

марной толщины эбонитовых прокладок δ_0 к суммарной толщине латунных шайб δ_{Σ} ; $m_2 = \frac{\sum \delta_{\Sigma,0}}{\sum \delta_{\Sigma,л}}$ — то же отношение для значений, снятых с осциллограммы. В нашем случае $m_1 = 5,1$, $m_2 = 4,87$, а $k = 1,048$, т. е. ошибка измерения не превышала 5%, что для наружной кромки огневого отверстия шириной 14 мм составляет 0,7 мм. Результаты измерений приведены на рис. 2, 2. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что результаты измерений положения нижней поджигающей кромки пламени обоими методами примерно совпадают. Применение методов трассирующих частиц и измерение степени ионизации позволило определить динамику положения нижней поджигающей кромки пламени в зависимости от состава газовой смеси.

Проведенные исследования дают возможность сделать следующие выводы.

1. Экспериментально подтверждена зависимость ширины нижней поджигающей кромки пламени от коэффициента избытка первичного воздуха.

2. Во всех случаях ширина нижней кромки пламени больше ширины огневого отверстия в свету.

3. Смещение нижней поджигающей кромки пламени к оси газовой струи при увеличении содержания первичного воздуха в смеси является причиной большей склонности пламени к отрыву.

Поступила в редакцию
25/IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Михельсон. Собрание соч., т. 1. «Новый агроном», 1930.
2. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
3. А. М. Левин. Докт. дисс. Саратов, 1968.
4. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. М., Изд-во МГУ, 1957.
5. К. Воль, Н. Капп, К. Гаслей. В сб. «Вопросы горения», № 1. М., ИЛ., 1953.
6. А. М. Левин. В сб. «Использование газа в народном хозяйстве», вып. III. Саратов, «Коммунист», 1965.
7. А. М. Левин. В сб. «Теория и практика сжигания газа». Л., «Недра», 1972.
8. А. И. Михайлов и др. Труды МАИ, вып. 106. М., Оборонгиз, 1959.

УДК 541.128+622.612

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗОНА ФРОНТА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН. II. ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА ВБЛИЗИ ФРОНТА ПЛАМЕНИ В ПРИСУТСТВИИ $C_2F_4Br_2$

Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог
(Алма-Ата)

В работе [1] было показано, что в пропан-воздушном пламени пропан вступает в реакцию практически при комнатной температуре, а вблизи зоны свечения почти весь израсходован. Свыше половины прореагировавшего пропана конвертируется в CO_2 и CO уже на самых ранних стадиях горения, т. е. также при температурах, незначительно превышающих комнатную. Предполагалось [1], что это объясняется

накоплением значительных количеств радикалов в предпламенной зоне. Представляет интерес изучение механизма превращения пропана за время $\sim 10^{-3}$ с при столь низких температурах.

Одним из главных направлений зарождения радикалов может быть реакция углеводородов с атомами водорода, диффундирующими в холодную горячую смесь из горячей зоны пламени



Наряду с этим процессом, требующим энергии активации около 6 ккал/моль, атомы водорода могут реагировать с кислородом



Однако в низкотемпературной части фронта пламени представляются более вероятными реакции



Энергия активации реакции (5) для пропана составляет менее 4 ккал/моль. Реакция (4) может протекать и в других направлениях:



Учитывая также реакцию



и пренебрегая прочими каналами убыли HO_2 , O и OH ввиду их значительно меньшей скорости, в квазистационарном приближении находим

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = k_3[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] - (k_4 + k_6 + k_7)[\text{H}][\text{HO}_2] = 0,$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{O}_2] + k_6[\text{H}][\text{HO}_2] - k_8[\text{RH}][\text{O}] = 0,$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{O}_2] + 2k_4[\text{H}][\text{HO}_2] + k_8[\text{RH}][\text{O}] - k_5[\text{RH}][\text{OH}] = 0.$$

Отсюда

$$[\text{HO}_2] = \frac{k_3}{k_4 + k_6 + k_7} [\text{O}_2][\text{M}],$$

$$[\text{O}] = \frac{[\text{H}][\text{O}_2]}{k_8[\text{RH}]} \cdot \left(k_2 + \frac{k_3 k_6}{k_4 + k_6 + k_7} [\text{M}] \right),$$

$$[\text{OH}] = \frac{[\text{H}][\text{O}_2]}{k_5[\text{RH}]} \cdot \left(2k_2 + k_3[\text{M}] \frac{2k_4 + k_6}{k_4 + k_6 + k_7} \right).$$

Отношение скоростей убыли углеводорода по реакциям (1) и (5) составляет

$$\frac{W_1}{W_5} = \frac{k_1[\text{H}][\text{RH}]}{k_6[\text{OH}][\text{RH}]} = \frac{k_1[\text{RH}]}{[\text{O}_2] \cdot \left(2k_2 + k_3[\text{M}] \frac{2k_4 + k_6}{k_4 + k_6 + k_7} \right)}.$$

Для расчета использованы следующие значения констант скоростей [2]:

$$k_1 = 10^{13.01} \exp \left[-\frac{6220}{RT} \right],$$

$$k_3 = 10^{14.19} \exp \left[-\frac{16730}{RT} \right],$$

$$k_3 = 10^{14.71}.$$

Согласно [3], $k_4:k_6:k_7=1:12:10$. Из данных работы [1] следует

$$[C_3H_8]_{нач} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3; [O_2]_{нач} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3 \\ \text{и } [M]_{нач} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3.$$

Подставляя значения k_1 , k_2 и k_3 для $T=302^\circ \text{K}$, находим

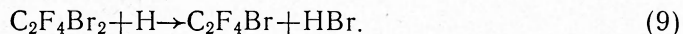
$$\frac{W_1}{W_5} = 0,0074.$$

Вклад реакции разветвления (2) будет возрастать по мере приближения горючей смеси к горячей зоне пламени. Диффузией в холодную смесь OH , O и других радикалов из горячей зоны пламени пренебрегаем в сравнении с диффузией атомов H , поскольку последние обладают большими скоростями и меньшей реакционной способностью. Однако, как показано выше, концентрация OH на холодной границе фронта определяется концентрацией H . Следовательно, хотя углеводороды в основном расходуются в реакции с OH , но первопричиной зарождения цепей в предпламенной зоне является диффузия атомов водорода из высокотемпературной области пламени.

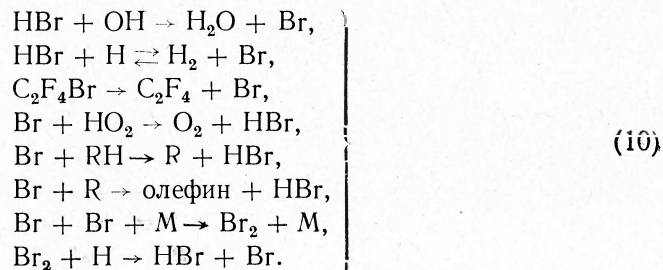
Измерение концентрации атомов водорода и других радикалов в холодной зоне, отдаленной на 1—2 мм от светящейся границы фронта пламени, прямыми методами представляется трудной задачей. Имеются лишь данные по суммарной концентрации атомов водорода в зоне пламени, где показано, что ее величина в водородном и бедном углеводородном пламенах достигает 5—10% [4—7].

Представление о роли диффузии атомов водорода можно составить, наблюдая за характером изменения профилей составов и скоростей реакций при введении в свежую смесь добавки, избирательно реагирующей с атомарным водородом. Такая добавка по характеру действия является ингибитором. В качестве селективного ингибитора избран тетрафтордибромэтан⁻ (ТФ-пламя II). (В дальнейшем неингибированное пламя будем называть пламя I.)

В работе [8] показано, что ТФ преимущественно реагирует с атомарным водородом



Энергия активации этой реакции составляет 5 ккал/моль [9]. Термический распад ТФ [10], а также, по-видимому, реакции ТФ с атомами Br и кислородсодержащими радикалами требуют значительно больших энергий активации [11] и протекают с меньшей скоростью, чем реакция (9), которая имеет следующие возможные продолжения во фронте [12]:



Учитывая также реакции (3), (4) образования радикалов HO_2 и O в предпламенной зоне, можно ожидать, что ТФ окажет влияние на ход окисления пропана в предпламенной области по реакциям (9), (10).

Экспериментальная часть

Пламя пропан-воздушной смеси (4,5% пропана) создавалось на конической стеклянной горелке с внутренним диаметром отверстия 9 мм. В используемом пропане содержалось 2,1% пропилена и следы ($<0,05\%$) этилена с ацетиленом. Предварительно перегнанный ингибитор ТФ (марки ч.) вводился в горючую смесь в виде паров из термостатированной (20°C) ячейки. Количество его в горючей смеси составляло 1,2% по объему (скорость горения пропан-воздушной смеси с этой добавкой уменьшается на $\sim 40\%$).

Методика отбора проб, их анализ, измерение температурных профилей и расчеты потоков обсуждены ранее [1]. Концентрации в пробах CO и CH_2O дополнительно определялись по масс-спектрам высокого разрешения [1]. Профили суммарных скоростей реакций K_i каждого из компонентов пламенных газов получены численным дифференцированием профилей потоков.

$$K_i = \frac{\rho_0 v_0}{M_i A} \cdot \frac{dG_i}{dz},$$

где ρ_0 и v_0 — плотность и массовая скорость свежей горючей смеси; M_i — молекулярный вес i -го вещества; G_i — массовая доля потока i -го вещества; A — отношение площадей трубок тока; z — расстояние по нормали от внутренней границы светящейся зоны. В данной статье не приводятся результаты по H_2 , H_2O , Br_2 и HBr ввиду трудностей, связанных с их анализом и плохой воспроизводимостью измерений. Профили относительных концентраций продуктов превращений ТФ приведены в [13]. Бромсодержащие углеводороды не обнаружены.

Результаты экспериментов

На рис. 1 представлены профили температуры для неингибированного и ингибированного ТФ пламен. Введение ингибитора изменяет первоначальный ход температурного профиля пламени. Заметное изменение температуры в пламени II начинается с точки ($-2,2$ мм), а в пламени I — с ($-2,4$ мм). В точке ($-1,2$ мм) для пламени I температура поднимается на 13° , для пламени II — на 23°K . Температура на внутренней границе светящейся зоны (0 мм) под действием ингибитора заметно снижается: на 275° для пламени II.

Проверка правильности анализов проб и расчетов диффузионных поправок, как и в [1], проводилась по закону сохранения элемента.

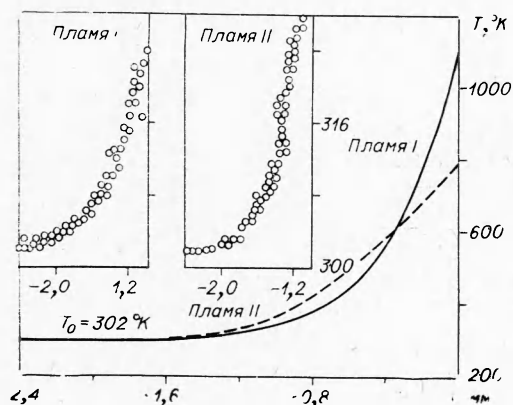


Рис. 1.

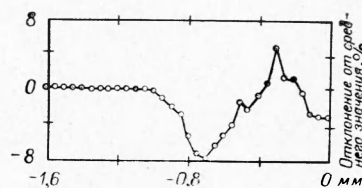


Рис. 2.

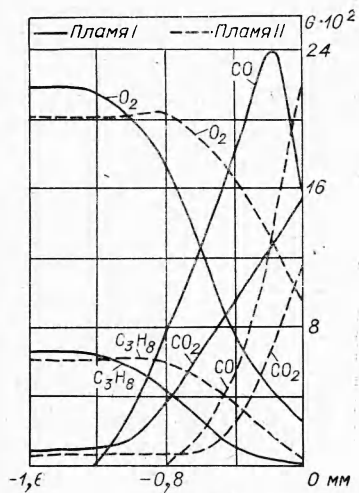


Рис. 3.

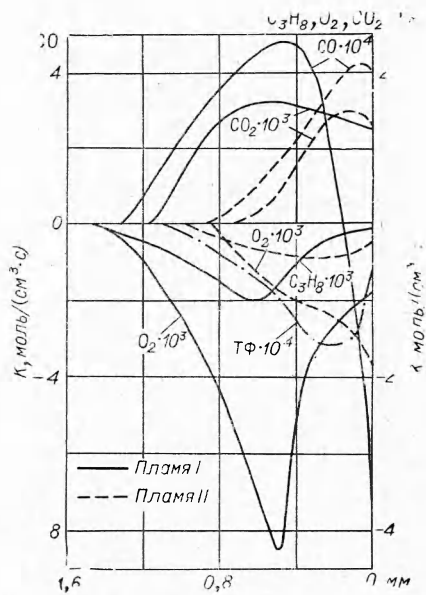


Рис. 5.

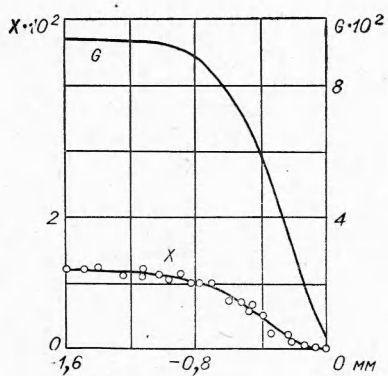


Рис. 4.

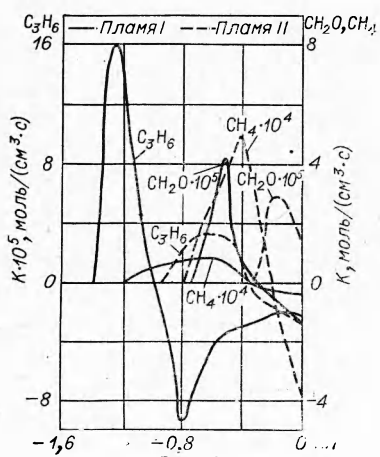


Рис. 6.

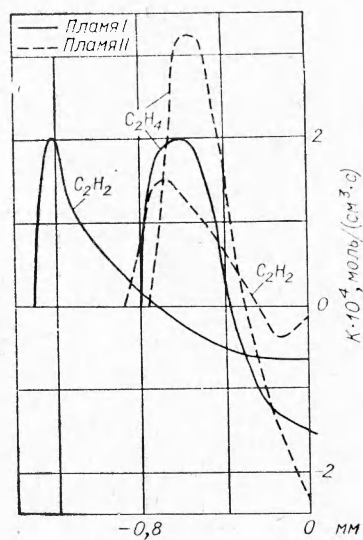


Рис. 7.

На рис. 2 представлен углеродный баланс для исследованной зоны пламени II. Учитывая экспериментальные погрешности и большое количество расчетов, этот баланс следует признать вполне удовлетворительным.

Присутствие ингибитора в горючей смеси сказывается на профилях концентраций и потоков всех веществ. Так, начало убыли пропана и кислорода, а также накопления CO_2 , смещается на $\sim 0,4$ мм к светящейся зоне (рис. 3). ТФ начинает расходоваться практически одновременно с C_3H_8 и O_2 еще при температуре, незначительно превышающей комнатную, а при 760°K (0 мм) количество ТФ в отобранных пробах почти незаметно (рис. 4). Точки максимальной скорости убыли кислорода и пропана, а также максимальной скорости образования CO_2 и CO в пламени II по сравнению с пламенем I смещены к светящейся зоне (рис. 5). На внутренней границе светящейся зоны концентрация кислорода составляет 7 (пламя I) и 24% (пламя II) от первоначальной величины. Суммарные скорости убыли C_3H_8 и O_2 в пламени II меньше по абсолютной величине, чем в пламени I (рис. 5).

Точки максимальной скорости образования промежуточных углеводородов и CH_2O в пламени II также сдвинуты на различные расстояния в сторону светящейся зоны по сравнению с пламенем I (рис. 6, 7). Соответствующие значения максимальных суммарных скоростей образования или убыли компонентов в ингибированном и неингибированном пламенах (см. таблицу) указывают на смещение равновесия скоростей образования и убыли метана в сторону процессов его накопления. Максимальные скорости расходования C_3H_8 и O_2 в ингибированном пламени заметно уменьшаются, как и максимальная скорость образования C_3H_6 . Максимальные скорости образования прочих компонентов практически не меняются.

Суммарные скорости реакций каждого из веществ равны алгебраической сумме скоростей реакций образования и убыли этих веществ. Поэтому примерное равенство максимальных скоростей образования при одновременном сдвиге положения максимумов в ингибированном пламени по сравнению с неингибированным в сторону больших температур свидетельствует, по-видимому, о торможении процессов убыли рассматриваемых веществ.

Совокупность этих экспериментальных фактов в настоящее время еще не может быть объяснена полностью из-за отсутствия сведений о профилях концентраций нестабильных веществ. В рамках общего описания влияние ТФ на профили концентраций стабильных веществ и профиль температуры сводится не только к торможению убыли исходных реагентов — C_3H_8 , O_2 , но и к торможению убыли промежуточных веществ — углеводородов и CO . Некоторое выравнивание скоростей этих процессов достигается за счет сдвига их в сторону более высоких температур, хотя на границе светящейся зоны в ингибированном пламени температура ниже, чем в неингибированном.

Первопричиной эффектов ингибирования ранее [13] считали торможение реакции (1) вследствие

Максимальные суммарные скорости реакций стабильных веществ (моль/(см²с))*

Вещество	Пламена	
	I	II
C_3H_8	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$
C_3H_6	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$
C_2H_4	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
C_2H_2	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
CH_2O	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
CH_4	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$50 \cdot 10^{-5}$
O_2	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}^{**}$
CO	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
CO_2	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

* Для C_3H_8 и O_2 приведены максимальные суммарные скорости убыли, для прочих веществ — максимальные суммарные скорости их образования.

** Наибольшее рассчитанное значение на внутренней границе зоны свечения.

конкуренции с реакцией (9). Действительно, при 300° К скорость убыли пропана в наших условиях по реакции (1) оказывается вдвое меньше, чем скорость убыли ТФ по реакции (9), если принять $k_9 = 1,8 \cdot 10^{13} \times \exp\left[-\frac{5100}{RT}\right]$ [9]. Однако, по нашим измерениям (см. рис. 5), скорость убыли ТФ вдвое меньше суммарной скорости убыли пропана почти во всей исследованной области температур. Этого и следовало ожидать, учитывая предложенный выше более быстрый механизм начального расходования C_3H_8 по реакциям (3)—(5). Приняв, что ТФ расходуется преимущественно в реакции (9), по профилю температуры, экспериментальному профилю концентрации ТФ и расчетному профилю суммарной скорости его убыли можно оценить профиль концентрации атомов водорода

$$[H] = \frac{K_{ТФ}}{k_9 [ТФ]}.$$

Результаты показаны на рис. 8. На этом же рисунке приведены оценочные профили концентрации атомов водорода в низкотемпературной части фронта до точки (—0,5 мм), рассчитанные по скорости убыли пропана в пламенах I и II. Расчет велся в предположении, что пропан в области температур до 450° К расходуется в реакциях (1)—(8).

Используя приведенные выражения для концентраций HO_2 , O и OH , находим

$$[H] = \frac{-K_{C_3H_8}}{k_1 [C_3H_8] + [O_2] \left\{ 3k_2 + 2k_3 [M] \frac{k_4 + k_6}{k_4 + k_6 + k_7} \right\}}.$$

Все три оценки концентрации атомарного водорода по порядку величины близки. В области, где протекание реакции начинает обнаруживаться масс-спектрометром, $[H] \approx 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В этой области в пред-

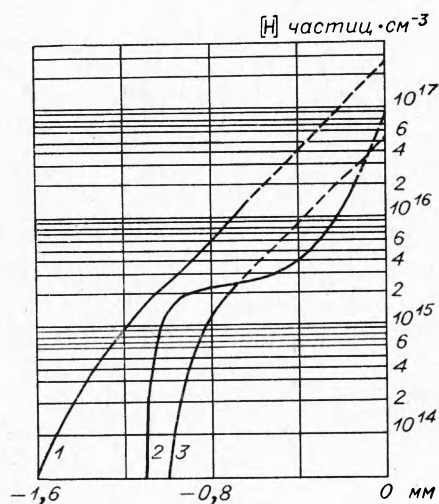


Рис. 8.

положении механизма (1)—(8) в пламени I концентрации радикалов HO_2 и OH оцениваются величиной $[HO_2] \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $[OH] \approx 0,06 \times [H] = (6 \cdot 10^{12} \div 6 \cdot 10^{13}) \text{ см}^{-3}$. На внутренней границе светящейся зоны (0 мм) экстраполяция профилей $[H]$ дает величину $[H] \approx (1 \div 3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что можно сравнить с измерениями, выполненными в работах [4—7].

Оценка концентрации атомов H по скорости убыли ТФ, вероятно, более точна, чем по суммарной скорости убыли пропана. Поэтому обращает на себя внимание плато на профиле $[H]$ в области (—0,9 ÷ —0,6) мм (рис. 8, 2). Более крутой спад концентрации атомов водорода вблизи зоны свечения в пламе-

ни II по сравнению с пламенем I (кривые 1 и 3 на рис. 8), очевидно, связан с существованием в этой области пламени II реакции увода атомов H из реакционной смеси. Такие реакции могут протекать по схеме (9), (10), т.е. в определенной области ингибированного пламени создается экран из Bg и HBg , значительно ослабляющий поток атомов H из

высокотемпературной зоны. Появление плато на рассматриваемой кривой, вероятно, указывает на существование дополнительного источника атомов Н в предпламенной зоне.

*Поступила в редакцию
26/III 1974*

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, Д. С. Однорог. ФРГ, 1974, 10, 6.
2. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газозависимых реакций. М., «Наука», 1970.
3. А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, В. Л. Тальрозе. Кинетика и катализ, 1969, 10, 701.
4. Ю. М. Гершензон, В. В. Дубинин и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 464.
5. R. Reid, R. Wheeler. J. Phys. Chem., 1961, 65, 527.
6. C. P. Fenimore, C. W. Jones. J. Phys. Chem., 1958, 62, 693.
7. E. Bulewicz, C. G. James, T. M. Sugden. Proc. Roy. Soc., 1956, A235, 8.
8. Б. В. Карпинский, Ю. А. Рябикин и др. В сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972.
9. З. А. Мансуров. Канд. дисс., КазГУ, Алма-Ата, 1973.
10. И. М. Абдурагимов, Г. Я. Дрикер и др. В сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972.
11. C. Marsal, C. Lalo-Kourilsky, H. James. Bull. Soc. Chim. France, 1972, 10, 3708.
12. Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 379.
13. Д. С. Однорог, Б. Я. Колесников и др. В сб. «Ингибирование цепных газозависимых реакций». Алма-Ата, 1971, 101.

УДК 536.46+535.4

ПОЛУЧЕНИЕ ТУРБУЛЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ И ПЛАМЕН МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОГО ФУРЬЕ-РАЗЛОЖЕНИЯ АМПЛИТУДЫ ЗОНДИРУЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*В. А. Суюшев
(Новосибирск)*

Известно, что использование традиционных шлирен- и теневого методов визуализации пространственной структуры турбулентных потоков и пламен сводится к записи мгновенной двумерной картины распределения соответственно первой и второй производной плотности в среде. Однако полученные распределения не всегда являются конечным результатом и используются в дальнейшем с целью извлечения таких важных характеристик турбулентных сред, как пространственные функции корреляции и среднестатистический масштаб флуктуаций плотности [1, 2].

В работе [1] разработан метод обработки тенегрaмм с целью получения пространственных функций корреляции. Корреляционные функции, экспериментально полученные в [2] для свободной струи нагретого воздуха и в следе за снарядом, довольно удовлетворительно описывают лишь область высоких волновых чисел, что может быть связано с ограниченностью пространственной реализации турбулентного поля, зафиксированной на тенегрaмме ограниченного размера. К недо-