

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СЛОЖНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Г. Д. СПЕЦЦИ, **Н. Н. НОРКИН**

(Представлено проф. докт. техн. наук И. В. Геблером)

Вопросами, связанными с последовательностью выгорания компонентов в сложных газовых смесях, занимались многие исследователи [1].

Впервые метод анализа межконусных продуктов для определения последовательности выгорания компонентов смеси был использован Смитильсом и Инглем [1].

Этот метод заключается в разделении внутреннего и внешнего конусов пламени стеклянной или кварцевой трубкой, соединенной с газоанализатором для анализа промежуточных веществ.

Этот метод был уже использован нами при исследовании пламени водяного газа [2]. Настоящая работа была проведена с целью исследования процесса горения сложной газовой смеси, определения порядка выгорания компонентов смеси, влияния избытка или недостатка воздуха на порядок выгорания, исследования изменений, происходящих между конусами пламени.

Полученные нами результаты исследования могут явиться дополнительным фактическим материалом, поддерживающим определенную точку зрения на процесс горения сложной газовой смеси. Поскольку в работе затрагиваются вопросы химической термодинамики газовых реакций, она должна иметь определенный теоретический интерес. Результаты работы могут иметь также практическое значение в тех случаях, когда имеет место 2-конусное горение газа, то есть в условиях применения атмосферных горелок.

Для работы использовался светильный газ, получаемый на газовом заводе Томского политехнического института, средний состав его следующий: CO_2 —5,7 %, C_nH_{2n} —2,7 %, O_2 —0,7 %, H_2 —49,3 %, CH_4 —25,7 %, CO —9,3 %, N_2 —6,6 %.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Газ и воздух подаются соответственно газодувкой 1 и воздуходувкой 2 через систему для очистки, подсушки, устранения колебаний давления, измерения расхода и выравнивания температуры к смесителю эжекторного типа 17 и горелке с насадкой 18. Горелкой служит латунная трубка с внутренним диаметром 8 мм. На конец трубки, закрытый сеткой, одевается стеклянная насадка с внутренним диаметром 28,5 мм с тремя боковыми отводами на расстоянии 8, 40, и 70 мм от устья горелки для отбора межконусных газов на анализ.

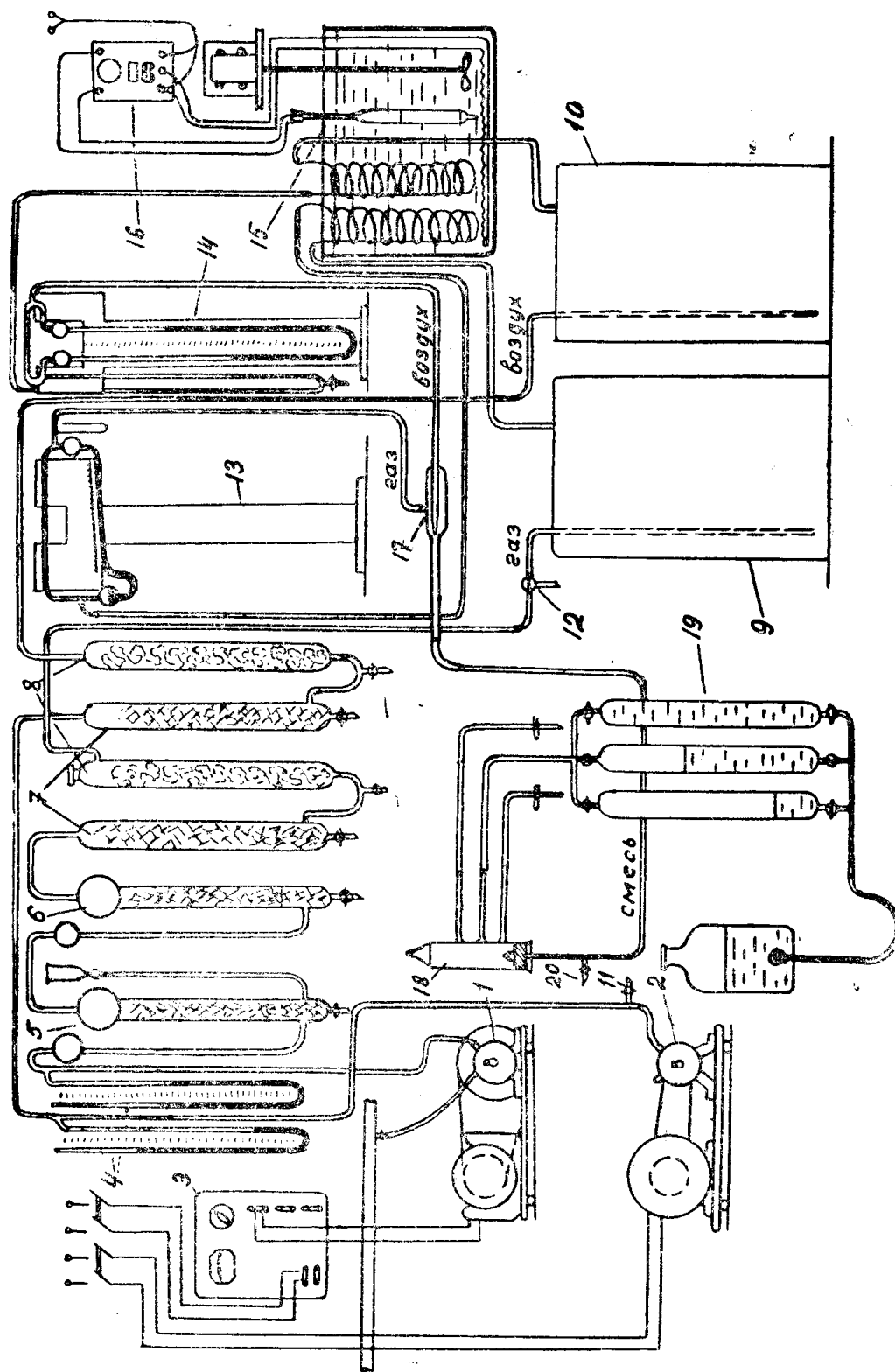


Рис. 1. 1 — газодувка, 2 — воздушная, 3 — трансформатор, 4 — манометры, 5 — колонка с концентрированной серной кислотой, 6 — колонка с едким натром, 7 — брызгоуловитель, 8 — осушительная колонка, 9 — емкость для газа, 10 — емкость для воздуха, 11, 12 — краны для регулирования расхода воздуха и газа, 13, 14 — реометры, 15 — термостат, 16 — термо-регулятор, 17 — смеситель, 18 — горелка с насадкой, 19 — аспиратор, 20 — кран для отбора смеси на анализ.

Отводы присоединяются к мокрому аспиратору 19. Анализ газа производился газоанализатором ВТИ с платиновым капилляром для дожигания CO , H_2 и CH_4 , вместо петли с окисью меди и баллона со спиралью. После производства пробных опытов нижний отвод не использовался, так как состав газов, отобранных на уровне нижнего конуса, оказался непостоянным. Очевидно, это объясняется образованием „мертвых“ углов в нижней части трубки, где газы могут застаиваться, и явлениями, связанными с нестабильностью фронта пламени.

Опыты проводились при различных количествах воздуха в смеси. После регулировки расхода газа и воздуха, когда расчлененное горение становилось устойчивым, производился отбор межконусных газов, смеси и газа, а затем, когда выяснилось, что соотношение между количествами газа и воздуха в смеси, определенное по показаниям реометров и результатам анализов газа и смеси, практически совпадало, оказалось возможным ограничиться отбором только газа (или только смеси).

Удалось довести долю первичного воздуха до 1,53, при дальнейшем увеличении горение становилось неустойчивым, конуса соединялись внутри разделительной трубки, происходил „проскок“ пламени.

Для сравнения составов межконусных газов, определенных анализом, с равновесными были определены расчетным путем равновесные составы межконусных газов для опытов с различными коэффициентами избытка воздуха α ($\alpha > 1$; $\alpha \approx 1$; $\alpha < 1$). В целях получения сравнимых результатов для расчета были выбраны опыты, наиболее сходственные по количественному соотношению компонентов в исходных горючих смесях. Расчеты равновесных составов проводились с помощью выражений для констант равновесия и уравнений материального баланса по каждому элементу. В качестве исходных данных для расчета использовались: состав исходной смеси, давление смеси и температуры газов внутри пламеразделительной трубки [3].

В условиях выполненных опытов процесс горения протекал при постоянном давлении, равном атмосферному. Температура газов, непосредственно окружающих поверхность внутреннего конуса пламени, была 930°C и температура на уровне средней и верхней газозаборных трубок была 330°C , причем отличалась очень мало, не более чем на $15 \div 20^\circ$.

Наибольшее количество уравнений требуется для случая с $\alpha < 1$, в качестве таковых были взяты:

$$\frac{p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + 2 p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CH}_4}} = \frac{[m]_{\text{H}}}{[m]_{\text{C}}} ; \quad (1)$$

$$\frac{p_{\text{CO}_2} + \frac{1}{2} p_{\text{CO}} + \frac{1}{2} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CH}_4}} = \frac{[m]_{\text{O}_2}}{[m]_{\text{C}}} ; \quad (2)$$

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} = p_0 ; \quad (3)$$

$$K_5 = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} ; \quad (4)$$

$$K_6 = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3} ; \quad (5)$$

$$K_8 = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2} \quad (6)$$

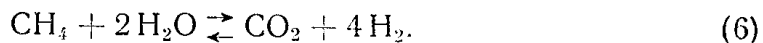
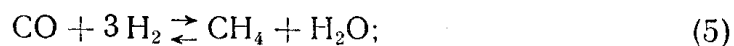
В этих уравнениях:

p_{H_2} , p_{H_2O} , p_{CO} , p_{CO_2} , p_{CH_4} , p_{N_2} — парциальные давления соответствующих компонентов в смеси;

p_0 — общее давление смеси;

$[m]_i$ — число грамм-атомов каждого элемента в системе;

K_5 , K_6 , K_8 — константы равновесия соответственно реакций:



Результаты расчетов приведены в виде таблицы, в которой для сравнения даны составы межконусных газов для тех же опытов, определенные анализом.

Таблица 1

Коэффициент избытка воздуха	Компоненты исходной смеси	Состав исходной смеси, %	Равновесный состав продуктов горения		Состав межконусных газов	
			при 1200°K	при 600°K	из среднего отвода	из верхнего отвода
1,2	CO ₂	0,74	7,9	7,9	7,9	7,65
	CO	1,56	—	—	4,91	3,64
	CH ₄	4,3	—	—	3,08	3,71
	C ₂ H ₄	0,45	—	—	—	—
	H ₂	8,4	—	—	5,35	4,83
	O ₂	17,8	3,0	3,0	0,2	0,36
	N ₂	66,75	70,3	70,3	80,67	79,81
	H ₂ O	—	17,9	17,9	—	—
1,06	CO ₂	0,92	8,62	8,62	8,51	8,07
	CO	1,25	—	—	2,43	4,97
	CH ₄	4,9	—	—	5,79	2,89
	C ₂ H ₄	0,56	—	—	—	—
	H ₂	8,88	—	—	2,22	4,54
	O ₂	17,5	1,01	1,01	0,16	0,39
	N ₂	65,98	69,5	69,5	80,89	79,14
	H ₂ O	—	20,87	20,87	—	—
0,79	CO ₂	0,965	7,24	8,6	8,2	7,41
	CO	2,0	3,13	0,0094	4,9	7,1
	CH ₄	6,08	—	1,75	2,8	0,7
	C ₂ H ₄	0,66	—	—	—	—
	H ₂	11,83	5,82	1,85	5,3	7,03
	O ₂	16,57	—	—	0,6	0,99
	N ₂	61,90	64,33	67,9	78,2	76,77
	H ₂ O	—	19,48	19,9	—	—

Из табл. 1 видно, что действительный состав межконусных газов далек от равновесного. Большая скорость протекания термодинамически возможных реакций в газах при высоких температурах дает основание предполагать, что горение должно приводить к установлению химического равновесия в смеси образовавшихся продуктов. В наших условиях горение протекает в потоке, температура по высоте разделительной трубки меняется, это, видимо, мешает установлению состояния равновесия.

Присутствие в межконусных газах горючих компонентов при условии наличия в исходной смеси достаточного для полного горения количества воздуха объясняется, очевидно, течением вторичных реакций, в результате которых вновь образуются горючие компоненты.

В межконусных газах во всех опытах не были обнаружены непредельные углеводороды, что указывает на их преимущественное выгорание.

Во всех опытах в межконусных газах обнаруживался в небольших количествах кислород, как при $\alpha > 1$, так и при $\alpha < 1$.

Для определения последовательности и полноты выгорания компонентов были проведены сравнения отношений их количеств в исходной смеси и межконусных газах. Величину, характеризующую изменение содержания определенного компонента в продуктах горения, по сравнению с содержанием его в исходной смеси, мы называем условно „горючестью“.

Для сравнения „горючести“ CH_4 и CO было взято отношение $\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}}$ для исходной смеси и межконусных газов из среднего и верхнего отводов. Из анализа этих величин для всех опытов видно:

а) содержание CO в исходной смеси, как правило, меньше, чем

$$\text{CH}_4 \left(\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}} > 1 \right);$$

б) в межконусных газах из среднего отвода в большинстве случаев $\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}} < 1$;

в) в межконусных газах из верхнего отвода содержание CO еще больше, чем в исходной смеси;

г) с уменьшением α $\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}}_{\text{исх}} \left| \frac{\text{CH}_4}{\text{CO}} \right|_{\text{ср}}$ увеличивается $\left(\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}}_{\text{исх}} \left| \frac{\text{CH}_4}{\text{CO}} \right|_{\text{верхн.}}$

увеличивается еще заметнее), содержание CH_4 уменьшается, значит, с уменьшением α горючесть CH_4 повышается и горючесть CH_4 больше, чем CO .

Отношение $\frac{\text{CH}_4}{\text{CO} + \text{H}_2}$ для межконусных газов, как правило, меньше, чем для смеси, и для межконусных газов из верхнего отвода меньше, чем для межконусных газов из среднего отвода.

Таким образом, по направлению от средней к верхней отводящей трубке в межконусном пространстве уменьшается содержание CH_4 и увеличивается содержание CO и H_2 .

$$\text{Отношение } \frac{\text{CH}_4}{\text{CO} + \text{H}_2}_{\text{исх}} \left| \frac{\text{CH}_4}{\text{CO} + \text{H}_2} \right|_{\text{верхн.}} > \frac{\text{CH}_4}{\text{CO} + \text{H}_2}_{\text{исх}} \left| \frac{\text{CH}_4}{\text{CO} + \text{H}_2} \right|_{\text{ср.}}$$

и растет с уменьшением α , что опять же указывает на большую горючесть CH_4 и увеличение ее с уменьшением α .

Из сравнения величин отношения $\frac{H_2}{CH_4}$ для всех опытов видно:

а) для всех исходных смесей и межконусных газов из верхнего отвода $\frac{H_2}{CH_4} > 1$, в межконусных газах из среднего отвода $\frac{H_2}{CH_4} \geq 1$.

Для всех опытов содержание метана в середине трубки меньше, чем в смеси, а вверху меньше, чем в середине, а содержание H_2 и CO в середине меньше, чем в смеси, а кверху увеличивается;

б) в нижней части пламеразделительной трубки наблюдается большая горючесть H_2 , возможно, благодаря большей скорости горения водорода,

в) в конечном счете CH_4 выгорает в большей степени и горючесть его увеличивается с уменьшением α .

Из сравнения величин отношения $\frac{H_2}{CO}$ для всех опытов видно:

а) отношение $\frac{H_2}{CO}$ для исходной смеси значительно больше единицы, а в продуктах горения около единицы. Это указывает, безусловно, на большую горючесть H_2 по сравнению с CO ;

б) отношение $\frac{H_2}{CO}$ ср $\geq \frac{H_2}{CO}$ верхн., но в верхней части пламеразделительной трубки, как правило, и CO и H_2 больше;

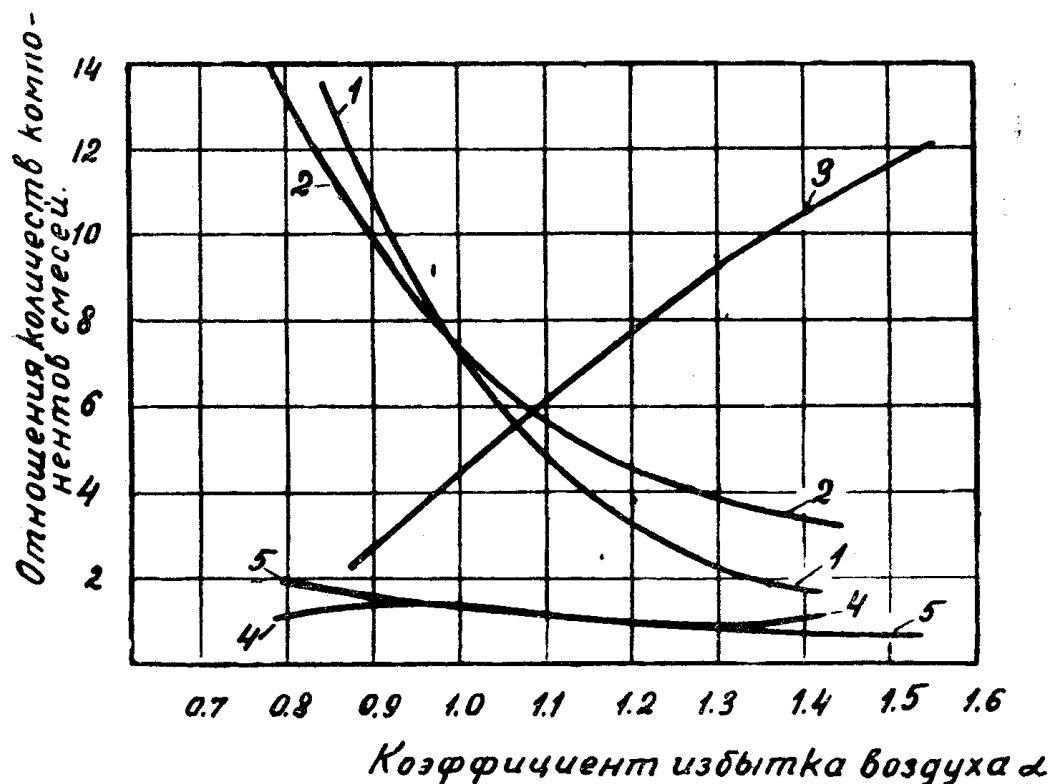


Рис. 2. Зависимость отношений количеств компонентов в смесях от коэффициента избытка воздуха.

$$\begin{aligned}
 1 - \frac{CH_4}{CO} \text{ исх.} \quad & \left| \frac{CH_4}{CO} \text{ верхн.} \right. & 2 - \frac{CH_4}{CO+H_2} \text{ исх.} \quad & \left| \frac{CH_4}{CO+H_2} \text{ верхн.} \right. \\
 3 - \frac{H_2}{CH_4} \text{ исх.} \quad & \left| \frac{H_2}{CH_4} \text{ ср.} \right. & 4 - \frac{H_2}{CH_4} \text{ исх.} \quad & \left| \frac{H_2}{CH_4} \text{ верхн.} \right. & 5 - \frac{H_2}{CO} \text{ ср.}
 \end{aligned}$$

в) отношение $\frac{H_2}{CO}$ ср. при $\alpha \gg 1$ меньше отношения $\frac{H_2}{CO}$ ср. при $\alpha < 1$, что указывает на уменьшение горючести H_2 с уменьшением α .

Анализ результатов сравнения приводит к выводам:

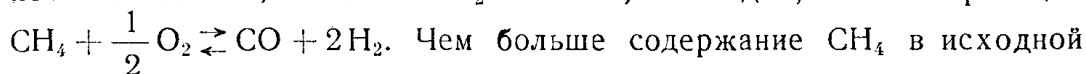
1. Горючесть CH_4 больше горючести CO и повышается при уменьшении α .

2. Горючесть CH_4 больше горючести H_2 .

3. Горючесть H_2 больше горючести CO .

Приведенные зависимости представлены графически на рис. 2.

Если судить по составам смесей, взятых из среднего отвода, горючесть H_2 больше горючести CH_4 . Кверху содержание CH_4 становится меньше, а CO и H_2 больше, очевидно, за счет реакции



Чем больше содержание CH_4 в исходной смеси, тем больше оказывается H_2 и CO в верхней части пламеразделительной трубки. Исходя из этого, можно предположить такую последовательность выгорания: $C_2H_4 - CH_4 - H_2 - CO$.

Последовательность и полноту выгорания можно определить теоретически по химическому сродству к кислороду, то есть иначе по максимальной работе реакций. Поскольку в наших условиях все опыты проводились при постоянных давлении и температуре, было использовано выражение $A_M = -\Delta Z_0$, где ΔZ_0 — изменение стандартного изобарного потенциала.

Поскольку сродство к кислороду проявляется наиболее заметно при недостатке последнего, были взяты опыты с наименьшим α .

Таблица 2

№ пп	Реакции	Значения K_p при 1200°K	Значения ΔZ_0 при 1200°K
1	$C_2H_4 + 3O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H_2O$	$2,51 \cdot 10^{14}$	-308152
2	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	$1,995 \cdot 10^{14}$	-191251
3	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	$1,93 \cdot 10^{11}$	62003
4	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$	$7,59 \cdot 10^7$	-43370
5	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$5,62 \cdot 10^7$	-42508
6	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	$3,55 \cdot 10^3$	-19495
7	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$2,55 \cdot 10^3$	-18633
8	$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	0,696	- 862

Из сравнения величин, приведенных в табл. 2 максимальных работ для реакций, термодинамически возможных при 1200°K, видно, что в наибольшей степени должны протекать реакции (1) и (2), но при недостатке кислорода, видимо, в основном идет не (2), а (3), и в результате образуются CO и H_2 . Затем по порядку убывания максимальной работы следуют реакции (4), (5), (6), (7) и (8).

Таким образом, в равновесной смеси продуктов горения отсутствует CH_4 , есть H_2 , а CO даже больше, чем в исходной смеси. По величине химического сродства к кислороду компоненты располагаются так: $C_2H_4 - CH_4 - H_2 - CO$, то есть ранее предположенное расположение подтверждается.

При сравнении величин максимальных работ для 600°K получается иное расположение. Для достижения равновесия большее значение имеет именно химическое сродство, а не скорость реакций, а химическое сродство к кислороду при 600°K у CO больше, чем у H_2 .

М. Х. Карапетьянц (4) указывает, что нельзя пользоваться полученными расчетом значениями констант равновесия для объяснения величин выходов в сложных процессах, не считаясь со скоростью, которая может обусловить больший или меньший выход тех или иных продуктов. Как известно, H_2 и CO отличаются большой скоростью сгорания, причем для H_2 скорость примерно в 3 раза больше, чем для CO . Скорость горения углеводородов меньше скорости горения H_2 и CO . Несомненно, это сказывается на результатах, а также, возможно, и недостаточная полнота смешения газа с воздухом.

Можно предположить такое течение процесса: водород в нижней части пламеразделительной трубки, при высокой температуре, горит очень быстро, горит и CO , образуются H_2O и CO_2 , некоторое количество последних образуется и за счет горения C_2H_4 . H_2 и CO , затем вновь образуются при течении реакций (3), (6), (7) и (8). В области более низких температур (в верхней части пламеразделительной трубки) скорость горения понижается (по сравнению с CO), состав межконусных газов изменяется в сторону увеличения содержания H_2 и CO и дальнейшего уменьшения содержания CH_4 , сродство которого к кислороду значительно больше.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bone and D. Townend. Flame and combustion in gases. Lnd. 1927.
2. Н. Н. Норкин и Г. Д. Спенци. Исследование структуры пламени водяного газа. Известия ТПИ, том 66, вып. 3, 1948.
3. А. М. Гурвич и Ю. Х. Шаулов. Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения. Изд-во Моск. университета, 1955.
4. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Изд-во Госхимиздат, М.—Л., 1953.