

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. БЛИНОВ

**ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ЖИДКОСТЕЙ
ПРИ ГОРЕНИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 24 XII 1952)

Данная работа была предпринята с целью установить, что происходит с составом смесей двух жидкостей в том случае, когда эти смеси выгорают со свободной поверхности. Этот вопрос, имеющий важное практическое и теоретическое значение, не получил в литературе надлежащего освещения и только бегло затрагивался в некоторых работах (1).

Описание установки. Установка, которая использовалась при выполнении работы, состояла из цилиндрической стеклянной горелки А, вертикальной трубки В и резиновой трубки С, соединяющей А и В. Резиновая трубка и часть горелки и трубки В были заполнены ртутью.

Во время опыта трубка В непрерывно и плавно поднималась так, что уровень жидкости в горелке все время находился в плоскости верхнего края последней. Перемещение уровня ртути в горелке измерялось при помощи горизонтального микроскопа. Пламя гасилось, когда сгорала нужная доля смеси. Жидкость пипеткой выбиралась из горелки, перемешивалась и анализировалась при помощи рефрактометра, предварительно проградуйрованного.

Исследовались смеси этилового спирта с пропиловым, бутиловым и изоамиловым спиртами, с бензолом, толуолом, анилином, глицерином и водой. При составлении смесей использовался 96% этиловый спирт.

Результаты опытов. Пламена в наших опытах имели коническую форму. Основание пламен располагалось на некотором расстоянии от края горелки и было шире последней. Верхний слой горящих смесей заметно отличался от остальной жидкости. Толщина этого слоя в горелке с диаметром 7,7 мм равнялась 7—9 мм, а в горелке с диаметром 30,4 мм — 4—5 мм. В слое наблюдались интенсивные круговые движения. В горящих смесях этилового спирта с глицерином, анилином и водой были видны потоки, охватывающие всю жидкость.

В табл. 1 и 2 приведены результаты ряда опытов со смесями, одним из компонент которых был этиловый спирт, а вторым — жидкости, указанные в таблицах. Через c_0 в таблицах обозначена начальная весовая концентрация второй составляющей в смеси, выраженная в процентах; через c — концентрация второго компонента в остатке; через h_0 — начальная высота слоя в мм; через a — количество сгоревшей жидкости, выраженное в процентах по отношению к начальному количеству; через d — диаметр горелки в мм. Вверху указаны порядковые номера опытов.

В опытах, результаты которых содержатся в табл. 1, сжигалось от 74 до 80% смеси, и только в опыте 5 со смесью с водой сгорело 40%, в опыте 6—20% жидкости.

В табл. 3 приведены результаты опытов, во время которых смесь, содержащая 42% изоамилового спирта, сжигалась в железной и стек-

Таблица 1

$$d = 7,7 \text{ мм}, h_0 = 50 \text{ мм}$$

| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | | 7 | |
|---------------------------------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| | c_0 | c | c_0 | c | c_0 | c | c_0 | c | c_0 | c | c_0 | c | c_0 | c |
| Пропиловый спирт | 24 | 30 | 49 | 56 | 75 | 80 | | | | | | | | |
| Норм. бутиловый спирт | 36 | 51 | 64 | 78 | 70 | 81 | | | | | | | | |
| Изоамиловый спирт | 21 | 36 | 41 | 68 | 61 | 83 | 80 | 91 | | | | | | |
| Бензол | 13 | 8 | 25 | 19 | 51 | 43 | 72 | 72 | 84 | 86 | 97 | 98 | | |
| Вода | 4 | 4 | 11 | 11 | 24 | 33 | 40 | 58 | 57* | 76 | 62* | 77 | 70* | 76 |

Таблица 2**

| | c_0 | h_0 | d | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | | 7 | |
|----------------------------|-------|-------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | | a | c | a | c | a | c | a | c | a | c | a | c | a | c |
| Глицерин | 50 | 45 | 7,7 | 20 | 59 | 36 | 69 | 55 | 87* | 56 | 87* | | | | | | |
| Анилин | 32 | 39 | 7,7 | 45 | 38 | 70 | 46 | 86 | 68 | 88 | 72 | | | | | | |
| Толуол | 20 | 52 | 7,7 | 26 | 19 | 78 | 18 | 91 | 17 | 96 | 10 | | | | | | |
| " | 48 | 53 | 7,7 | 60 | 49 | 87 | 52 | 90 | 61 | 95 | 61 | 97 | 78 | | | | |
| " | 79 | 52 | 7,7 | 23 | 84 | 40 | 87 | 53 | 89 | 59 | 91 | 78 | 98 | 89 | 100 | | |
| Вода | 29 | 53 | 7,7 | 38 | 35 | 63 | 42 | 83 | 54 | 92 | 76* | | | | | | |
| " | 26 | 61 | 30,4 | 48 | 39 | 56 | 40 | 66 | 46 | 81 | 63 | 87 | 84* | | | | |
| Изоамилов. спирт | 33 | 54 | 7,7 | 45 | 39 | 71 | 46 | 91 | 70 | 95 | 92 | 97 | 96 | | | | |
| " | 21 | 50 | 7,7 | 12 | 22 | 23 | 23 | 42 | 26 | 60 | 30 | 79 | 39 | 86 | 47 | 90 | 54 |

* Пламена этих смесей сами погасли во время опыта.

** Уровень смесей с глицерином и анилином пришлось держать ниже края горелки: на наружной поверхности полной горелки появлялись капли (горелка „плакала“).

Таблица 3

| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
|-------------------------------|------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|-----|
| | Δc | a | Δc | a | Δc | a | Δc | a |
| Стеклоянная горелка | 1,8 | 28 | 2,2 | 59 | 8,5 | 90 | 37 | 99 |
| Железная горелка | 7,6 | 35 | 14 | 65 | 28 | 86 | 46 | 93 |

лянной горелках, внутренний диаметр которых был равен 21 мм, а толщина стенок, соответственно, 2 и 1,5 мм.

В табл. 4 приведены данные опытов, при которых остаток из горелки выбирался послойно и определялся средний состав слоев. Через z в таблице обозначена координата середины слоя, концентрация в котором изменялась на c , а через v — скорость горения смеси в мм/мин.

Обсуждение результатов. Результаты опытов показали, что смеси при горении изменяют, как правило, свой состав*. Исключением явились смеси спирта с водой, содержавшие 96 и 89% спирта, и смесь спирта с бензолом, в которой последнего было 72%.

Изменение состава смесей при горении происходит, очевидно, потому, что состав пара смеси в общем случае, как известно, не одинаков с составом жидкой фазы, находящейся в равновесии с этим паром, и

* Очень интересную картину дают смеси спирта с бензолом и толуолом.

$d = 29,5 \text{ мм}$

| | v | c_0 | h_0 | a | |
|---------------------|-----|-------|-------|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Изсамиловый спирт | 1,6 | 32,5 | 117 | 42 | $z = 2,0 \ 6,6 \ 12,3 \ 18,2 \ 25,5 \ 36,3 \ 61$ $\Delta c = 14,3 \ 7,5 \ 3,8 \ 1,7 \ 0 \ 0 \ 0$ |
| Бутиловый спирт . . | 1,7 | 55 | 109 | 45 | $z = 2,0 \ 6,2 \ 9,4 \ 12,6 \ 19 \ 25,2 \ 32$ $\Delta c = 7,7 \ 2,7 \ 1,4 \ 0,9 \ 0,4 \ 0,1 \ 0$ |
| Анилин | 1,5 | 8,0 | 107 | 41 | $z = 2,0 \ 7,3 \ 13,2 \ 19,7 \ 26 \ 39 \ 5,9$ $\Delta c = 4,6 \ 3,7 \ 3,4 \ 3,4 \ 3,3 \ 3,3 \ 3,5$ |
| Вода | 1,1 | 26 | 94 | 49 | $z = 2,0 \ 5,6 \ 10,2 \ 16,5 \ 22,3 \ 31,6 \ 37$ $\Delta c = 9 \ 9 \ 9 \ 9 \ 9 \ 9 \ 9$ |
| Вода | — | 53 | 111 | 63 | $z = 2,0 \ 11 \ 19 \ 29 \ 35$ $\Delta c = 27 \ 27 \ 27 \ 27 \ 27$ |

потому, что составы жидкой и парообразной фаз совпадают только у так называемых нераздельно кипящих смесей (², ³).

Сопоставление результатов, полученных в данной работе, со сведениями о составе пара смесей жидкостей приводит к следующему очевидному выводу: смесь двух жидкостей при горении обогащается той составляющей, концентрация которой в паре меньше, чем в жидкой фазе; смесь при горении не меняется, если состав жидкой и паровой фазы одинаков.

Обратимся теперь к количественной стороне вопроса.

1. Допустим, что в горящей смеси происходит совершенное перемешивание. Если испарилось dm г смеси и весовая доля одной из составляющих в жидкой фазе равна x , а в паре — y , то можно написать, что

$$y dm = mx - (m - dm)(x - dx) = m dx + x dm, \quad \ln \frac{m}{m_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y - x}, \quad (1)$$

где m_0 — начальное количество смеси, а x_0 — начальная весовая доля рассматриваемой составляющей в смеси.

Движение, охватывающее всю жидкость, наблюдалось, как отмечалось, при горении смесей этилового спирта с водой, глицерином и анилином, т. е. смесей, плотности компонент которых заметно отличались друг от друга. Это движение появлялось, по видимому, потому, что плотность верхнего слоя, который обеднялся спиртом, оказывалась больше плотности нижележащих слоев и жидкость сверху опускалась вниз.

Табл. 4 показывает, что наиболее полное перемешивание имело место в смесях этилового спирта с водой. В согласии с этим оказалось, что данные, приведенные в табл. 2 и относящиеся к смеси, содержащей 26% воды, удовлетворительно описываются формулой (1). Результаты же опытов со смесями этилового спирта с глицерином и анилином заметно отличаются от тех, которые следуют из (1), указывая на то, что перемешивание в этих смесях нельзя считать совершенным.

2. Предположим теперь, что концентрация горящей смеси отлична от начальной только в верхнем слое, толщина которого равна z_0 . Обозначив через z расстояние от поверхности жидкости, через h — высоту слоя и через ρ — плотность, можно написать, что

$$h \bar{\rho x} = \int_0^{z_0} \rho x dz + \int_{z_0}^h \rho_0 x_0 dz = (h - z_0) \rho_0 x_0 + \int_0^{z_0} \rho x dz. \quad (2)$$

Для установившегося состояния получим

$$\bar{\rho x} = \rho_0 x_0 + \frac{b}{h}, \quad b = \int_0^{z_0} \rho x dz - \rho_0 x_0 z_0 = \text{const.} \quad (3)$$

Если плотность смеси не зависит от концентрации, то

$$\bar{x} = x_0 + \frac{k}{h}, \quad k = \frac{b}{\rho}. \quad (4)$$

При стационарном режиме $y dm = d(hs\bar{\rho x}) = \rho_0 x_0 s dh$, где s — площадь поперечного сечения слоя. Так как $dm = \rho_0 s dh$, то $y = x_0$, т. е. состав пара будет одинаков с начальным составом смеси, а значение x на свободной поверхности жидкости будет равно весовой доле данного компонента в смеси, находящейся в равновесии с паром, в котором $y = x_0$.

Из табл. 4 видно, что распределение концентрации, при котором $x \neq x_0$ только при $z < z_0$, имело место в смесях этилового спирта с бутиловым и изоамиловым спиртами, т. е. в смесях, составные части которых имели практически одинаковую плотность. Оказалось, что формула (4) удовлетворительно описывает данные опытов, относящиеся к упомянутым смесям и к смесям, содержащим толуол.

Если положить, что в рассматриваемом слое $x = x_0 = \text{const}$ и вычислить z_0 , то получим значение последнего, лежащее в пределах от 4 до 8 мм для узкой стеклянной горелки, несколько меньшее для широкой и в 3—5 раз большее для железной горелки.

3. Если в жидкости нет конвективных течений и распределение концентрации определяется диффузией, то для установившегося состояния

$$(c - c_0) = (c_n - c_0) \exp\left(-\frac{vz}{D}\right),$$

где c_n — концентрация на поверхности смеси, а D — коэффициент диффузии. Толщина слоя, в котором c отличается от c_0 , будет в данном случае очень мала (около 0,1 мм), и смесь при горении свой состав практически менять не будет.

Результаты работы позволяют заключить, что во всех случаях, практически интересных, в горящей смеси будут иметь место конвективные движения. Интенсивность этих движений и область, ими охватываемая, зависят от состава смеси и условий, в которых протекает горение. От этих условий и состава смеси существенным образом будет зависеть и изменение концентрации горячей смеси.

Поступило
25 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Н. Худяков, Изв. АН СССР, ОТН, 10—11 (1945); 4 (1948); 4 (1946).
² Д. П. Коновалов, Об упругости пара растворов, Л., 1928. ³ А. И. Бродский, Физическая химия, 2, 1948.