

дается обратное по сравнению с предыдущим распределение по зонам. Хлористый калий частично (меньше половины расчетного количества) остается в образце, неравномерно распределяясь по зонам.

Неравномерность распределения сгорания продуктов в объеме цилиндра обусловлена различиями в интенсивности теплообмена с окружающей средой внутренней и внешней части образца. При медленном распределении фронта горения некоторый градиент температуры (в направлении, перпендикулярном распределению) возможен в самой волне синтеза. Однако наиболее существенно температурные условия внутри образца отличаются в ходе установления теплового равновесия с окружающей средой. Вследствие сравнительно продолжительного существования области высокой температуры внутри образца могут с большей полнотой протекать начавшиеся в волне горения процессы, в частности окисление металла, в то время как во внешней части превалируют низкотемпературные реакции (в одном из конкретных изучавшихся случаев — окисление закиси меди). Расчетная величина адиабатической температуры горения для смеси ПХК с медью имеет значение около 1515 К. При этой температуре окись меди неустойчива, и ее наличие в образцах можно объяснить окислением Cu_2O в процессе охлаждения.

Образование больших пор в центральной зоне таблеток, вероятно, обусловлено выделением газа из расплавов во внутренней зоне и после прохождения фронта горения. Для таблеток с кобальтом таким процессом будет кипение хлористого калия (1700 К) в расплавленной окиси кобальта (2083 К), для таблеток же с медью — выделение избыточного кислорода в расплаве хлористого калия с закисью меди.

Приведенные результаты свидетельствуют о существенном влиянии макрокинетических особенностей СВС на характер физико-химических процессов, протекающих при его осуществлении.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина,
Минск

Поступила в редакцию
10/XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мережанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 366.
2. А. Л. Верещагин, А. И. Лесникович, В. В. Свиридов. — В сб.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Минск, изд. БГУ, 1975.

О ПРЕДЕЛАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

В. А. Бунев, В. С. Бабкин

При оценке пределов распространения пламени в смесях, содержащих один окислитель и несколько различных горючих компонентов, нашло широкое применение известное правило Ле-Шателье [1—3]. В общем виде оно утверждает, что сложная смесь, составленная из нескольких бинарных смесей предельного состава, взятых в произвольных соотношениях, также является предельной.

Настоящее сообщение имеет своей целью обратить внимание на то, что применение правила Ле-Шателье, как это следует из его общей формулировки, не ограничивается только смесями с одним окислителем. Совершенно очевидна его применимость (при выполнении условия ад-

дитивности) для сложных смесей с одним горючим компонентом и различными окислителями. Как и для многокомпонентных топлив, при смешении в произвольном соотношении бедной (или богатой) предельной смеси топлива с одним окислителем и бедной (или богатой) предельной смеси того же топлива с другим окислителем получается также предельная смесь. Содержание i -го компонента окислителя в такой смеси соответствует условию

$$\sum_i \mu_i = 1,$$

где $\mu_i = n_i / \pi_i$ — относительная концентрация i -го окислителя; π_i — предельная концентрация i -го окислителя в бинарной смеси; n_i — объемное содержание i -го окислителя в предельной многокомпонентной смеси.

Правило Ле-Шателье для многокомпонентных горючих имело широкую проверку [1, 2], и для него определены в какой-то степени условия применимости [1, 2, 4, 5], но для многокомпонентных окислителей оно не рассматривалось. В данной работе рассматриваются системы окись углерода — воздух — (21% закиси азота + 79% азота) и метан — кислород — воздух. Пределы распространения пламени определялись следующим образом. Исследуемая смесь, приготовленная в смесителе, перепускалась в сферический реактор объемом $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. После перепуска смесь поджигалась в центре реактора емкостной искрой с энергией 1—2 Дж (разрядный промежуток $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$). За предел распространения пламени принималось значение концентрации топлива в смеси, для которой повышение давления в реакторе в результате сгорания составляло $1,01325 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

Сравнение с литературными данными показывает, что при таком, определении полученные результаты соответствуют пределам распространения пламени снизу вверх в вертикальных трубах. Исключение составляют смеси с ярко выраженной колпачковой структурой пламени вблизи предела. Начальные условия опытов: давление $p_0 = (1,013 - 1,083) \cdot 10^5 \text{ Па}$, температура $T_0 = 288 - 293 \text{ К}$. Точность определения объемных концентраций $\pm 0,1\%$.

Полученные данные приведены на рис. 1, 2. Из рис. 1 видно, что правило Ле-Шателье для окислителей I (воздух) и II (21% закиси азота + 79% азота) строго выполняется при недостатке окиси углерода: при

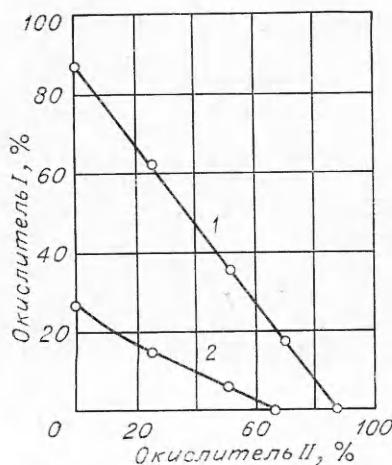


Рис. 1. Область распространения пламени для смесей CO — воздух — окислитель II; $p_0 = 1,083 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_0 = 288 \text{ К}$.
1 — бедный предел; 2 — богатый предел.

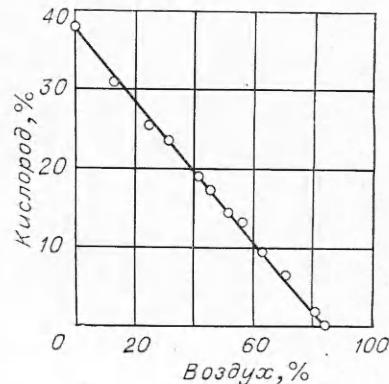


Рис. 2. Зависимость между предельными объемными концентрациями кислорода и воздуха в смесях с метаном; $p_0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_0 = 293 \text{ К}$.

любом соотношении между окислителями предельная объемная концентрация CO равна 12,6—12,7%. Полученное значение предела согласуется с предельной концентрацией для бинарной смеси CO — воздух [2]. При избытке топлива наблюдается некоторое отклонение экспериментальных значений предельных концентраций окислителей от вычисленных по правилу Ле-Шателье: в предельной смеси сгорает топлива больше, чем можно было бы ожидать на основании правила. Отсюда можно сделать вывод о том, что при избытке CO один из окислителей обладает промоторирующими свойствами.

В системе $\text{CH}_4\text{—O}_2$ — воздух кислород и воздух формально рассматривались различными окислителями. Из рис. 2 видно, что правило Ле-Шателье для данных условий выполняется, и его можно использовать для оценки влияния добавок азота на пределы распространения в смесях метан — кислород: достаточно знать пределы распространения пламени в смесях метан — кислород и метан — воздух.

Необходимо отметить, что, как и для многокомпонентных горючих, правило Ле-Шателье для конкретных многокомпонентных окислителей можно применить только при соответствующем обосновании. Обработка немногочисленных экспериментальных результатов [6—9] показывает, что в ряде случаев правило не выполняется. Так, для системы $\text{H}_2\text{—Br}_2$ — воздух [8] концентрационная взрывоопасная область (по водороду) уже предсказанной правилом. Сужение взрывоопасной (по горючему) области имеет место также для смесей $\text{H}_2\text{—воздух—NO}$ [9], $\text{H}_2\text{—NO—Cl}_2$ [6], $\text{H}_2\text{—NO—N}_2\text{O}$ [9]. Расширение взрывоопасной (по горючему) области наблюдалось для смесей $\text{CS}_2\text{—N}_2\text{O—NO}$ [7], $\text{H}_2\text{—N}_2\text{O—воздух}$ [9].

Можно надеяться, что исследование выполнимости правила Ле-Шателье, а следовательно и аддитивных свойств горючих смесей, для многокомпонентных окислителей позволит получить дополнительную информацию о сравнительной эффективности и роли различных окислителей в процессах горения.

Институт химической кинетики и горения
СО АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
20/VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. H. F. Coward, G. W. Jones, US Bur. Mines Bull., 1952, 503.
2. M. G. Zabetakis, US Bur. Mines Bull., 1965, 627.
3. А. И. Розловский. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М., «Химия», 1972.
4. В. А. Бунев, В. С. Бабкин. ФГВ, 1973, 9, 605.
5. В. А. Бунев, В. С. Бабкин. ФГВ, 1975, 11, 1, 135.
6. W. P. Jorissen. Rec. trav. chim., 1938, 57, 467.
7. J. A. M. Van Liempt, J. A. de Vriend. Rec. trav. chim., 1933, 52, 862.
8. R. F. Simmons, H. G. Wolfhard. Trans. Farad. Soc., 1955, 51, 1211.
9. F. E. Scott, R. W. Van Dolah, M. G. Zabetakis. 6-th Symposium (International) on Combustion. New York, 1957, p. 540.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В ТУРБУЛЕНТНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ПЛАМЕНАХ

О. Н. Мишин, Р. С. Тюльпанов

Влияние режимных параметров на процесс образования окислов азота в зависимости от условий горения имеет свои особенности. Рассматривается случай диффузионного горения метана, когда топливо и