

ЛИТЕРАТУРА

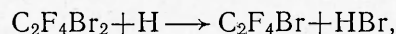
1. G. A. Ball. Sci. Appl. Phys., July, 1951.
2. Нестационарное распространение пламени. М., «Мир», 1968.
3. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
4. Численные методы исследования течений вязкости жидкости. М., «Мир», 1972.
5. Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М., «Наука», 1969.

**О ВОЗМОЖНЫХ АКТАХ РАЗВЕТВЛЕНИЯ ЦЕПИ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗОНЕ ФРОНТА
УГЛЕВОДОРОДНОГО ПЛАМЕНИ**

В. В. Дубинин, Г. И. Ксандопуло

(Алма-Ата)

В работе [1], посвященной изучению структуры фронта пламени пропана, сделан расчет профиля концентрации атомарного водорода в низкотемпературной части пламени. В частности, для пламени, ингибированного тетрафтордибромэтаном, расчет проводился по экспериментально полученному профилю концентрации $C_2F_4Br_2$. Предполагалось, что единственной реакцией расщедования этого вещества в низкотемпературной части фронта пламени является реакция



константа скорости которой измерена в [2]. Профиль концентрации H-атомов, вычисленный таким образом, представлен на рис. 1. Видно, что на профиле имеется более пологий участок. Возможному объяснению наличия этого участка посвящена настоящая статья.

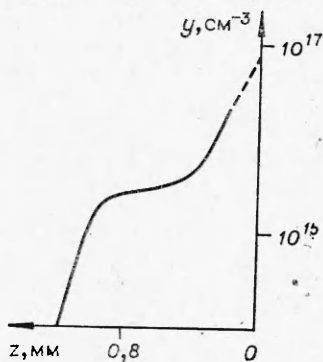


Рис. 1. Профиль концентрации атомарного водорода в пламени пропана [1].

Если в одномерном потоке, движущемся со скоростью v вдоль оси Oz , в точке $z=z_1$ находится источник, производящий с мощностью q некоторые частицы, которые затем вступают в химическую реакцию и гибнут в ней со скоростью, пропорциональной концентрации этих частиц (коэффициент пропорциональности обозначим через φ), то концентрация частиц y описывается уравнением

$$D \cdot d^2y/dz^2 - v \cdot dy/dz - \varphi y + q = 0.$$

Здесь D — коэффициент диффузии.

При $z \neq z_1$, $q=0$, и решением уравнения (1) будет

$$y = C_1 e^{k_1(z-z_1)} + C_2 e^{k_2(z-z_1)}, \quad (2)$$

где

$$k_1 = v + \sqrt{v^2 + 4D\varphi}/2D; \quad k_2 = v - \sqrt{v^2 + 4D\varphi}/2D. \quad (3)$$

Из граничных условий $y|_{z=\pm\infty} = 0$ и непрерывности функции $y(z)$ при $z=z_1$ следует

$$y = \begin{cases} C e^{k_1(z-z_1)}, & z \leq z_1, \\ C e^{k_2(z-z_1)}, & z \geq z_1. \end{cases} \quad (4)$$

Если имеется источник конечных размеров ($z_1 \leq z \leq z_2$), мощность которого в каждой точке равна q , его можно рассматривать как сум-

му точечных источников, а концентрацию частиц как сумму концентраций, создаваемых каждым из этих точечных источников. Такое рассмотрение возможно вследствие линейности уравнения (1). Тогда решением уравнения (1) для $z_1 \leq z \leq z_2$ будет

$$y = C \int_{z_1}^z e^{k_2(z-\zeta)} d\zeta + C \int_z^{z_2} e^{k_1(z-\zeta)} d\zeta = C \left[\frac{1 - e^{k_1(z-z_2)}}{k_1} - \frac{1 - e^{k_2(z-z_1)}}{k_2} \right]. \quad (5)$$

При $z \leq z_1$ и $z \geq z_2$ решение будет аналогично (4), но с различными постоянными интегрирования, определить которые можно из условия непрерывности функции $y(z)$ при $z = z_1$ и $z = z_2$

$$y = \frac{1 - e^{k_1(z_1-z_2)}}{k_1} C e^{k_1(z-z_1)}, \quad z \leq z_1, \quad (6)$$

$$y = \frac{1 - e^{k_2(z_2-z_1)}}{k_2} C e^{k_2(z-z_2)}, \quad z \geq z_2. \quad (7)$$

В случае если $z_2 < 0$ и при $z > 0$ имеется еще один источник частиц такой, что при $z = 0$ им создается концентрация y_0 , то концентрация частиц, обязанных своим происхождением второму источнику, зависит от z следующим образом:

$$y = y_0 e^{k_1 z}, \quad z \leq 0. \quad (8)$$

Поле концентраций, создаваемое этими двумя источниками, будет, очевидно, равно в каждой из областей сумме (8) и (5), (6) или (7) соответственно.

Были приняты значения $D = 1 \text{ см}^2/\text{с}$, $v = 40 \text{ см/с}$, $\varphi = 5,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, типичные для пламен, изученных в [1]. Величины y_0/C , z_1 и z_2 выбраны произвольно. Как видно из рис. 2, профиль концентрации частиц, полученный на основе рассмотренной модели, весьма сходен с изображенным на рис. 1.

Важнейшим недостатком модели является предположение о постоянстве D , v , φ и q , тогда как в действительности все эти величины есть функции температуры, которая в реальном углеводородном пламени меняется весьма значительно. Однако для качественного описания характера зависимости концентрации от координаты модель вполне пригодна.

Хотя рассмотренная модель груба, и результаты, полученные на ее основе, не претендуют на количественное согласие с экспериментом, качественное сходство кривых на рис. 1 и 2 позволяет заключить, что в низкотемпературной зоне пропанового пламени, возможно, имеется источник атомов H.

Атомы водорода, имеющиеся в значительных количествах в горячей зоне пламени [3—5], диффундируют в низкотемпературную зону и инициируют цепную реакцию, схему которой можно представить следующим образом [6, 7] (R , R' обозначают углеводородные радикалы):

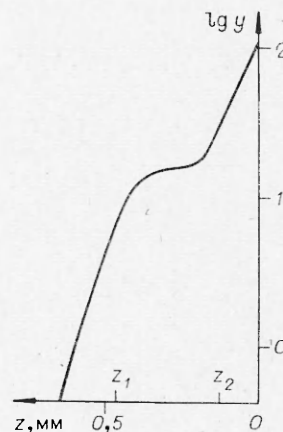
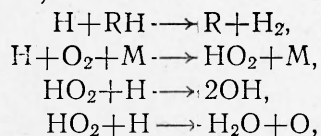
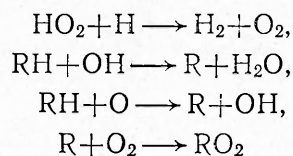
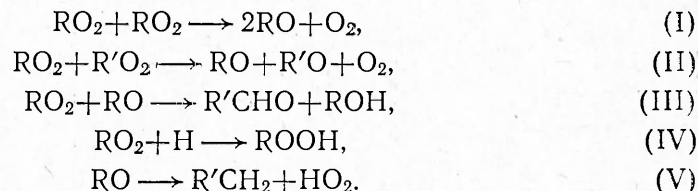


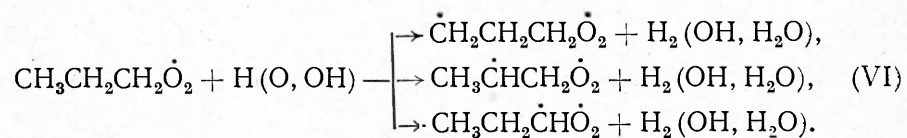
Рис. 2. Профиль концентрации частиц (в условных единицах), рассчитанный по уравнениям (5)—(8).



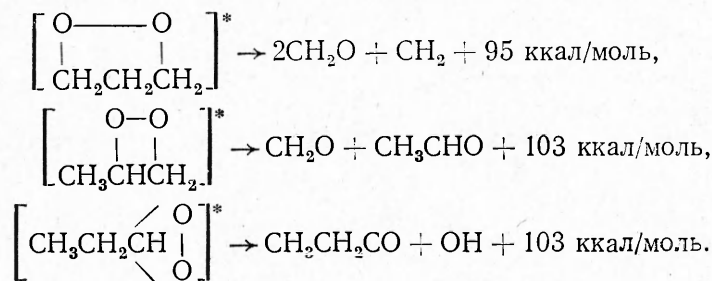
(М обозначает третью частицу). Наличие в предпламенной зоне фронта пламени перекисных радикалов и HO_2 доказано экспериментально [8]. Дальнейшее превращение перекисных радикалов может протекать по большому числу каналов:



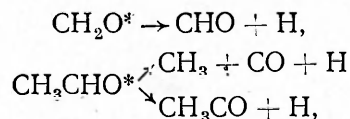
Наряду с протеканием этих реакций возможны также реакции с образованием перекисных бирадикалов и их изомеризация. Для пропана:



В отличие от предложенной Семеновым [9] реакции изомеризации перекисного монорадикала, требующей энергию активации 20 ккал/моль, изомеризация перекисного бирадикала представляется возможной без активационного барьера. Запас энергии в предполагаемых активированных комплексах, образующихся в результате реакций изомеризации, сравним с энергией разрыва $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}-\text{H}$ -связей, так как величина теплового эффекта в реакциях (VI) составляет 20—30 ккал/моль, и энергия изомеризации (замыкания свободных связей) равна энергии $\text{C}-\text{O}$ -связи, т. е. 90 ккал/моль [10]. Поэтому время жизни таких комплексов не превысит времени одного колебания. Пути распада этих комплексов представляются следующими:



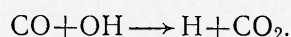
В случае, если большая часть энергии распада комплекса сосредоточивается на одном из продуктов реакции, возможно энергетическое разветвление цепи:



для которого достаточна энергия 80—90 ккал/моль.

Оценка энергетики процесса, протекающего по приведенной схеме, показывает, что он может проходить при комнатной и даже более низкой температуре исходной газовой смеси. При этом температура газовой смеси не должна сильно возрастать, так как концентрация перекисных пропильных бирадикалов не может быть больше концентрации монорадикала пропила. Число актов разветвления вдоль потока во фронте пламени может нарастать, так как с ростом концентрации атомов Н, О и радикалов ОН отношение скоростей реакций (VI) к сумме скоростей реакций (I)—(III) будет возрастать.

Таким образом, ситуация во фронте углеводородного пламени представляется следующей. Атомы водорода, диффундирующие в свежую смесь, зарождают и продолжают цепь. В реакционной смеси образуются промежуточные продукты, распад которых обеспечивает разветвление цепи в низкотемпературной зоне, что экспериментально обнаруживается как наличие источника атомов Н. По мере продвижения газовой смеси в горячей зоне происходит обогащение газа СО и Н₂, а также радикалами RO₂. В горячей зоне концентрация атомов водорода достигает максимума вследствие горения Н₂ и по реакции



*Поступила в редакцию
27/IX 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. Докл. АН СССР, 1974, **216**, 1098.
2. Г. И. Ксандопуло, З. А. Мансуров и др. Сб. работ по химии. Алма-Ата, Изд-во КазГУ, 1973.
3. E. Butewicz, C. G. James, T. M. Sugden. Proc. Roy. Soc., 1956, A 235, 8.
4. C. P. Fenimore, C. W. Jones. J. Phys. Chem., 1958, **62**, 693.
5. Ю. М. Гершензон, В. В. Дубинин и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 464.
6. Г. И. Ксандопуло. Докт. дис. КазГУ, Алма-Ата, 1974.
7. Г. И. Ксандопуло. ЖВХО им. Менделеева, 1976, **XXI**, 4, 396.
8. Г. И. Ксандопуло, А. А. Сагиндыков и др. ФГВ, 1975, **11**, 6, 838.
9. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
10. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Изд-во АН СССР, 1962.

ТУРБУЛЕНТНЫЕ СКОРОСТИ ВЫГОРАНИЯ ПРОПАНО-ВОЗДУШНЫХ ПЛАМЕН, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ В БОМБЕ С МЕШАЛКАМИ

В. П. Карпов, Е. С. Северин

(Москва)

Известно, что для технических целей важно знать как скорость распространения «передней границы» турбулентного пламени, по которой можно установить время охвата пламенем объема горючей смеси, так и турбулентную скорость выгорания, которой определяется выделение тепла и полнота выгорания в охваченном пламенем объеме [1]. Однако до сих пор отсутствуют экспериментальные работы, посвященные непосредственно нахождению турбулентной скорости выгорания газовых смесей.