

цесса. В случае горения конденсированным одним из основных продуктов разложения твердой фазы является закись азота. Распад молекулы N_2O происходит по следующему механизму: $N_2O \rightarrow N_2 + O - 53$ ккал/моль. В связи с тем, что в условиях пламени молекула N_2O может приобрести такую энергию в определенной зоне пламени, т. е. в определенном интервале температур, можно считать реакцию распада N_2O одним из возможных источников атомов кислорода. Продолжение второй стадии реакции в условиях пламени может быть, очевидно, достаточно разнообразно. Например, $O + O + M \rightarrow O_2 + M + 117$ ккал/моль. Не исключено, что третьим участником столкновения является одна из молекул, с большой вероятностью реагирующая с O , чем O с O . Возможны и более вероятны двойные столкновения, например $O + NO_2$, $O + N_2 \rightarrow OH + N$.

Как уже отмечалось, в продуктах горения у поверхности образца существует сравнительно интенсивное излучение радикала OH , далее по высоте факела — излучение CH , CN и C_2 , превышающее величину, которую можно было ожидать при установлении термодинамического и химического равновесия. По-видимому, высокая интенсивность излучения этих радикалов может быть вызвана хемилюминесценцией (химическая реакция в пламени, в результате чего образуются радикалы, находящиеся в возбужденных электронных состояниях).

Поступила в редакцию
28/XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Спектроскопическое излучение химических газовых реакций. Изд-во АН СССР, 1944.
2. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. Изд-во АН СССР, 1958.
3. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. М., ИЛ, 1959.
4. В. М. Мальцев, П. Ф. Похил, Л. Н. Гальперин. ЖФХ, 1960, 34, 1132.
5. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, Г. В. Лукашья. Докл. АН СССР, 1960, 135, 913.
6. П. Ф. Похил. Физика взрыва. № 2. Изд-во АН СССР, 1953.
7. Л. Н. Гальперин, В. М. Мальцев, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1959, 127, 131.
8. А. А. Зенин. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1962.
9. J. Robertson. Chem. Soc., 1907, 91, 761.
10. Л. Д. Ромоданова. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1955.
11. J. Gopjon. Mem. art. f. 1929, 8, 837.
12. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. «Наука», 1966.
13. Г. В. Манелис и др. ФГВ, 1968, 4, 3.
14. Rosser. Comb. and Flame, 1968, 12, 5.

УДК 536.46

О СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ

Б. В. Новожилов, В. С. Посвянский
(Москва)

В работе В. Г. Воронкова и Н. Н. Семенова [1] исследовалось стационарное распространение фронта реакции окисления сероуглерода. В опытах использовались бедные сероуглеродом (0,03% CS_2) смеси, поэтому разогрев был незначительным, и пламя распространялось не

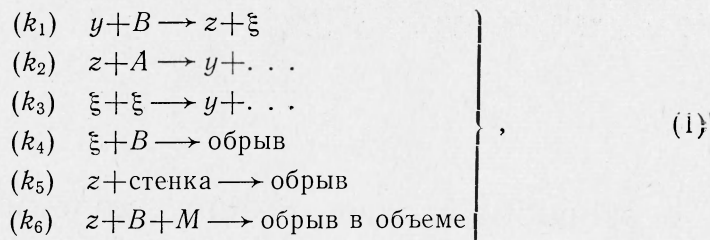
за счет возрастания температуры в зоне реакции, а только вследствие диффузии активных центров в свежую смесь. Такие холодные пламена могут существовать, если цепная химическая реакция сопровождается положительным взаимодействием цепей [1, 2]. В этом случае квадратичное взаимодействие продифундировавших в исходную смесь промежуточных продуктов приводит к развитию в ней цепной реакции, даже если смесь находится вне полуострова самовоспламенения. В опытах [1] было установлено наличие двух (по давлению) пределов режима распространения пламени. На плоскости температура — давление область существования холодных пламен имеет вид полуострова, охватывающего полуостров самовоспламенения.

Теоретическое рассмотрение задачи о распространении холодного пламени [1] дало нулевую скорость на пределах, что противоречит опыту. Это несоответствие возникло из-за приближений, которые авторы приняли при интегрировании системы дифференциальных уравнений, описывающих режим горения.

В [3] также теоретически исследовалось распространение холодного пламени, причем изучалась разветвленная цепная реакция без взаимодействия цепей. Были найдены различные режимы горения, скорость которых зависит от степени завершенности химической реакции. Существование таких режимов не противоречит идее Н. Н. Семенова [1, 2] о том, что для распространения пламени вне полуострова воспламенения необходимо положительное взаимодействие цепей, поскольку обнаруженные в [3] режимы относятся к условиям, в которых смесь при наличии зарождающегося самовоспламенения.

В настоящей работе найдена скорость и пределы распространения холодного пламени для кинетической схемы принятой в [1, 2].

Постановка задачи. Рассмотрим одну из простейших кинетических схем химической реакции, которая приводит к режиму распространения холодного пламени. Так же, как и в [1], предположим, что реакция между исходными веществами A и B идет цепным путем через два активных центра y и z , причем имеется квадратичное разветвление цепей через некоторый промежуточный продукт ξ . Реакция зарождения не учитывается, так как, во-первых, интерес представляют холодные пламена в условиях вне полуострова самовоспламенения, где зарождение мало, и, во-вторых, стационарный режим распространения может быть получен лишь при отсутствии зарождения. Обозначим через k_i константы скоростей элементарных стадий реакции. Тогда схему цепной реакции с положительным взаимодействием цепей можно представить в виде:



где M — любая молекула.

При написании уравнений, описывающих диффузионное распространение холодного пламени, сделаем те же предположения, что и в [1]:

а) смесь бедна горючим — исходная концентрация $[A]_0$ во много раз меньше, чем концентрация окислителя B . Поэтому будем считать $[B] = \text{const}$;

б) концентрации активных центров y и z считаются квазистационарными;

в) реакция обрыва активного центра идет много медленнее, чем реакция продолжения цепи.

В этих предположениях уравнение диффузии для горючего A и промежуточного центра ξ запишутся следующим образом:

$$D_A \frac{d^2 [A]}{dx^2} - u \frac{d[A]}{dx} - \frac{k_2 k_3}{k} [A] [\xi]^2 = 0, \quad (2)$$

$$D_\xi \frac{d^2 [\xi]}{dx^2} - u \frac{d[\xi]}{dx} + \frac{k_2 k_3}{k} [A] [\xi]^2 - k_4 [\xi] [B] = 0.$$

Здесь D_A и D_ξ — коэффициенты диффузии горючего и промежуточного центра, а $k = k_5 + k_6 [B] [M]$. Уравнения (2) написаны в системе координат, где пламя покоится, а вещество движется в положительном направлении оси x со скоростью u , которая и представляет собой скорость пламени в неподвижной среде. В исходной смеси $x = -\infty$, $[A] = [A]_0$, $[\xi] = 0$. В продуктах горения $x = \infty$, $[A] = \text{const}$, $[\xi] = 0$.

Введем безразмерные концентрации f и φ , скорость пламени λ , координату ζ и параметры γ и β :

$$f = \frac{[A]}{[A]_0}, \quad \varphi = \frac{[\xi]}{[A]_0}, \quad \lambda = u \sqrt{\frac{k}{k_2 k_3 [A]_0^2 D_A}},$$

$$\zeta = x \sqrt{\frac{k_2 k_3 [A]_0}{D_A k}}, \quad \gamma = \frac{D_A}{D_\xi}, \quad \beta = \frac{k k_4 [B]}{k_2 k_3 [A]_0^2}. \quad (3)$$

В этих обозначениях уравнения диффузионного распространения пламени примут вид:

$$f'' - \lambda f' - f \varphi^2 = 0, \quad (4)$$

$$\gamma \varphi'' - \lambda \varphi' + f \varphi^2 - \beta \varphi = 0$$

(штрих означает дифференцирование по ζ) с граничными условиями

$$\zeta = -\infty, \quad f = 1, \quad \varphi = 0, \quad (5)$$

$$\zeta = \infty, \quad f' = 0, \quad \varphi = 0.$$

В [1] рассмотрение задачи о распространении холодного пламени было сведено к одному уравнению

$$\varphi'' - \lambda \varphi' + (1 - \varphi) \varphi^2 - \beta (1 - \varphi) \varphi = 0, \quad (6)$$

которое получается, если предположить, что обрыв активного центра происходит на молекулах горючего (при этом член $\beta \varphi$ переходит в $\beta f \varphi$), а между концентрациями горючего и промежуточного центра существует соотношение $f = 1 - \varphi$. Собственное значение λ для уравнения (6) с граничными условиями $\varphi(\infty) = \varphi(-\infty) = 0$ найдено в [4]:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - 2\beta). \quad (7)$$

Критическое значение параметра β , соответствующее пределам распространения пламени, $\beta^* = 1/2$, при этом скорость пламени обращается в нуль, что противоречит опыту.

В схеме (1) принято $[z] \gg [y]$, в связи с чем обрыв цепей происходит при гибели активного центра z . Если считать, что имеет место обратное неравенство, то в последних двух реакциях z следует заменить на y . Этому случаю соответствует возможная схема окисления сероуглерода, приведенная в [2], где под веществами A , B , y , z и ξ понимается CS_2 , O_2 , S , O и SO . Система дифференциальных уравнений с граничными условиями (5) для такой схемы реакции имеет вид:

$$f'' - \lambda f' - \varphi^2 = 0, \quad (8)$$

$$\gamma \varphi'' - \lambda \varphi' + \varphi^2 - \beta_1 \varphi = 0.$$

Во втором уравнении системы отсутствует переменная f . Можно показать, что система уравнений (8) не имеет решений, удовлетворяющих граничным условиям (5).

Скорость пламени и распределение концентраций. Система уравнений (4) допускает аналитическое решение только в одном случае, когда $\gamma=1$, а $\beta=0$. В отсутствие обрыва промежуточного продукта происходит его накопление до значения $\varphi(\infty)=1$, а исходное вещество расходуется полностью $f(\infty)=0$, тогда решение имеет вид:

$$f(\zeta) = 1 - \varphi(\zeta) = \left(1 + \exp \frac{\zeta + C}{\sqrt{2}}\right)^{-1}, \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (9)$$

Наличие произвольной постоянной C связано с группой сдвига, которой обладает система (4).

При $\beta \neq 0$ конечная концентрация промежуточного продукта $\varphi(\infty) = 0$, а максимальное значение ее меньше единицы. Из второго уравнения системы (4) с учетом граничных условий имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} f\varphi^2 d\zeta = \beta \int_{-\infty}^{\infty} \varphi d\zeta. \quad (10)$$

Так как $0 < f(\zeta) \leq 1$ и $0 \leq \varphi(\zeta) < 1$, то при больших значениях параметра β соотношение (10) не может выполняться для $\varphi(\zeta)$, не равной тождественно нулю. Поэтому существует такое критическое значение параметра β^* , когда при $\beta > \beta^*$ распространение стационарного режима невозможно. Скорость горения на пределе не обращается в нуль, поскольку из первого уравнения (4) следует

$$\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} f\varphi^2 d\zeta. \quad (11)$$

Численное интегрирование системы (4) производилось на конечном интервале $-l < \zeta < l$ методом установления, т. е. решение стационарной задачи получалось как предел при $t \rightarrow \infty$ решения нестационарной задачи:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} - \lambda \frac{\partial f}{\partial \zeta} - f\varphi^2, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= \gamma \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} + f\varphi^2 - \beta\varphi \end{aligned} \quad (12)$$

при граничных условиях

$$\begin{aligned} \zeta = -l, \quad f' &= \lambda(f-1), \quad \varphi' = \mu_1\varphi, \\ \zeta = l, \quad f' &= 0, \quad \varphi' = \mu_2\varphi, \end{aligned} \quad (13)$$

где $\mu_1 > 0$ и $\mu_2 < 0$ — корни характеристического уравнения $\gamma\mu^2 - \lambda\mu - \beta = 0$. В процессе счета было показано, что результат не зависит от выбора начальных профилей $f_0(\zeta)$ и $\varphi_0(\zeta)$.

Нестационарная задача решалась по следующей разностной схеме:

$$\begin{aligned} \frac{f_k^{n+1} - f_k^n}{\Delta t} &= \frac{f_{k+1}^{n+1} - 2f_k^{n+1} + f_{k-1}^{n+1}}{(\Delta \zeta)^2} - \frac{\lambda_n}{2\Delta \zeta} (f_{k+1}^{n+1} - f_{k-1}^{n+1}) - f_k^{n+1} (\varphi_k^n)^2, \\ \frac{\varphi_k^{n+1} - \varphi_k^n}{\Delta t} &= \gamma \frac{\varphi_{k+1}^{n+1} - 2\varphi_k^{n+1} + \varphi_{k-1}^{n+1}}{(\Delta \zeta)^2} - \frac{\lambda_n}{2\Delta \zeta} (\varphi_{k+1}^{n+1} - \varphi_{k-1}^{n+1}) + f_k^{n+1} (\varphi_k^n)^2 - \beta \varphi_k^n, \\ \lambda_n &= \Delta \zeta \sum_{k=0}^N f_k^n (\varphi_k^n)^2, \quad \frac{f_1^{n+1} - f_0^{n+1}}{\Delta \zeta} = \lambda_n \left(\frac{f_1^{n+1} + f_0^{n+1}}{2} - 1 \right), \quad f_N^{n+1} = f_{N-1}^{n+1}, \\ \frac{\varphi_1^{n+1} - \varphi_0^{n+1}}{\Delta \zeta} &= \mu_1^n \frac{\varphi_1^{n+1} + \varphi_0^{n+1}}{2}, \\ \frac{\varphi_N^{n+1} - \varphi_{N-1}^{n+1}}{\Delta \zeta} &= \mu_2^n \frac{\varphi_N^{n+1} + \varphi_{N-1}^{n+1}}{2}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\mu_1^n > 0$ и $\mu_2^n < 0$ — корни уравнения $\mu^2 - \lambda_n \mu - \beta = 0$. Полученная система решалась методом прогонки. Скорость стационарного распространения пламени

$$\lambda = \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n.$$

На рис. 1 приведены зависимости безразмерной скорости пламени от параметра, характеризующего обрыв промежуточного продукта. Кривые 1—3 соответствуют значениям γ , равным 0,5; 1,0, и 2,0. Отметим, что на пределе $\beta = \beta^*$ зависимость $\lambda(\beta)$ имеет бесконечную производную $d\lambda/d\beta = -\infty$.

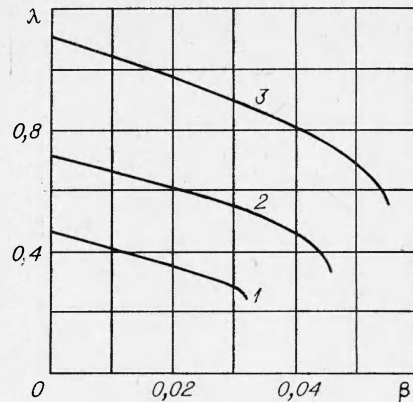


Рис. 1.

Рис. 2 иллюстрирует влияние параметра обрыва β на пространственное распределение концентраций горючего и промежуточного продукта при отношении коэффициентов диффузии $\gamma=1$; рис. 2а, б, в соответствуют значениям β , равным 0,00; 0,02 и $\beta^*=0,04611$. С увеличением параметра, характеризующего обрыв промежуточного продукта, зона реакции расширяется, а максимальное значение концентрации промежуточного продукта падает. Можно ввести эффективную ширину зоны реакции η , определив ее следующим образом. Проведем через точку перегиба P кривой $f(\xi)$ касательную, пересекающую прямые $f=0$ и $f=1$ в точках M и N , тогда разность абсцисс этих точек будет количественно характеризовать ширину зоны реакции. Из построения (рис. 2, в) ясно, что

$$\eta = -1 / \left(\frac{df}{d\xi} \right)_{\max}. \quad (15)$$

Отметим, что максимальное (по модулю) значение производной функции $f(\xi)$ находится при $\xi=0$.

На рис. 3 отложены зависимости $\eta(\beta)$. Кривые 1—3 соответствуют значениям γ , равным 0,5; 1,0 и 2,0. Ширина фронта резко увеличивается при приближении к пределу $\beta = \beta^*$, причем при срыве горения $d\eta/d\beta = \infty$.

Сравнение с экспериментом. Поскольку реальная кинетическая схема окисления сероуглерода неизвестна, количественного сравнения теории и эксперимента провести нельзя. Согласно (3), наблюдаемая скорость холодного пламени есть:

$$u = \sqrt{D_A k_4 [B]} \frac{\lambda(\beta)}{\sqrt{\beta}}. \quad (16)$$

Коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению, а значение β на верхнем и нижнем пределах одинаковы, поэтому из (16) следует, что скорости распространения пламени на пределах должны быть равны. На опыте же скорость пламени на нижнем пределе больше, чем

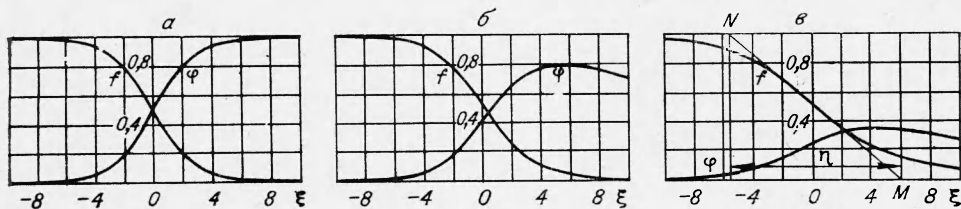


Рис. 2.

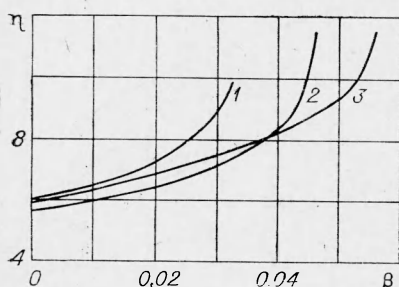


Рис. 3

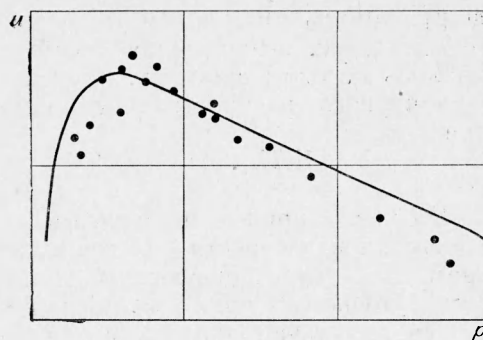


Рис. 4.

на верхнем [1]. По-видимому, кинетическая схема, заложенная в расчет, недостаточно полна.

Качественно зависимость $u(p)$ достаточно хорошо описывают экспериментальные данные. Если обозначить скорость на пределе через u^* , то получим

$$u = u^* \frac{\lambda(\beta)}{\lambda(\beta^*)} \sqrt{\frac{\beta^*}{\beta}}, \quad (17)$$

причем зависимость параметра β от давления, согласно (3), имеет вид:

$$\beta = \frac{\beta^*}{1 + p_2/p_1} \left(\frac{p_2}{p} + \frac{p}{p_1} \right), \quad (18)$$

где p_1 и p_2 — значения давлений, соответствующих нижнему и верхнему пределам. На рис. 4 изображены теоретическая зависимость $u(p)$, построенная по формулам (17)—(18), и экспериментальные точки для холодного пламени в смеси с составом 0,03% $\text{CS}_2 + 10\% \text{O}_2 + 90\% \text{N}_2$ при температуре 97°С. При построении кривой было принято $u^* = 1$ см/с, $p_1 = 10$ мм рт. ст., $p_2 = 300$ мм рт. ст.

Авторы благодарны академику Н. Н. Семенову за постановку задачи и плодотворное обсуждение и академику В. Н. Кондратьеву за дискуссию и ряд советов.

Поступила в редакцию
26/VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Воронков, Н. Н. Семенов. ЖФХ, 1939, XIII, 12, 1695.
2. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
3. С. Franze, W. Jost, K. I. Leseman. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, 1955, 3, 1.
4. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 1938, XIX, 9, 693.

УДК 541.124+662.58

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК МЕТАЛЛОВ И ИХ БОРИДОВ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ

Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил
(Москва)

Известно, что многие металлы, добавленные к составам в небольших количествах, увеличивают скорость горения последних [1—5]. Для выяснения действия молибдена, циркония, титана, вольфрама, же-