

ми пиротехническими замедлителями [7], а также с зарядами больших размеров реагирующую систему составляют обычно из двух или нескольких отдельно запрессованных образцов, находящихся в контакте друг с другом. При распространении фронта горения по такой системе образующаяся в месте контакта отдельных образцов воздушная прослойка приводит к появлению переходных режимов горения, что особенно ощутимо, если размеры системы малы. В связи с этим было проведено изучение процессов зажигания термитных систем горящим воспламенителем из того же термитного состава при отсутствии (совместное прессование) и наличии (раздельное прессование) воздушной прослойки различной толщины. (Имеется в виду толщина воздушной прослойки между запрессованными образцами воспламенителя и поджигаемой системы до начала опыта.)

Результаты исследования представлены на рис. 4, 5. В качестве воспламенителя в опытах использовался тот же состав, что и в поджигаемой системе, но стационарная скорость горения в последней при раздельном прессовании устанавливалась после некоторого переходного периода. Представляет интерес тот факт, что с увеличением толщины воздушной прослойки (рис. 5) происходит смена режимов зажигания (от «сжигания» к индукционному режиму). Если прослойка достаточно велика, то возможно затухание горения.

ОИХФ АН СССР

Поступила в редакцию  
17/II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Струнина, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
2. В. М. Михеев, С. М. Борин. ФГВ, 1973, 9, 2.
3. В. М. Михеев, Ю. В. Левашов. ФГВ, 1973, 9, 4.
4. Ю. С. Рязанцев. Докт. дис., М., ИПМ АН СССР, 1974.
5. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1.
6. А. Г. Мержанов. Теория безгазового горения. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1973; *Archiwum procesow spalania*, 1974, 5, 1, 2—39.
7. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. М., «Мир», 1970.
8. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4, 892.
9. В. С. Волькенштейн. Скоростные методы определения теплофизических характеристик материалов. Л., «Энергия», 1971.
10. К. Е. Уилкс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов, нитридов. М., «Металлургия», 1965.
11. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1973.
12. В. П. Стовбул, В. В. Барзыкин. Теория и технология металлотермических процессов. Под ред. Г. В. Самсонова, Новосибирск, «Наука», 1974, с. 31—37.

УДК 541.124

### КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ АЦЕТИЛЕНО-КИСЛОРОДНОГО ПЛАМЕНИ

*В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. С. Посвянский*

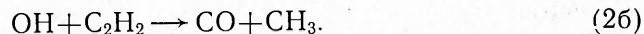
Известно лишь ограниченное число решений кинетических уравнений для условий нормального распространения пламени. В работе [1] приводится упрощенное решение системы уравнений баланса вещества с диффузионным членом и ступенчатым подъемом температуры (в зоне прогрева до некоторой точки температура равна начальной, затем становится равной конечной температуре горения). Решение получено на примере метано-кислородного пламени. В настоящей работе тем же

методом решается задача для ацетилено-кислородного пламени.

Для окисления ацетилена в ряде работ, например [2—5], предложены кинетические механизмы и определены константы скоростей некоторых элементарных реакций. По мнению большинства авторов главными реакциями расходования ацетилена при горении бедных смесей являются процессы.



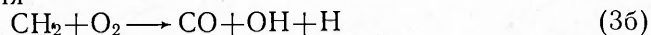
и



Кроме того, несомненно, имеют место и другие реакции расходования ацетилена, в частности, реакции атомов Н с  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Можно предположить, что кинетика дальнейших превращений окиси углерода  $\text{CO}$ , метила  $\text{CH}_3$  и метилена  $\text{CH}_2$  близка к кинетике горения других углеводородов, в частности, метана. Механизм горения метана подробно исследовался в [6], в том числе на примере распространения пламени [1]. Это позволяет построить теоретическую схему реакций окисления ацетилено-кислородных смесей, базирующихся на общих представлениях о горении углеводородов и достаточно полную для того, чтобы описать выход всех основных продуктов реакции.

Проверка такой схемы в условиях распространения пламени, сопоставление ее с экспериментом — цель настоящей работы. Широкий и детальный механизм реакций, необходимый для описания горения богатых смесей ацетилена и его крекинга, здесь не рассматривается.

Механизм реакций горения ацетилена представлен в табл. 1. Он начинается реакциями расходования ацетилена (16) и (26), и далее — реакциями разветвления



и



Последняя из этих реакций обсуждалась в литературе, например, [5,7]. Как показали результаты расчетов, приведенные ниже, уже при учете одной из них обеспечивается необходимая скорость распространения пламени. Последующая часть механизма, по-видимому, достаточно общая для углеводородов и в основном соответствует использованному в [1] при расчете метанового пламени. Для возможности применения этого механизма в области относительно невысоких температур здесь полнее представлены реакции перекиси водорода, играющие заметную роль в области  $\leq 1000^\circ\text{C}$  (реакции (14 а, б), (17 а, б), (19 а), (28 а), (29 а) и (30 а) из работы [8]).

В табл. 1 указаны также аррениусовские параметры констант скоростей реакций, практически совпадающие с применявшимися в [1]. Для констант скоростей реакций (16) и (26) даны ссылки, для остальных реакций, если использовались литературные значения констант, ссылки приведены в [1, 6, 8], а константы скоростей реакций (36) и (46) подобраны в расчете.

Метод расчета кинетики реакций при распространении пламени со ступенчатым подъемом температуры предполагает, что при  $x < 0$   $T = T_0$ , при  $x \geq 0$   $T = T_r$ , где  $T_0$  и  $T_r$  — начальная температура и температура горения.

В соответствии с этим решается система уравнений баланса веществ

$$D_i(d^2n_i/dx^2) - u(dn_i/dx) + \sum W_i = 0, \quad (1)$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии;  $u$  — заданная скорость распространения пламени;  $\sum W_i$  — сумма скоростей реакций, в которых вещество  $n_i$  появляется и расходуется. Граничные условия

$$|n_i - (D_i/u)(dn_i/dx)|_{x=0} = n_{i0}, \quad (dn_i/dx)|_{x=l} = 0$$

Таблица 1

## Механизм окисления ацетилена

№	Реакция	A, молек/(см <sup>3</sup> с)	E, Дж/моль	Ссылка
16	$C_2H_2 + O \rightarrow CO + CH_2$	$3,34 \cdot 10^{-11}$	13300	[9]
26	$C_2H_2 + OH \rightarrow CO + CH_3$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	19300	[10]
36	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO + H + OH$	—	—	
46	$CH_2 + O_2 \rightarrow CA_2 + 2H$	—	—	
42	$2CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2$	$10^{-13}$	38500	
31	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$10^{-10}$	36400	
33	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	48100	
35	$CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	32500	
57	$CH_3 + O_2 \rightarrow H_2CO + OH$	$5 \cdot 10^{-11}$	41600	
54	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2 + H_2O$	$10^{-11}$	11450	
59	$CH_2 + O \rightarrow HCO + H$	$10^{-10}$	0	
46a	$H_2CO + M \rightarrow HCO + H + M$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	300 000	
46	$H_2CO + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$	$5 \cdot 10^{-13}$	133 000	
43	$H_2CO + OH \rightarrow HCO + H_2O$	$6 \cdot 10^{-10}$	6270	
44	$H_2CO + H \rightarrow HCO + H_2$	$10^{-10}$	6270	
45	$H_2CO + O \rightarrow HCO + OH$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	22 900	
48	$H_2CO + HO_2 \rightarrow HCO + H_2O_2$	$10^{-12}$	33 300	
66	$HCO + M \rightarrow H + CO + M$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	61 500	
70	$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	$10^{-10}$	31 200	
68	$HCO + OH \rightarrow CO + H_2O$	$10^{-10}$	0	
69	$HCO + H \rightarrow CO + H_2$	$10^{-10}$	20 800	
70a	$HCO + O \rightarrow CO + OH$	$10^{-12}$	0	
86a	$HCO + O \rightarrow CO_2 + H$	$2 \cdot 10^{-12}$	0	
21	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$4,8 \cdot 10^{-12}$	23 700	
24	$CO + HO_2 \rightarrow CO_2 + OH$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	95 800	
83	$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	$4,2 \cdot 10^{-12}$	162 500	
1, 2	$H_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + H$	$4 \cdot 10^{-11}$	21 600	
3, 4	$H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	66 500	
5, 6	$O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$	$4,15 \cdot 10^{-12}$	32 100	
9, 10	$2OH \rightleftharpoons H_2O + O$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	0	
11	$2H + M \rightarrow H_2 + M$	$10^{-32}$	0	
12	$2O + M \rightarrow O_2 + M$	$5 \cdot 10^{-33}$	0	
13	$OH + H + M \rightarrow H_2O + M$	$10^{-31}$	0	
19	$O + H + M \rightarrow OH + M$	$4 \cdot 10^{-32}$	0	
19a	$O + H_2 + M \rightarrow H_2O + M$	$2,1 \cdot 10^{-33}$	0	
17	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$10^{-11}$	0	
17a	$H + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2$	$10^{-11}$	0	
176	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	$10^{-11}$	0	
26	$O + HO_2 \rightarrow O_2 + OH$	$10^{-11}$	0	
27	$OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$	$10^{-11}$	0	
7	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$5 \cdot 10^{-33}$	0	
28a, 28	$H_2O_2 + M \rightleftharpoons 2OH + M$	$10^{-8}$	167 000	
8	$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	6690	
14	$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	17 500	
14a, 146	$H_2O_2 + H \rightleftharpoons H_2 + HO_2$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	17 500	
30	$H_2O_2 + O \rightarrow H_2O + O_2$	$4,65 \cdot 10^{-11}$	26 600	
30a	$H_2O_2 + O \rightarrow HO_2 + OH$	$4,65 \cdot 10^{-11}$	26 600	
29a	$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$4 \cdot 10^{-11}$	6270	

Примечание. Номера реакций соответствуют нумерации работы [6].

соответствуют предположению, что в смеси, поступающей из  $-\infty$  с параметрами  $u$  и  $n_0$ , до точки  $x=0$  не происходит реакции, а в продуктах, уходящих на  $+\infty$ , при  $x>l$   $\sum W_i=0$ .

Расчеты проводились для системы из 14 уравнений ( $i=C_2H_2, CH_3, CH_2, CH_4, H_2CO, HCO, CO, H_2, OH, H, O, H_2O, HO_2, H_2O_2$ ). Для ацетилено-кислородных смесей с большим избытком кислорода возникает дополнительная возможность упрощения: уравнения для  $O_2$  и  $CO_2$  можно не решать. Значение  $O_2$  принималось постоянным и средним между его начальным и конечным значением. Максимальная величина  $CO_2$  (его текущие значения, согласно табл. 1, не влияют на кинетику реакций) может быть найдена по разности концентраций в конце зоны реакции

$$n_{(CO_2)_{x=l}} = 2n_{(C_2H_2)_0} - (n_{(C_2H_2)} + n_{CO} + n_{CH_3} + n_{CH_2} + n_{CH_4} + n_{H_2CO} + n_{HCO})_{x=l} \cong 2n_{(C_2H_2)_0} - n_{(CO)_{x=l}}$$

По справочным данным или по приближенным оценкам были приняты следующие значения коэффициентов диффузии ( $D_0, м^2/с$ ) при нормальных условиях ( $p_0=1$  ата,  $T_0=293$  К):

$C_2H_2$	$CH_2$	$CH_3$	$CH_4$	$H_2CO$	$HCO$	$CO$	$H_2$	$OH$	$O$	$H$	$H_2O$	$HO_2$	$H_2O_2$
0,22	0,28	0,28	0,22	0,13	0,19	0,19	0,78	0,26	0,3	1,06	0,27	0,26	0,25

Эти коэффициенты для условий зоны горения пересчитывались согласно зависимости

$$D = D_0 (p_0/p_r) \cdot (T_r/p_0)^{1,75},$$

где  $p_r$  и  $T_r$  — соответственно давление и температура в зоне горения. При нормальной скорости распространения пламени  $u_0$  в зоне реакции

$$u = u_0 T_r / T_0.$$

Расчеты проводились для условий опытов [5], в которых были получены данные по анализу конечных и промежуточных продуктов плоского пламени ацетилена, наиболее подробные из имеющихся в настоящее время. В этих опытах начальная концентрация ацетилена была  $n=7,2\%$ , кислорода —  $n=89,2\%$ , остальное He и Ar;  $p_r=0,0144$  ата,  $T_r=960$  К,  $u_0=78$  см/с,  $l=40$  мм.

При решении задачи были исследованы многочисленные варианты. Характер решения видно из следующего. Если механизм реакций при данной скорости распространения  $u_0$  и длине зоны  $l$  не обеспечивает необходимой суммарной скорости реакции, то получается тривиальное нулевое решение для всех концентраций, кроме концентрации ацетилена, которая всюду равна начальной. При определенной минимальной скорости реакции получается нетривиальное решение, сдвинутое к правой границе  $x=l$ . По мере увеличения суммарной скорости реагирования зона реакции движется от правой границы к левой  $x=0$ , с одновременным уменьшением концентрации горючего вещества  $n_{(C_2H_2)_{x=0}}$ . Из-за приближенного характера задания температуры нет принципиальной возможности получения точного решения, адекватного опытному. Однако необходимо указать, что решение, качественно правильно описывающее опыт, возможно лишь при весьма ограниченной вариации суммарной скорости реакции. Чем больше  $u_0$  и чем меньше  $l$ , тем требуется все большая величина суммарной скорости реакции. Ниже для иллюстрации сказанного представлены профили концентраций ацетилена при различных значениях констант скоростей реакций, сильно влия-

ющих на суммарную скорость превращения ацетилена. На рис. 1, а варьируется константа скорости реакции  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  в пределах  $0,266 \cdot 10^{-12} - 3,54 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ . Одно из наибольших опытных значений этой константы приводится в работе [5]: при  $T = 960 \text{ К}$  ее величина составляет  $\sim 0,7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ . На рис. 1, б варьируется константа скорости процесса (3б) в пределах  $0,154 \cdot 10^{-12} - 8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ . По данным работы [11], константа скорости реакции  $\text{CH}_2 + \text{O}_2$  для триплетного метилена равна  $1,5 \cdot 10^{-12}$ , для синглетного возбужденного метилена  $< 3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$  (продукты реакции авторами не указываются). Из сопоставления опытного и расчетного профилей видно, что если не привлекать процессы (3б) и (4б), необходимо принять несколько завышенное значение константы скорости реакции  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ . Если же брать «среднюю» скорость этого процесса (значение  $k = 0,266 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$  получается при  $T = 960 \text{ К}$  для Аррениусовских параметров  $A = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ ,  $E = 23700 \text{ Дж/моль}$  [12]), то необходимо ввести в рассмотрение процессы (3б) или (4б) с довольно высокой константой скорости  $\sim 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ . Интересно отметить, что введение этих реакций в кинетику окисления метана не влияет на его скорость горения, так как образование  $\text{CH}_2$  — побочный процесс.

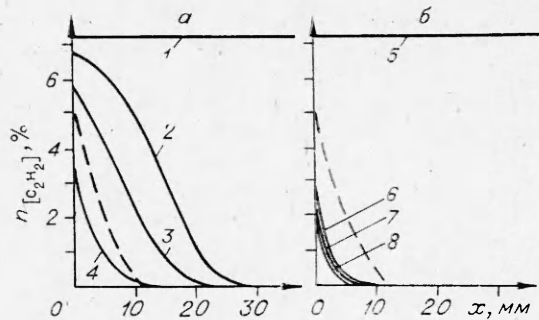


Рис. 1. Профили концентрации ацетилена.  
 а) — — — опыт [5], — — — расчет для  $k_{36} = k_{46} = 0$ ;  
 б) — — — опыт [5], — — — расчет для  $k_{21} = 2,66 \times 10^{-13} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ ,  $k_{46} = 0, k_{21} = 2,66 \times 10^{-13} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ ; 1 —  $2,66 \cdot 10^{-13}$ , 2 —  $1,34 \cdot 10^{-12}$ , 3 —  $2,66 \cdot 10^{-12}$ ; 4 —  $3,54 \times 10^{-12}$ ,  $k_{36}, \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ ; 5 —  $1,54 \cdot 10^{-13}$ , 6 —  $5,4 \cdot 10^{-13}$ , 7 —  $8 \cdot 10^{-12}$ , 8 —  $k_{35} = 0, k_{46} = 5,4 \cdot 10^{-13}$ .

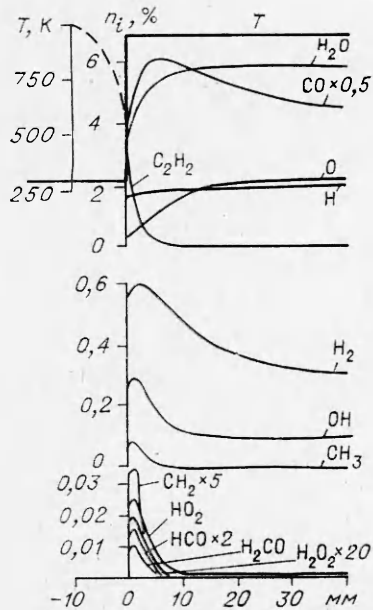


Рис. 2. Кинетические кривые ацетилено-кислородного пламени.

Пример кинетических кривых, представляющих концентрации всех продуктов по зоне реакции, приведен на рис. 2 (набор констант рис. 1, 7). Здесь указаны также принятый ход температуры и концентрация ацетилена для  $x < 0$ , построенная по уравнению (1) при  $\sum W_i = 0$  (штриховая кривая). При всех  $x$  содержание  $[\text{CH}_4] < 10^{-6}\%$ . Рассчитанные и опытные

Таблица 2

Максимальные значения концентрации, %

Вещество	Опыт [5]	Расчет		
		рис. 1, 6	рис. 1, 7	рис. 1, 8
$\text{CO}_2$	7,5	5,1	5,5	8,5
$\text{CO}$	6,5	12,1	12,1	7,8
$\text{H}_2\text{O}$	6,0	6,1	6,1	5,6
$(\text{C}_2\text{H}_2)_{x=0}$	5,0	2,8	2,5	2,4
$\text{H}$	2,27	1,54	1,95	2,88
$\text{O}$	2,0	1,83	2,06	2,55
$\text{H}_2$	0,67	0,67	0,59	0,67
$\text{OH}$	0,24	0,24	0,24	0,25

концентрации хорошо согласуются (табл. 2). Можно сделать заключение о правдоподобии выбора механизма и констант скоростей реакций.

Отметим, большую общность в механизмах окисления ацетилена и метана, позволившую осуществить единый подход к их описанию. Разумеется, работа над механизмом горения ацетилена должна быть продолжена в двух направлениях. Во-первых, необходимо иметь достаточно полную схему, включающую кинетику горения богатых смесей. Во-вторых, желательны установить наиболее важные реакции, а это может быть сделано только на основе сопоставления с достаточно обширным и разнообразным экспериментальным материалом.

Величина нормальной скорости распространения ацетиленового пламени в принципе может быть вычислена при решении системы уравнений (1) в неизотермическом виде совместно с соответствующим уравнением теплового баланса.

*Институт химической  
физики АН СССР*

*Поступила в редакцию  
3/11 1975*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. С. Посвянский. ФГВ, 1975, 11, 2.
2. W. C. Gardiner, B. F. Walker. J. Chem. Phys., 1963, 48, 5279.
3. W. G. Browne, R. P. Porter a. o. 12-th Symposium (Int.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburgh, 1969, p. 1035.
4. I. N. Bradley, R. S. Tse. Trans. Far Soc., 1965, 65, 2865.
5. K. H. Eberius, K. Hoylemann, H. G. Wagner. 14-th Symposium (International) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburgh, 1973, p. 147.
6. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. 2-й Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву, М., 1969, с. 92; Изв. АН СССР, сер. химическая, 1971, 1406, 2191; 1972, 2139.
7. J. Peeters, C. Vinckier. 15-th Symposium (International) on Combustion, Abstr., Comb. Inst., Pittsburgh, 1974, p. 185.
8. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Изв. АН СССР, сер. химическая, 1975, 7.
9. A. A. Westenberg, N. de Haas. J. Phys. Chem., 1969, 73, 1181.
10. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газозафазных реакций. М., «Наука», 1970.
11. A. H. Laufer, A. M. Bass. J. Phys. Chem., 1974, 78, 1344.
12. В. Н. Кондратьев. 7-th Symposium (International) on Combustion, Butterworth Se Publ., 1959, p. 41.

УДК 536.46+541.125

### КОНВЕКТИВНЫЙ ПРЕДЕЛ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ОГРАНИЧЕННОМ ОБЪЕМЕ

*В. С. Бабкин, А. В. Вьюн*

Гравитационная конвекция оказывает сложное влияние на горение газов [1]. Когда скорость конвекции очага пламени, инициированного в центре закрытого сосуда, превышает видимую скорость горения, происходит конвективный подъем очага к верхней стенке сосуда и его гашение. Значительная часть свежей смеси оказывается несгоревшей [2]. Это явление — неспособность пламени распространяться по всему объему под влиянием конвекции — может наблюдаться при изменении раз-