использовавшие разработанный ими метод разрядной трубки в сочетании со спектроскопическим определением OH , а при комнатной температуре — Кауфман и Дель Греко [48], использовавшие быстротекущую систему $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$ в качестве источника OH . Результаты этих разных исследований хорошо согласуются (рис. XIII-15) и позволяют получить надежное значение

$$k = 5,0 \cdot 10^{13} \exp(-83740/RT).$$

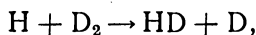
Реакция $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$. В богатых топливом метановых пламенах эта реакция является доминирующей.

В интервале температур пламени 1200—2000° К ее изучали Фенимор и Джонс [7]. В ранних работах в качестве источника атомов водорода использовали разрядные трубки [46]. При комнатной температуре реакция не обнаруживается, но исследование Берли и Ле Роя (упоминается в работе [52]) при 373° К позволило определить численные значения констант скорости. В последнем исследовании [52], охватывающем интервал температур 400—500° К, рекомендуется значение

$$k = 10^{12} \exp(-36450/RT).$$

Клейн, Мак-Несби, Шир и Шоен [53] подвергали фотолизу дейтерий-формальдегид в присутствии метана и сравнивали скорость реакций водорода с CH_4 и D . Константа скорости реакции с метаном была таким образом получена в виде отношения к константе скорости фотолиза формальдегида, которую в свою очередь определяли путем сравнения с непосредственно измеренной константой скорости реакции $\text{H} + \text{D}_2$ (см. предыдущий раздел). Очевидно, что такая цепь сравнений послужила причиной наложения ошибок.

Энергия активации стандартной реакции



как отмечалось раньше, может быть найдена с ошибкой 8,374 кдж/моль (2 ккал/моль). Это, конечно, влияет на значения констант всех реакций, определяемых по этой методике. Ошибка не велика при температуре 1000° К, при которой проводили измерения, но становится значительной при экстраполяции к 500° К. Перерасчет констант по этим данным [53] дает значение константы скорости $1,6 \cdot 10^{13} \exp(-39300/RT)$ в пределе температур 600—700° К. Это значение находится в соответствии со значениями константы скорости, полученными другими методами (рис. XIII-16).

Этот случай ясно показывает значение сравнения скоростей реакций, определенных по нескольким независимым методам в широком температурном интервале. В литературе [54] приводится другое значение константы скорости рассматриваемой реакции, полученное при комнатной температуре при бомбардировке метана α -частицами с целью получения водородных атомов. Найденное значение константы скорости отличается примерно на три порядка

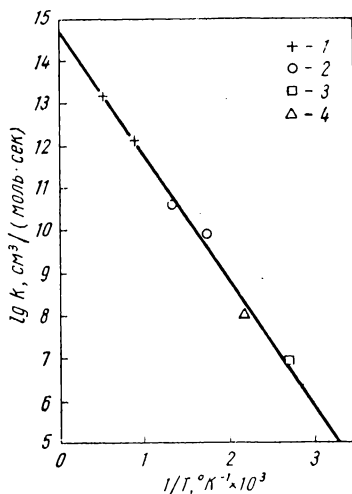


Рис. XIII-16. Экспериментальные константы скорости для реакции $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$: 1 — [16]; 2 — [61]; 3 — [59]; 4 — [66]

от остальных. Это может быть следствием того, что такой источник дает «горячие» атомы водорода с эффективной скоростью, соответствующей более высоким значениям температуры, чем средняя температура объема.

Поскольку различие в массах будет достаточным для нескольких соударений, эффективная температура соударений будет выше для кажущейся доли времени жизни атома. Данный эффект значительно усиливается вследствие экспоненциальной зависимости вероятности реакции от скорости соударения. Однако при определении константы скорости по рис. XIII-16 [$k = 5,0 \cdot 10^{14} \times \exp(-56500/RT)$] эти данные не учитывались.

Реакция $H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$. Эту реакцию изучали Фенимор и Джонс в этановых пламенах в интервале температур 1000—1500° К [55]. При температуре до 800° К значения констант скорости получены при изучении пределов взрываемости реакции $H_2 - O_2$ в присутствии ингибиторов этана и других углеводородов в проточной системе. Первоначальное расхождение в 2 раза между результатами советской [56] и английской [57] работ, было устранено другими исследованиями [58]. Используемая в этой работе методика заключалась в сравнении скоростей реакций углеводородов и кислорода с атомами водорода. Дарвент и Робертс [59] изучали реакцию $H + C_2H_6$ в интервале температур 300—600° К путем фотолиза D_2S до D , а затем сравнивали скорости реакций $D + C_2H_6$ и $D + H_2S$. Скорость последней реакции определяли сравнением со скоростью водородного обмена.

Как обсуждалось выше, энергия активации последней реакции определяется с ошибкой в 8,374 кДж/моль (2 ккал/моль). Новые значения, полученные путем пересчета данных Дарвента и Робертса, показывают хорошее соответствие результатам других исследований (рис. XIII-17). Берли и Ле Рой [60] изучали прямую реакцию C_2H_6 с атомами водорода, полученными при помощи разрядной трубки, в интервале температур 350—450° С.

Они нашли абсолютные значения констант скоростей, хорошо согласующиеся с данными других исследований, хотя и рекомендуют много более низкое значение энергии активации. Из рис. XIII-17 можно получить значение

$$k = 1,3 \cdot 10^{14} \exp(-40\,550/RT).$$

Реакция $H + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + H_2$. Эта реакция была идентифицирована и изучена в пропан-воздушном пламени стехиометрического состава [61]. Были использованы также и некоторые другие методы. Константу скорости реакции пропана сравнивали с аналогичной величиной реакции $D + H_2S$, используя фотолиз D_2S в качестве источника атомов дейтерия [59]; точность данного эксперимента ранее уже обсуждалась.

Два прямых исследования кинетики этой реакции [51, 62] выполнены с использованием в качестве источника водорода разрядных трубок. Кроме того, константа скорости получена в результате изучения второго предела взрываемости смесей $\text{H}_2 - \text{O}_2$ [56, 63]. Последние данные обычно значительно ниже других, хотя они тоже ложатся на прямую с таким же углом наклона. Частично это несоответствие можно объяснить тем, что в основу положено предположение о более низкой константе скорости реак-

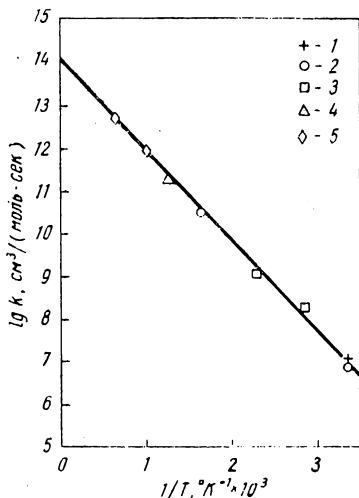


Рис. XIII-17. Экспериментальные константы скорости для реакции $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$:

1 — [59]; 2 — [67]; 3 — [68]; 4 — [65]; 5 — [63]

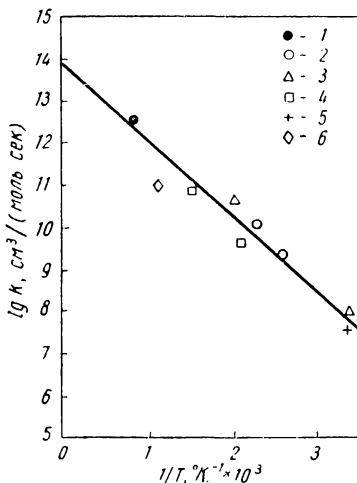


Рис. XIII-18. Экспериментальные константы скорости для реакции $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$:

1 — [69]; 2 — [70]; 3 — [67]; 4 — [64]; 5 — [59]; 6 — [71]

ции $\text{H} + \text{O}_2$. При пересчете этих данных с использованием значения константы скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2$, проведенного здесь, совпадение становится много лучше. Рис. XIII-18 дает значение

$$k = 8,0 \cdot 10^{13} \exp(-33850/RT).$$

Реакция $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$. Опубликованы результаты трех независимых исследований этой реакции. Анализ скорости расхода CO во вторичной реакционной зоне пламени $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ [12] при использовании равновесной концентрации OH , рассчитанной для горячей границы, для температуры 1950°K позволяет установить значение $k = 9 \cdot 10^{11}$. В другой работе [7] изучали богатые пламена $\text{H}_2 - \text{O}_2$, содержащие избыточное количество CO_2 , и прослеживали уменьшение его содержания до равновесного значения. Концентрацию водорода находили по скорости

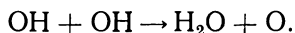
образования HD при добавлении D₂O. Измеренная константа скорости обратной реакции для интервала температур 1200—1350° К оказалась равной

$$k = 3 \cdot 10^{15} \exp(-137\,950/RT).$$

В исследовании прямой реакции в разрядной трубке [19] при достаточно низкой температуре (380—490° К) авторы пользовались методом добавления CO к OH, образующегося при электрическом разряде в H₂O, и методом спектроскопического прослеживания уменьшения содержания OH. Они получили результат в виде

$$k = 3 \cdot 10^{12} \exp(-29250/RT).$$

Нужно отметить, что уменьшение содержания OH в таком эксперименте кажется вполне правдоподобным, так как процесс осложняется другими реакциями, например [48]



Тем не менее данные этих трех экспериментов дают хорошую линейную зависимость, представленную на рис. XIII-19 и выражением

$$k = 7,1 \cdot 10^{12} \exp(-32180/RT).$$

Рис. XIII-19. Экспериментальные константы скорости для реакции $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$: 1 — [13]; 2 — [25] (по обратной реакции); 3 — [24]

значения k при 1660 и 1810° К, соответственно равные $2,5 \cdot 10^{11}$ и $3,0 \cdot 10^{11}$. Измерение более низких пределов взрываемости [64] смесей $\text{CO}-\text{O}_2-\text{H}_2$ в интервале температур 840—830° К дает значение константы скорости

$$k = 6,6 \cdot 10^{13} \exp(-48\,950/RT).$$

При другом исследовании пределов взрываемости смеси H_2-O_2 [65] для температуры 793° К получено значение $2,2 \cdot 10^{10}$. Наконец, достаточно простой эксперимент, проводимый в разрядной трубке [49] с добавлением H₂ к O, для интервала температур 400—600° К дает значение

$$k = 1,2 \cdot 10^{13} \exp(-39\,300/RT).$$

Кислород O образуется при электрическом разряде в N₂ и вводе NO. Концентрации O и H измерены методом фотометрии, причем

вводили избыточное количество NO. Различные данные представлены на рис. XIII-20, из которого видно, что между результатами исследований, выполненных при высоких температурах, имеется некоторое несоответствие. Это не удивительно, поскольку сложно интерпретировать данные по пламени и пределам взрываемости.

Прямая, проведенная по усредненным данным, позволяет получить выражение

$$k = 1,1 \cdot 10^{13} \exp(-39300/RT).$$

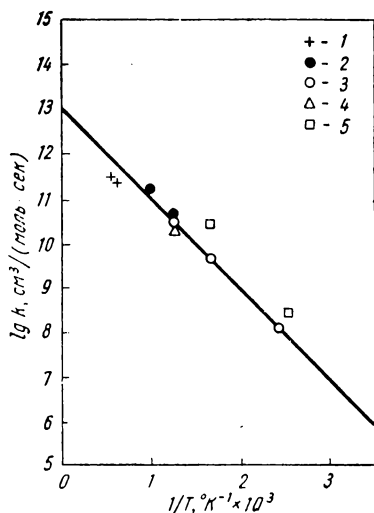


Рис. XIII-20. Экспериментальные константы скорости для реакции $O + H_2 \rightarrow OH + H$:

1 — [72]; 2 — [73]; 3 — [57]; 4 — [74]; 5 — [75]

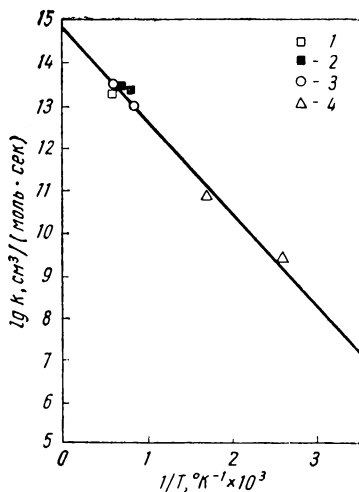
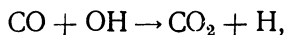


Рис. XIII-21. Экспериментальные константы скорости для реакции $OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O$:

1 — [13]; 2 — [76]; 3 — [16]; 4 — [77]

Другие результаты [66] не столь легко подвергаются интерпретации при использовании этой частной элементарной реакции.

Реакция $OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O$. Как уже обсуждалось выше, подробный анализ [12] очень бедных пламен $CH_4 - O_2$ позволяет установить константу скорости этой реакции. Скорость уменьшения концентрации CH_4 при $1750^\circ K$, рассчитанная по профилю концентрации OH , вычисленному по скорости образования CO_2 и константе скорости реакции



соответствует значению $k = 2 \cdot 10^{13}$. В аналогичной работе со сферическим пламенем $CH_4 - O_2$ [67] получено такое же значение при несколько более низких температурах. В другом независимом

и аналогичном исследовании пламени [7] для интервала температур 1200—1800° К получено значение

$$k = 3,5 \cdot 10^{14} \exp(-37\,650/RT).$$

Исследование в разрядных трубках при добавлении CH_4 и разряде в H_2O [68] для интервала температур 400—600° С дает значение

$$k = 10^{14} \exp(-35\,600/RT).$$

Данные, приведенные на рис. XIII-21, соответствуют значению

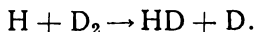
$$k = 9,0 \cdot 10^{14} \exp(-41\,450/RT).$$

Необходимо отметить, что результаты, полученные в работе [114] по отношению констант скоростей реакций $\text{CH}_4 + \text{OH}$ и $\text{CO} + \text{OH}$, несколько расходятся с данными, приведенными в табл. XIII-3.

Бимолекулярные реакции, для которых имеются неполные данные

Реакции, рассматриваемые в этом разделе, изучены гораздо меньше, чем реакции, обсуждавшиеся в предыдущем разделе, или не изучены вообще. Имеющиеся результаты приведены в табл. XIII-5. Для отмеченных реакций даны предполагаемые продукты.

Р е а к ц и я $\text{D} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HD} + \text{HS}$. Эта реакция (обычно с атомами H вместо атомов D) может идти в пламенах $\text{H}_2\text{S}-\text{O}$, но пока еще она не изучена. Как отмечалось выше, эта реакция важна для изучения поведения атомов D при фотолизном методе [59], в котором используют D_2S . Степень участия атомов D в реакциях с H_2S и исследуемыми соединениями определяется отношением количеств образующихся D_2 и HD. В свою очередь константу скорости реакции $\text{D} + \text{H}_2\text{S}$ находят путем сравнения со скорректированной константой скорости реакции



В пределах температур 300—550° К скорректированная константа скорости имеет значение

$$k = 4,5 \cdot 10^{14} \exp(-29\,250/RT).$$

Р е а к ц и я $\text{D}_2 + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HD} + \text{HCO}$. Эта реакция также используется в качестве сравнения. Ее значение для исследований пламен очевидно, но в пламенах она не изучалась. Фотолиз D_2CO [53] обеспечивает образование атомов D в таком количестве, чтобы можно было сравнивать константы скоростей различных реакций. Скорректированное значение константы скорости равно

$$k = 3,1 \cdot 10^{13} \exp(-19\,320/RT).$$

Константы бимолекулярных реакций, для которых имеются неполные данные
(Реакции с неопределенными продуктами отмечены знаком ?)

Реакция	k , см ³ /(моль·сек)	Literature	Температура эксперимента, °К	Примечание	Константа равновесия	
					K	Температура °К
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$2.4 \cdot 10^{14} \exp \times$ $\times (-25100/RT)$	[68]	400—700	Разрядная трубка		
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O} (?)$	$2.5 \cdot 10^{15}$	[57]	1400—1600	Пламя		
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O} (?)$	$4.4 \cdot 10^{14} \exp \times$ $\times (-27200/RT)$	[68]	400—700	Разрядная трубка		
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} (?)$	$3.8 \cdot 10^{14} \exp \times$ $\times (-31380/RT)$	[68]	400—700	»		
$\text{OH} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$2.4 \cdot 10^{11} \exp \times$ $\times (-4187/RT)$	[68]	400—700	»	$4.01 \exp \times$ $\times (176900/RT)$ $2.58 \exp \times$ $\times (181500/RT)$ $10.7 \exp \times$ $\times (-71150/RT)$	300—1000 1000—2500 300—2500
$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$4.2 \cdot 10^{13} \exp \times$ $\times (-75200/RT)$	[48]	300	Разрядная трубка, обратная реакция и предлагаемое значение E_a	$0.203 \exp \times$ $\times (-133150/RT)$	300—2500
$\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$3.6 \cdot 10^{12} \exp \times$ $\times (-165100/RT)$ $4.2 \cdot 10^{11} \exp \times$ $\times (-117100/RT)$	[75] [78]	1500—1700 1400—1600	Разрядный перемиш- вающий реактор, об- ратная реакция Пламя		
$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$2.0 \cdot 10^{14} \exp \times$ $\times (-117100/RT)$	[78]	1400—1600	Фотолит O_2	$91.4 \exp \times$ $\times (151000/RT)$ $35.9 \exp \times$ $\times (158500/RT)$ $5.08 \exp \times$ $\times (193000/RT)$ $3.05 \exp \times$ $\times (197000/RT)$	300—1000 1000—2500 300—1000 1000—2500
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$2.1 \cdot 10^{12}$	[79]	300	Разрядная трубка О из фотолиза; NO_2 в проточной трубке		
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow ?$	$1.5 \cdot 10^{12}$ $1.7 \cdot 10^{11}$	[70] [80]	300 300	Разрядная трубка »		
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow ?$	$5.0 \cdot 10^{10}$ $1.1 \cdot 10^{13} \exp \times$ $\times (-66900/RT)$ $3.0 \cdot 10^{13}$ $1.2 \cdot 10^{13}$	[81] [82] [57] [83]	300 ~ 300 1400—1800 1000—1600	Пламя »		

Продолжение табл. XIII-5

Реакция	k , см ³ /(моль·сек)	Литера- тура	Температура эксперимента, °K	Примечание	Константа равновесия	
					K	температура °K
$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$3.0 \cdot 10^{13} \text{ exp } \times$ $\times (-25100/RT)$ $3.0 \cdot 10^{13} \text{ exp } \times$ $\times (-25100/RT)$ $4.3 \cdot 10^{12} \text{ exp } \times$ $\times (-13390/RT)$ $1.5 \cdot 10^{16}$ $4.5 \cdot 10^{14} \text{ exp } \times$ $\times (-29250/RT)$ $3.1 \cdot 10^{13} \text{ exp } \times$ $\times (-19420/RT)$	[85] [86] [87] [70] [51] [53]	~ 400 400 ~ 300 300 300—550 300—550	Термодиссоциация O_3 Разложение O_3 в удар- ной трубке Разрядная трубка » Фотолиз D_2S » Фотолиз D_2S » Разрядная трубка	1.28 exp $(396100/RT)$ $2.36 \text{ exp } \times$ $\times (63550/RT)$ $19.0 \text{ exp } \times$ $\times (113100/RT)$ $11.5 \text{ exp } \times$ $\times (117100/RT)$ $100.0 \text{ exp } \times$ $\times (122500/RT)$ $39.9 \text{ exp } \times$ $\times (130000/RT)$ $46.3 \text{ exp } \times$ $\times (322500/RT)$ $14.4 \text{ exp } \times$ $\times (331800/RT)$	700—2500 300—2500 300—1000 1000—2500 300—1000 1000—2500 300—1000 1000—2500
$D + H_2S \rightarrow HD + HS$ $D + H_2CO \rightarrow HD + HCO$ $H + NO_2 \rightarrow NO + OH$ $H + O_3 \rightarrow O_2 + OH$ $H + nC_4H_{10} \rightarrow nC_3H_8 + H_2$ $H + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7$ $H + C_4H_{10} \rightarrow C_3H_8 + H_2$ $H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5$ $H + C_2H_2 \rightarrow ?$	$1.8 \cdot 10^{11} \text{ exp } \times$ $\times (-25100/RT)$ $1.1 \cdot 10^8$ $4.5 \cdot 10^{14} \text{ exp } \times$ $\times (-29250/RT)$ $1.9 \cdot 10^{14} \text{ exp } \times$ $\times (-29250/RT)$ $6.1 \cdot 10^{13} \text{ exp } \times$ $\times (-25500/RT)$ $5.5 \cdot 10^{11}$ $4.1 \cdot 10^{11} \text{ exp } \times$ $\times (-63600/RT)$	[56] [73] [51] [51] [51] [29] [74]	300—475 300—475 300—460 300 290—370	Ингибирование преде- лов взрываемости H_2-O_2 Разрядная трубка Фотолиз D_2S » D_2S » D_2S » Разрядная трубка		

Р е а к ц и я $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$. Эта реакция может идти в пламенах, содержащих в качестве окислителя NO_2 , однако ее в основном используют в реакциях титрования атомов H и в качестве источника радикалов OH при исследовании быстрых проточных систем. Скорость этой реакции чрезвычайно велика: Филлипс и Шифф [70], проводившие опыты в разрядной трубке при комнатной температуре, получили значение $k = 3 \cdot 10^{14}$. Авторы считают, что энергия активации близка к нулю, при этом они ссылаются на Роззера и Вайса [71], которые получили это значение при 500°K .

Р е а к ц и я $\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$. Эта реакция изучена более подробно спектроскопическим методом, поскольку образующиеся радикалы OH находятся в высоко возбужденном колебательном состоянии [72]. При 300°K в разрядной трубке Филлипс и Шифф [70] измерили величину $k = 1,6 \cdot 10^{13}$.

Р е а к ц и я $\text{H} + n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow n\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$. Подобно реакциям с низшими углеводородами, эта реакция, вероятно, одна из основных в богатых топливом бутановых пламенах. В результате исследования реакции методом ингибирования пределов взрываемости $\text{H}_2\text{—O}_2$ [56] при $\sim 800^\circ \text{K}$ получено значение

$$k = 1,8 \cdot 10^{11} \exp(-25100/RT).$$

В исследовании, проведенном с использованием разрядной трубки при комнатной температуре, получено значение $k = 1,1 \cdot 10^8$.

Р е а к ц и я $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7$. Реакции атомов H с непредельными углеводородами более сложны, чем с предельными. Могут идти как десорбирующие реакции (с выделением H_2 , как в последующем примере), подобные реакциям с предельными углеводородами, так и реакции поглощения с присоединением радикала. В случае низших олефинов или других ненасыщенных углеводородов с несколькими двойными связями присоединение радикалов является, вероятно, предопределяющим вследствие низкой энергии активации этой реакции. В случае высших углеводородов только с одной двойной связью большую вероятность приобретают реакции соединения атомов H с частью молекулы, отщепляемой от двойной связи, так что десорбция становится более вероятной. Возможность протекания реакций присоединения, вероятно, составляет основное различие между горением предельных и непредельных углеводородов в богатых топливом пламенах (если пламя бедно топливом, то углеводород соединяется с атомами O).

Дарвент и Робертс [59] измерили константу скорости этой реакции методом фотолиза D_2S , полученное ими уточненное значение равно

$$k = 4,5 \cdot 10^{14} \exp(-29250/RT).$$

Р е а к ц и я $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$. Дарвент и Робертс [59] получили

$$k = 1,9 \cdot 10^{14} \exp(-29250/RT)$$

для интервала температур 300—475° С. Сумма этой константы скорости и константы, полученной в предыдущем случае при температуре около 300° К, равна $5,3 \cdot 10^9$. Мелвилл и Робб [29] прямым измерением получили значение суммы, равное 10^{11} , т. е. наблюдается расхождение с предшествующим результатом в 20 раз.

Р е а к ц и я $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$. Скорректированное выражение, полученное Дарвентом и Робертсом [59] для интервала температур 300—450° К, имеет вид

$$k = 6,1 \cdot 10^{13} \exp(-25500/RT).$$

Мелвилл и Робб [29] для температуры 300° К определили величину $5,5 \cdot 10^{11}$, отличающуюся уже в 200 раз.

Р е а к ц и я $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow ?$. Эта реакция фактически не изучена, при ее протекании возможно появление C_2H_3 , $\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$ или $\text{CH}_3 + \text{CH}$. Мелвилл и Робб, проводившие опыты при комнатной температуре по своей методике, не обнаружили признаков протекания этой реакции. Дингл и Ле Рой [74] в опытах с образованием Н из H_2 на вольфрамовой нити для интервала температур 280—370° К нашли, что

$$k = 4,1 \cdot 10^{11} \exp(-63600/RT).$$

Р е а к ц и я $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Авраменко и Лорентсо [68] исследовали эту реакцию в разрядной трубке при температурах, несколько превышающих комнатную. Может быть задан обычный вопрос о достоверности выводов, основанных на измерении уменьшения содержания ОН, но тем не менее приводим их результаты:

$$k = 2,4 \cdot 10^{14} \exp(-25100/RT).$$

Исследование пламени, выполненное Фенимором и Джонсом [55], позволило установить значение $k = 2,5 \cdot 10^{13}$ для температур 1400—1600° К.

Р е а к ц и я $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (?). Единственное исследование этой реакции провели Авраменко и Лорентсо [68], которые дают значение

$$k = 1,4 \cdot 10^{14} \exp(-27200/RT).$$

Р е а к ц и я $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (?). Эту реакцию также исследовали Авраменко и Лорентсо, значение

$$k = 3,8 \cdot 10^{14} \exp(-31380/RT).$$

Р е а к ц и я $\text{OH} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$. Источник данных тот же, что и для предыдущих случаев, значение

$$k = 2,4 \cdot 10^{11} \exp(-4187/RT).$$

Если предэкспоненциальный множитель действительно так мал, то эта реакция совершенно неприемлема для быстрого удаления H_2CO в пламени $\text{CH}_4\text{—O}_2$, как это постулировалось ранее (раздел 3 этой главы).

Р е а к ц и я $\text{OH} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. О кинетике этой реакции данные полностью отсутствуют. Она экзотермична, теплота реакции составляет около 376 кдж/моль (90 ккал/моль). Можно предполагать, что скорость ее протекания очень велика.

Р е а к ц и я $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$. При изучении расхода OH при помощи разрядной трубки Кауфман и Дель Греко [48] получили значение константы скорости обратной реакции при комнатной температуре. Используя полученное значение и принимая величину энергии активации обратной реакции, они вычислили константу скорости

$$k = 4,2 \cdot 10^{13} \exp(-75200/RT).$$

Р е а к ц и я $\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$. Методом спектрофотометрии удалось проследить уменьшение концентрации NO в интервале температур 1500—1700° К (концентрация NO уменьшается вследствие образования NO_2) [75]. В результате установлено значение

$$k = 3,6 \cdot 10^{12} \exp(-165100/RT).$$

При исследовании обратной реакции в разрядной трубке при 400—500° К [76] получено значение

$$k = 4,2 \cdot 10^{11} \exp(-159950/RT).$$

величины достаточно хорошо согласуются.

Р е а к ц и я $\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$. Исследованиями пламен [78] для интервала температур 1400—1600° К установлено значение

$$k = 2 \cdot 10^{14} \exp(-117100/RT).$$

Константа найдена по скорости появления в пламени NO при добавлении NO_2 .

Р е а к ц и я $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$. Это очень быстрая реакция, используемая для титрования атомов O . Для 300° К получено значение $k = 2,1 \cdot 10^{12}$ [79]. В опытах с разрядной трубкой $k = 1,5 \cdot 10^{12}$.

Р е а к ц и я $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow ?$. Промежуточные продукты реакции не определены. Однако константы скорости определены. Кветановик [80], использовавший атомы O из фотолиза N_2O ,

получил при 300° К значение $k = 1,7 \cdot 10^{11}$. Он исходил из выше-приведенной константы скорости для реакции $\text{O} + \text{NO}_2$. Исследование в разрядной трубке, проведенное Кауфманом, дало значение $k = 5 \cdot 10^{10}$ при 300° К . Другой эксперимент в разрядной трубке, выполненный Элиасом и Шиффом [82], для небольшого интервала температур (в пределах комнатной) дал значение

$$k = 1,1 \cdot 10^{13} \exp(-66900/RT),$$

которое корректируется к $7,7 \cdot 10^{11}$ при 300° К . Фенимор и Джонс для интервала температур $1400\text{—}1860^\circ \text{ К}$ дали значение $k = 3 \cdot 10^{13}$. Данные, полученные Элиасом и Шиффом при 1600° С , соответствуют $k = 6,6 \cdot 10^{12}$. Таким образом, данные по этой реакции характеризуются очень большим разбросом.

Р е а к ц и я $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow ?$ Единственное исследование пламени, описанное в литературе [83], дает очень грубую оценку константе скорости, которая предположительно определяется прямой реакцией $\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$. Для интервала температур $1000\text{—}1600^\circ \text{ К}$ $k = (1\text{—}2) \cdot 10^{13}$. Продукты реакции неопределены, наиболее вероятно предположение, что атомарный кислород атакует углерод в этом и других непредельных соединениях. Некоторым доказательством [84] последнего предположения служит тот факт, что в продуктах пламени $\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$, охлажденных до температуры жидкого гелия и исследованных спектроскопическим путем, не обнаруживается избытка радикалов (кроме НСО), особенно ОН , хотя взаимодействие O с H в C_2H_2 должно дать ОН .

Р е а к ц и я $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$. Проведено несколько исследований при комнатной температуре. При статическом исследовании и при термодиссоциации O_3 в ударной трубке величина

$$k = 3,0 \cdot 10^{13} \exp(-25100/RT),$$

а в опытах с разрядной трубкой [31]

$$k = 4,3 \cdot 10^{12} \exp(-13390/RT).$$

Исходя из этих выражений можно вычислить абсолютное значение k при 300° К , оно соответственно равно $1,3 \cdot 10^9$ и $2,1 \cdot 10^{10}$. Другое независимое измерение в разрядной трубке [23] при 300° К дало значение $k = 1,5 \cdot 10^{10}$, которое лучше согласуется с последним значением.

Р е а к ц и я $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{ОН}$. Эта реакция, вероятно, может протекать в две стадии, как это уже обсуждалось в связи с механизмом пламени $\text{CH}_4 - \text{O}_2$. Однако достоверная информация отсутствует. Имеются некоторые доказательства того, что эта реакция может протекать только в присутствии третьего тела [17, 18].

Если это так, то такой путь маловероятен для объяснения кон- версии CH_3 в пламенах.

Р е а к ц и я $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow ?$ Реакция рассматривалась [19] как основной путь превращения CH_3 в CO . Значение k при температурах пламен ориентировочно равно $1,9 \cdot 10^{13}$.

Реакции рекомбинации радикалов

Можно считать достаточно хорошо исследованной кинетику девяти реакций такого типа. Почти все данные при высоких температурах получены по результатам исследований обратных реакций в ударных трубках, т. е. при разложении двухатомного газа. Данные при низких температурах получены по результатам опыта в разрядных трубках или по данным фотолизных исследований рекомбинации. Эти результаты можно связать только при помощи константы равновесия. Поскольку литература по этому вопросу дает весьма ненадежные данные, мы отметим, что константы скорости рекомбинации в таком виде, как они определены ниже, характеризуют скорости образования молекулярного продукта. Например, для $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$ мы имеем

$$\frac{dN_{\text{H}_2}}{dt} k N_{\text{H}}^2 N_{\text{M}} = \frac{1}{2} \frac{dN_{\text{H}}}{dt},$$

где k — константа равновесия, $\text{см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{сек})$.

Ниже обсуждаются только те данные, которые получены из экспериментов и идентифицированы по отношению к рекомбинации радикалов и третьего тела M . К сожалению некоторые интересные и ценные исследования пламен не являются корректными в этом отношении.

Р е а к ц и я $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$. Два прямых исследования этой рекомбинации проведены при комнатной температуре. Эмдар измерил уменьшение содержания H в разрядной трубке Вудса с платиновым детектором калориметрического типа [88]. Если предположить, что рекомбинация на стенках имеет перво-степенное значение, то при 300°K для $\text{M} = \text{H}_2$ величина k будет равна $5,2 \cdot 10^{15}$, а для $\text{M} = \text{H}$ значение k составит $1,3 \cdot 10^{15}$. Первое значение достаточно хорошо согласуется с данными Кретшмера и Петерсена [77], которые много лет назад получили $k = 8,9 \cdot 10^{15}$; они использовали разрядную трубку с калиброванным детектором Рейда. Были выполнены четыре исследования обратной реакции в ударной трубке при более высоких температурах. Исследования проведены со смесями H_2 — He или H_2 — Ag в интервале температур 3000 — 5000°K . Гардинер и Кистяковский [89] и Ринк [90] использовали поглощение рентгеновских лучей для прослеживания изменения во времени плотности за ударной волной диссоциированного H_2 . Саттон [91] для этой цели использовал интерферометрию. Ратч [92] следил за концентрацией H_2 при помощи ультрафиолетовой абсорбционной спектроскопии.

Эти исследователи полагали наличие колебательно-поступательного равновесия и решали задачу нахождения различных констант скоростей, рассматриваемых при разных условиях. В табл. XIII-6 объединены различные данные. По результатам, полученным при использовании ударных трубок, находили значение k для рекомбинации по выражению

$$k/k_- = KRT,$$

где k — константа равновесия, $\text{м}^2/\text{кн}$.

Т а б л и ц а XIII-6

Константа скорости рекомбинации для реакции $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$

Значение $k \cdot 10^{-15}$, $\text{см}^3/(\text{моль}^2 \cdot \text{сек})$, при различных температурах, $^{\circ}\text{K}$				Литера- тура	Примечание
300	3000	4000	5000		
При $M = \text{H}_2$					
5,2				[88]	Разрядная трубка
8,9				[77]	
	0,17	0,11		[89]	Ударная трубка
10	1,0	0,75	0,60	[90]	
8,4	0,84	0,62	0,50	[91]	
25	2,5	1,9	1,5	[92]	
При $M = \text{H}$					
13				[88]	
	7,6	6,7		[89]	
33	3,3	2,5	2,0	[90]	
1	10	6,0	2,0	[91]	
170	17	12	10	[92]	
При $M = \text{He}, \text{Ar}$					
	0,51	0,45		[89]	
	0,50	0,38	0,30	[90]	
	0,20	0,15	0,12	[91]	
	0,25	0,19	0,15	[92]	

П р и м е ч а н и е. Выделены экстраполированные значения.

Выделенные значения k экстраполированы при использовании температурной зависимости, выражаемой простой эмпирической формулой $k \sim T^{-1}$. Все данные иллюстрируют типичный характер увеличения k с уменьшением температуры.

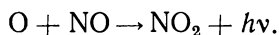
Данные Ринка [90] и Саттона [91] показывают очень хорошее совпадение при $M = \text{H}_2$ для интервала экспериментальных температур, а при их экстраполяции они хорошо согласуются с ре-

зультатами экспериментов в разрядных трубках при комнатной температуре. Данные двух других исследований с ударными трубками не согласуются при $M = H_2$ ни друг с другом, ни с другими данными. Для $M = H$ все данные совершенно расходятся, поскольку в этом случае наиболее трудно определить величину k по экспериментальным данным. Два других отличающихся результата исследований пламен больше соответствуют $M = H_2O$. Бьюлевиц и Сагден [11] получили значение $k = 20 \cdot 10^{15}$ при $1650^\circ K$. Диксон-Льюис и Вильямс [93] определили при $1070^\circ K$ значение $k = 3,8 \cdot 10^{15}$. По-видимому, дальнейшее сравнение нецелесообразно.

Р е а к ц и я $O + O + M \rightarrow O_2 + M$. Единственное четкое экспериментальное исследование прямой рекомбинации выполнено Морганом и Шиффом [94]. Достоверность результатов других исследований вызывает сомнение, поскольку авторы не учитывали образование O_3 по реакции



или пренебрегали протеканием реакций на стенке. Эти авторы получали атомарный кислород в отсутствие O_2 при титровании смеси $N-N_2$ с NO и следили за уменьшением содержания O в проточной трубе по хемилюминисцентной реакции



Они вводили различные третьи тела. Для $M = N_2$ при $300^\circ K$ $k = 1,0 \cdot 10^{15}$. Опубликованы результаты шести исследований обратной реакции в ударных трубках. Маттхьюз [95] и Байрон [96] использовали интерферометрический метод для измерения плотности за ударной волной. Другие исследователи применяли метод измерения плотности при помощи рентгеновских лучей [97], а также ультрафиолетовую абсорбционную спектроскопию для прослеживания O_2 [98—100]. В табл. XIII-7 представлены данные, полученные при различных температурах, при которых сопоставляются результаты разных исследований. Как видно из дальнейшего, совпадение в общем не очень удовлетворительное, хотя данные работ [95, 96, 97] для $M = O_2$ и высоких температур согласуются достаточно хорошо.

Р е а к ц и я $I + I + M \rightarrow I_2 + M$. Это — одна из наиболее широко изученных рекомбинаций при умеренных температурах. Это обусловлено в основном применением импульсной фотолизной методики. I_2 , растворенный в инертном газе, диссоциирует под воздействием интенсивной световой вспышки; последующую атомную рекомбинацию прослеживают путем фотометрического определения I_2 . Результаты четырех независимых исследований [101—104] при $M = Ar$ и $300^\circ K$ приведены в табл. XIII-8, из которой видно, что они хорошо совпадают. Данные единственного иссле-

Константа скорости рекомбинации для реакции $O + O + M \rightarrow O_2 + M$

Значение $k \cdot 10^{-15}$, $\text{см}^3/(\text{моль}^2 \cdot \text{сек})$, при различных температурах, $^{\circ}\text{K}$					Литература	Примечание
300	3000	4000	5000	6000		
$M = O_2$						
1,0					[94]	Разрядная трубка
150	1,1	0,60	0,36		[95]	
5,3	0,53	0,40	0,32	0,27	[97]	Ударная трубка
		0,15	0,12	0,11	[98]	
		1,2	0,41	0,22	[100]	
6,0	0,57	0,40			[96]	
$M = O$						
—	1,6	1,2	0,96	0,80	[97]	
—	—	1,2	1,0	0,92	[98]	
$M = \text{Ar, He}$						
—	0,16	0,12	0,094	0,078	[97]	Ударная трубка
—	—	0,048	0,040	0,037	[98]	
—	—	—	0,016	0,018	[99]	

Примечание. Выделены экстраполированные значения.

дования в ударной трубке [105], полученные при 1300° , можно сравнить с результатами экстраполяции данных, полученных при низкой температуре методом импульсного фотолиза. И в этом случае совпадение удовлетворительное. Были выполнены и другие эксперименты со многими третьими телами [104].

Р е а к ц и я $\text{Br} + \text{Br} + M \rightarrow \text{Br}_2 + M$. Эта рекомбинация изучена менее тщательно. Достойны внимания один результат импульсно-фотолизного эксперимента [102] и один результат, полученный в опытах с ударной трубкой. Эти данные хорошо согласуются (табл. XIII-8).

Р е а к ц и я $\text{Cl} + \text{Cl} + M \rightarrow \text{Cl}_2 + M$ [107, 108]. Проведено два исследования с ударными трубками, результаты которых совершенно различны (см. табл. XIII-8). Однако работу [108] можно считать более надежной, поскольку проверяли данные по рекомбинации Br [106].

Р е а к ц и я $\text{H} + \text{OH} + M \rightarrow \text{H}_2\text{O} + M$. Эту важнейшую реакцию изучали, по меньшей мере, в пламенах двух типов методом фотометрирования пламени (раздел 1 гл. IX). Бьюлевиц

Константа скорости рекомбинации атомов галогенов с аргоном

Значение $k \cdot 10^{-15}$, $\text{см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{сек})$, при различных температурах, °K				Литература	Примечание
300	1300	1500	2000		
$\text{I} + \text{I} + \text{Ar} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Ar}$					
3,3	0,37			[101]	Импульсный фотолиз
3,0				[102]	
2,9				[103]	
3,0	0,50			[104]	
	0,45			[105]	
$\text{Br} + \text{Br} + \text{Ar} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Ar}$					
3,7		0,18	0,10	[102]	Импульсный фотолиз
5,2		0,61	0,44	[106]	
$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{Ar} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Ar}$					
		0,28	0,16	[107]	Ударная трубка
		3,1	2,2	[108]	

П р и м е ч а н и е. Выделены экстраполированные значения.

и Сагден [11] для $M = \text{H}_2\text{O}$ при 2085°K определили $k = 1,9 \times 10^{17}$, а Мак-Эндрью и Вилер [109] измерили k при 2080°K ; $k = 1,5 \cdot 10^{17}$. Это, определенно, многообещающее совпадение для одной точки.

Р е а к ц и я $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. Эта реакция, вероятно, важна в случае богатых углеводородных пламен. Хотя она не строго подобна рассматриваемым реакциям с третьим телом, но ее включили в этот раздел, как, например, рекомбинации радикалов.

Гомер и Кистяковский [110] изучали фотолиз ацетона и диметила ртути методом вращения сектора и измерения образовавшегося метана, что дало величину $k = 4,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{сек})$ при примерно равной нулю энергии активации (при комнатной температуре).

Р е а к ц и я $\text{H} + \text{O}_2 + M \rightarrow \text{HO}_2 + M$. При более низких температурах и более высоких давлениях (по сравнению с большинством экспериментов на пламенах) эта реакция H с O_2 в присутствии третьего тела приобретает существенное значение и заслуживает внимания, хотя радикал HO_2 при исследовании пламен обычно не учитывают. Два результата, полученные при изучении пределов взрываемости смеси $\text{H}_2 - \text{O}_2$ [111, 112] в ин-

тервале температур 700—800° К, хорошо совпадают, если реинтерпретация работы Воеводского и Кондратьева [112], выполненная Боудартом и Карзиусом (упоминается в [113]), достаточно точна. Таким образом, при температуре около 800° К для $M = H_2$ значение $k = 8,3 \cdot 10^{15}$ [111]. Прямое изучение реакции в разрядной трубке [113] при комнатной температуре для $M = Ag$ дает значение $k = 7,9 \cdot 10^{15}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Polani M. Atomic Reactions, Williamson Norgate, Ltd, L., 1932.
2. Friedman R., Burke E. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 824.
3. Levy A., Weinberg F. J. Combust. Flame, 1959, v. 3, p. 229.
4. Bulewicz E. M. a. oth. Proc. Roy. Soc. (London), 1956, A 235, p. 89.
5. Podley P. J., Sugden T. M. Proc. Roy. Soc. (London), 1958, A 248, p. 248.
6. Friedman R., Cyphers J. A. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1875.
7. Fenimore C. P., Jones G. W. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 651; 1958, v. 62, p. 693, 1578; 1959, v. 63, p. 1154, 1834; 1961, v. 65, p. 2200; 1532, 993.
8. Kaskan W. E. Combust. Flame, 1958, v. 2, p. 229; 1959, v. 3, p. 49.
9. Schott G. L. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 710.
10. Kaskan W. E., Schott G. L. Combust. Flame, 1962, v. 6, p. 73.
11. Blewicz E. M., Sugden T. M. Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 1855.
12. Westenberg A. A., Fristrom R. M. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 591.
13. Hirschfelder J. O. a. oth. The Molecular Theory of Gases and Liquids. John Wiley and Sons, Inc., N.-Y., 1954 (Гиршфельдер Дж. и др. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. ИЛ, 1961).
14. Semenov N. N. Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Princeton University Press, Princeton, N.-Y., 1958, v. II, chap. XII.
15. Leidler K. J. Chemical Kinetics McGraw-Hill Book Company, N.-Y., 1950 (Лейдлер К. Дж. Кинетика органических реакций. Пер. с англ. Изд-во «Мир», 1966).
16. Hoare D. E., Walsh A. D. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 1102.
17. Sleppy W. C., Calvert J. G. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 769.
18. Wires R. A. a. oth. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 989.
19. Авраменко Л. И. и Лорентсо Р. В. ЖФХ, 1950, т. 24, с. 207.
20. Kozlov G. J. Seventh Symposium (International) on Combustion. Butterworth and Co. Ltd., L., 1959, p. 142.
21. Friedman R., Nugent R. G. Seventh Symposium (International) on Combustion. Butterworth and Co., Ltd, 1959, p. 213.
22. Campbell E. S. Sixth Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corporation, N.-Y., 1957, p. 213 (Вопросы горения. Материалы VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Metallurgizdat, 1963).
23. Gilbert M., Altman D. Sixth Symposium (International) on Combustion. Reinhold Publishing Corporation, N.-Y., 1957, p. 222 (Вопросы горения. Материалы VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Metallurgizdat, 1963).

24. Fraizer G. C. a. oth. *AIChE J.*, 1963, v. 9, p. 689.
25. Benson S. W. *Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill Company, N.-Y., 1962 (Бенсон С. В. Основы химической кинетики. Пер. с англ. Изд-во «Мир», 1964).
26. Hirschfelder J. O. a. oth. *J. Chem., Phys.*, 1936, v. 4, p. 170.
27. Glasstone S. a. oth. *The Theory of Rate Processes* Mc Graw-Hill Book Company, N.-Y., 1941 (Глессстон С. и др. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, 1948).
28. Geib K. H., Harteck P. Z. *Physik. Chem. (Bodenstein Festband)*, 1931, p. 849.
29. Melville H. W., Robb J. C. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1949, A 196, p. 445; 1950, A 202, p. 181.
30. Farkas A., Farkas L. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1935, A 152, p. 152.
31. Van Meersche M. *Bull. Soc. Chem. Belges*, 1951, v. 60, p. 99.
32. Boato G. a. oth. *J. Chem. Phys.*, 1956, v. 24, p. 783.
33. Trotman-Dickenson A. F. *Gas Kinetics*. Academic Press Inc., N.-Y., 1955.
34. Rodebush W. H., Klingelhoefer W. C. J. *Am. Chem. Soc.*, 1933, v. 55, p. 130.
35. Ashmore P. G., Chanmugan J. *Trans. Faraday Soc.*, 1953, p. 49, p. 254.
36. Steiner H., Rideal E. K. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1939, A 173, p. 503.
37. Klein F. S., Wolfsberg M. J. *Chem. Phys.*, 1961, v. 34, p. 1494.
38. Campbell E. S., Fristrom R. M. *Chem. Rev.*, 1958, v. 58, p. 173.
39. Pease R. N. *Equilibrium and Kinetics of Gas Reactions*. Princeton University Press, Princeton, N.-Y., 1942.
40. Levy A. J. *Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 570.
41. Britton D., Davidson N. J. *Chem. Phys.*, 1955, v. 23, p. 2461.
42. Plooster M. N., Garvin D. J. *Am. Chem. Soc.*, 1955, v. 78, p. 6003.
43. Britton D., Cole R. M. J. *Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 1302.
44. Dixon-Lewis G., Williams A. *Ninth Symposium (International) on Combustion*, Academic Press, Inc., N.-Y., 1963, p. 576.
45. Schott G. L., Kinsey J. L. J. *Chem. Phys.*, 1958, v. 29, p. 1177.
46. Baldwin R. R., Gowed W. *Trans. Faraday Soc.*, 1962, p. 1768.
47. Кармилова Л. В. и др. *ЖФХ*, 1938, т. 32, с. 1193.
48. Kaufman F., Del Greco F. P. *Ninth Symposium (International) on Combustion*. Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 659.
49. Clyne M. A. A., Thrush B. A. *Proc. Poy. Soc. (London)*, 1963, A 275, p. 544.
50. Baldwin R. R. *Ninth Symposium (International) on Combustion*. Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 666.
51. Steacie E. W. R. *Atomic and Free Radical Reactions*, Reinhold Publishing Corp., N.-Y., 1954.
52. Maury T. G., Steacie E. W. R. *Discussions Faraday Soc.*, 1953, p. 14, 45.
53. Klein R. and oth. *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 30, p. 58.
54. Mund W. a. oth. *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg*, 1949, v. 34, p. 651.
55. Fenimore C. P. a. Jons G. W. *Ninth Symposium (International) on Combustion*. Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 597.

56. Горбань Н. И., Налбандьян А. Б. ДАН СССР, 1960, т. 132, с. 1335.
57. Baldwin R. R. a. oth. Fifth Symposium (International) on Combustion. Reinhold Publishing Corp., N.-Y., 1955, p. 502.
58. Baldwin R. R., Ninth Symposium (International) on Combustion. Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 604.
59. Darwent B., Roberts R. Discussions Faraday Soc., 1953, v. 14, p. 55.
60. Berlie M. R., Le Roy D. J. Discussions Faraday Soc., 1953, v. 14, p. 50.
61. Fristrom R. M. a. oth. Rev. Inst. Franc. Petrole, 1958, v. 13, p. 544.
62. Kazmi H. A. a. oth. Cah. J. Chem., 1963, v. 41, p. 620.
63. Voevodskii V. V., Kondratiev V. N. Progress in Reaction Kinetics (Porter G., ed) Pergamon Press Ltd, Oxford, 1961.
64. Азатьян В. В. и др. Кинетика и катализ, 1961, т. 3, с. 340.
65. Baldwin R. R. Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, p. 1344.
66. Wong E. L., Potter A. E. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 2211.
67. Fristrom R. M. Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 560.
68. Авраменко Л. И. и Лорентсо Р. В. ДАН СССР, 1949, т. 67, с. 867.
69. Pratt N. H. Rates of Combustion in Flowing Streams of Gases, Ph. D. thesis, University of London, 1962.
70. Phillips L. F., Schiff H. I. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 1233; 1962, v. 36, p. 1509.
71. Rosser W. A., a. Wise A. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 532.
72. Garvin D., Broida H. P. Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 678.
73. Schiff H. I., Steacie E. W. R. Can. J. Chem., 1951, v. 29, p. 1.
74. Dingle J. R., Le Roy D. J. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 1632.
75. Kaufman F., Decker L. J. Seventh Symposium (International) on Combustion. Butterworth and Co., Ltd., L, 1959, p. 57.
76. Kistiakowsky G. B., Volpi G. G. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 1141.
77. Kreuschmer C. B., Petersen H. L. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1772.
78. Fenimore C. P., Jones G. W. Eighth Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wilkins Company. Baltimore, 1962, p. 127.
79. Ford H. W., Endow N. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 1156.
80. Cvetanovic R. J. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 19.
81. Haufman F. Proc. Roy. Soc. (London), 1958, A 247, p. 123.
82. Elias L., Schiff H. I. Can. J. Chem., 1961, v. 38, p. 1657.
83. Fenimore C. P., Jones G. W. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1514.
84. McCarty M. a. oth. J. Chem. Phys., 1959, v. 56, p. 723.
85. Benson S. W., Axworthy A. E. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 1718.
86. Jones W. M., Davidson N. ACS Abstract 37R of 135th Meeting, 1959.
87. Leighton F. a. oth. ACS Abstract 46S of 136th Meeting, 1959.
88. Amdur I. J. Am. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 2347.
89. Gardiner W. C. a. oth. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 1765.
90. Rink J. P. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 262.
91. Sutton E. A. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 2923.
92. Ratch R. W. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1919.

93. Dixon-Lewis G. a. oth. Discussions Faraday Soc., 1962, v. 33, p. 205.
94. Morgan J. E., Schiff H. I. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 1495.
95. Matthews D. L. Phys. Fluids, 1959, v. 2, p. 170.
96. Byron S. R. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 1380.
97. Rink J. P. and oth. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 1942.
98. Camac M., Vaghan A. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 460.
99. Wray K. L. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 1254.
100. Schexnayder C. J. a. oth. NASA Rept. TR-R108, 1961.
101. Christie M. I. a. oth. Proc. Roy. Soc. (London), 1955, A 231, p. 446.
102. Strong R. L. a. oth. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 1287.
103. Bunker D. L., Davidson N. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5085.
104. Porter G., a. Smith J. A. Proc. Roy. Soc. (London), 1961, A 261, p. 28.
105. Britton D. a. oth. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 804.
106. Palmer H. B., Horning D. F. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 98.
107. Jacobs T. A. a. Giedt R. R. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 749.
108. Hiraoka H., Hardwick R. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1715.
109. McAndrew R., Wheeler R. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 229.
110. Gomer R., Kistiakowsky G. B. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 85.
111. Baldwin R. R. a. oth. Ninth Symposium (International) on Combustion. Academic Press Inc., N.-Y., 1963, p. 184.
112. Voevodskii V. V., Kondratiev V. N. Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, N.-Y., 1961, v. 1, p. 41.
113. Clyne M. A. A., Thrush B. A. Proc. Roy. Soc. (London), 1963, A 275, p. 559.
114. Hoare D. E. Nature, 1962, p. 194, 283.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие к английскому изданию	7
Список используемых символов	9

Г л а в а I

НАУКА О ГОРЕНИИ—ЕЕ ИСТОРИЯ, ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ И ЛИТЕРАТУРА

1. История горения	11
2. Область применения горения	13
3. Литература по горению	15
Литература	16

Г л а в а II

МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАМЕНИ

1. Общая классификация пламен	18
2. Факторы, влияющие на микроструктуру пламени	19
Начальное агрегатное состояние	19
Характер потока	21
Зависимость от времени	23
3. Факторы, влияющие на внешний вид пламени	25
Метод стабилизации	25
Начальные условия	28
Внешние силы	29
4. Обычно измеряемые макроскопические параметры пламени	36
Скорость пламени	37
Минимальная энергия воспламенения и расстояние тушения	38
Температура воспламенения	40
Пределы распространения пламени	40
5. Некоторые применения пламени	44
Стабилизация пламени	44
Бунзеновские пламена	45
Практические диффузионные пламена	45
Реакторы с перемешиванием и реактивный двигатель	46
Жидкостно-газовые пламена	47
Твердо-газовые системы	49
Разделенные пламена	50
Литература	53

Г л а в а III

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛАМЕНАХ

1. Кинетическая теория	56
Допущения, ограничения и приближения	56
Обобщенные уравнения сохранения	57
Коэффициенты переноса	60
2. Излучение	63
3. Понятие температуры	64
Литература	66

Г л а в а IV

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛАМЕНИ

1. Термодинамика	67
Определения и допущения	67
Расчеты свойств равновесного пламени	72
2. Химическая кинетика	74
Основные понятия и определения	74
Теория соударений	76
Константы скорости и равновесия	79
Реакции радикалов	81
Литература	83

Г л а в а V

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО СТРУКТУРЕ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ

1. Основные уравнения одномерного пламени	85
2. Определение скорости диффузии	90
3. Сохранение элементов при прохождении через пламя	92
4. Сохранение энергии при прохождении через пламя	93
5. Анализ химической кинетики	95
Вывод общих скоростей реакции	95
Проверка механизма реакции	95
6. Скорость тепловыделения	97
7. Переменные величины, определяемые в эксперименте	100
Литература	102

Г л а в а VI

АЭРОДИНАМИКА ПЛАМЕНИ

1. Скорость пламени и использование уравнений пламени	104
2. Визуализация потока частицами	107
Частицы и инжектирующие системы	108
Фотографические системы	109
Осветительная система	111
3. Измерение скорости трубкой Пито	117
4. Другие методы измерения скорости газа	118
5. Вычисление аэродинамических параметров по измерениям температуры	120
	359

6. Измерение скорости пламени	120
Методы свободного распространения пламени	120
Горелочные методы	125
Литература	131

Г л а в а VII

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАМЕНИ

1. Зондовая пирометрия	134
Измерение с помощью термопары	134
Термометры сопротивления	137
Источники погрешности	137
2. Радиационная пирометрия	140
Измерение температуры методом обращения	142
Методы измерения температуры по интенсивности линий	144
Методы измерения температуры по форме линий	147
3. Измерение температуры по измерению плотности газа и по другим параметрам	147
Аэродинамические измерения плотности	148
Исследование поглощения радиации	149
Определение плотности методом интерферометрии	151
Расчет температуры по измеренным градиентам плотности газовой фазы	152
Измерение температуры с помощью пневматического зонда	154
Определение температуры по измерению скорости звука	156
4. Сравнение методов определения температурных профилей и некоторые обобщения	157
П р и л о ж е н и е. Изготовление микротермопар	159
Литература	161

Г л а в а VIII

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УСТОЙЧИВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАМЕНИ

1. Единицы концентрации	164
2. Зондовые отборы пробы	165
Конструкции отборных зондов	166
Сравнение периодического отбора с непрерывным отбором проб	167
3. Методы анализа	169
Анализатор Орса	169
Масс-спектрометрический анализ	170
Хроматография	173
Адсорбционная спектроскопия	174
4. Интерпретация получаемых результатов	175
Аэродинамические факторы	175
Влияние градиента концентрации	176
Тепловые эффекты	177
Каталитические эффекты	178
Тушение	178
Влияние радикалов на отбор проб из пламени	180
5. Отбор проб в предельных случаях	181
П р и л о ж е н и е. Масс-спектрометрический анализ газов в пламенах	183
Литература	187

Г л а в а IX

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕУСТОЙЧИВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАМЕНИ

1. Определение атомов и свободных радикалов	188
Масс-спектрометрические методы	189
Калориметрические методы	191
Абсорбционная спектрометрия	193
Фотометрия пламени	194
Использование прослеживаемых реакций	197
Отбор зондом с выделением радикалов	198
Электрон-спиновая резонансная спектроскопия	201
2. Определение концентрации заряженных соединений	203
Электропроводность пламени	204
Подвижность ионов в пламенах	205
Эффект Холла	207
Сечения соударений	207
Масс-спектрометрия	208
Зонд Лэнгмюра	210
Поглощение радиоволн	212
Фотографический метод	214
Измерение скорости появления зарядов в пламени	214
Литература	215

Г л а в а X

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ФОТОГРАФИРОВАНИЕ ПЛАМЕН

1. Относительное положение	218
Метод катетометра	218
2. Фотографирование пламени	219
Прямое фотографирование пламени	220
Фотографирование при освещении пламени — интерференция, шликер- и теневая фотография	222
Фотографические измерения в пламенах	224
3. Абсолютное положение пламени в пространстве	227
Исходные точки для выбора начала координат	227
Согласование профилей характеристик пламени	229
4. Стабильность, воспроизводимость и пространственная разрешающая способность	231
5. Определение положения при нескольких направлениях	232
П р и л о ж е н и е. Определение толщины фронта пламени	232
Литература	236

Г л а в а XI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕНОСА

1. Экспериментальное определение коэффициентов диффузии устойчивых соединений	239
Экспериментальные методы	239
Экспериментальные данные	241
2. Теоретическое определение коэффициентов диффузии	243
Соотношения кинетической теории	244
Функции потенциальной энергии	245
	361

Потенциальные параметры, определяемые по коэффициентам диффузии	248
Потенциальные параметры, определяемые по вязкости	252
Диффузия полярных соединений	254
3. Коэффициенты диффузии неустойчивых соединений	255
Экспериментальные методы и результаты опытов	256
Теоретические расчеты	258
4. Термодиффузия	259
5. Экспериментальное изучение теплопроводности	260
Экспериментальные методы	260
Экспериментальные данные	261
6. Теоретическое определение коэффициента теплопроводности	263
Многоатомные неполярные газы	265
Полярные газы	267
Смеси	268
Литература	269

Г л а в а XII

ФИЗИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ПО СТРУКТУРЕ ПЛАМЕНИ

1. Проверка одномерной модели	272
Экспериментальная проверка квази-одномерности пламени	273
Экспериментальная проверка на сферическом пламени	277
2. Физическая интерпретация температурных профилей	278
Тепловая модель	278
Зона предварительного подогрева	279
Скорость тепловыделения	281
3. Полный анализ	282
Экспериментальные данные	282
Скорость диффузии и потоки соединений	286
Закон сохранения элемента	287
Закон сохранения энергии	290
Единичная аппроксимация числа Льюиса	291
4. Краткое описание физических процессов в пламени	292
Литература	296

Г л а в а XIII

ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ПО СТРУКТУРЕ ПЛАМЕНИ

1. Кинетическая интерпретация профиля температуры	297
Двухстадийное горение углеводорода	297
Общая кинетика	298
Радикальная рекомбинация	300
2. Интерпретация данных по кинетике для области сгоревшего газа	301
Исследование степени сгорания CO	302
Исследование рекомбинации радикалов	304
3. Интерпретация данных по кинетике для полностью анализируемых пламен	308
Профили скоростей реакций в метан-кислородных пламенах	309
Сравнение результатов при различных давлениях	311
Влияние экспериментальных ошибок	313
Механизм реакции в метан-кислородном пламени	314

Количественные результаты исследования механизма метан-кислород-ного пламени	319
Общая кинетика превращения $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$	322
Краткое описание химических процессов в углеводородно-кислород-ных пламенах	325
4. Стационарная аппроксимация	326
5. Краткое описание элементарных реакций в пламени	328
Бимолекулярные реакции, изученные для широкого температурного интервала	329
Бимолекулярные реакции, для которых имеются неполные данные	342
Реакции рекомбинации радикалов	349
Литература	354

Фристром Р. М., Вестенберг А. А.
СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ

Редактор *Ю. П. Филимонов*

Переводчик *Б. С. Мاستрюков*

Редактор издательства *Л. В. Швыркова*

Технический редактор *И. С. Гусева*

Переплет художника *В. З. Казакевича*

Сдано в производство 6/II 1968 г.

Подписано в печать 25/XI 1968 г.

Бумага типографская № 2=60×90¹/₁₆

11,38 бум. л. 22,75 печ. л. Уч-изд. л. 22,38.

Изд. № 5061. Тираж 2200 экз. Цена 1 р. 74 к.

Заказ 2002

Издательство «Металлургия»,
Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

Ленинградская типография № 6
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР
г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

