

Г 543.13

С 593

А.С. СОКОЛИК

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ
ПЛАМЯ и ДЕТОНАЦИЯ
в ГАЗАХ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Институт химической физики

А. С. СОКОЛИК

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ
ПЛАМЯ И ДЕТОНАЦИЯ
В ГАЗАХ

40941.



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА—1960

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
АКАДЕМИК В. Н. КОНДРАТЬЕВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химическое превращение в технических процессах горения практически всегда осуществляется в условиях одновременно идущих процессов испарения и смешения реагирующих компонентов. Отсюда важнейшая роль, которую играют в описании таких процессов сгорания вопросы тепло- и массообмена. Но кинетические законы собственно химического превращения и особенно специфические кинетические отличия различных типов явлений сгорания выявляются только тогда, когда полностью элиминированы процессы смесеобразования. Посвященная именно кинетическим проблемам сгорания настоящая монография, естественно, ограничена (за одним исключением) исследованием сгорания заранее перемешанных газов. Краткое рассмотрение дизельного процесса введено главным образом в качестве иллюстрации того, как общие кинетические законы многостадийного самовоспламенения проявляются на фоне одновременно идущего испарения жидкого топлива и смешения его паров с воздухом.

Однако вопросы смешения играют не менее фундаментальную роль и в условиях сгорания заранее перемешанных газов, но уже как смешения свежего газа с продуктами сгорания. Все разнообразие явлений сгорания может быть классифицировано именно по тому, какую роль играет в развитии реакции перемешивание свежего и сгоревшего газов.

Оно заведомо отсутствует при рождении очага пламени — при *воспламенении*. Хотя все виды воспламенения инициируются каким-либо внешним импульсом — искрой, нагревом от стенок или от адиабатического сжатия и т. п., но именно *саморазвитие* процесса без участия продуктов сгорания характерно для воспламенения и оправдывает применение термина *самовоспламенение*.

Наоборот, массо- и теплообмен свежего и сгоревшего газов становится определяющим в процессах распространения пламени — в ламинарных — по механизму молекулярной диффузии и теплопроводности, в турбулентных — турбулентной диффузией. Турбулентное перемешивание, осуществляемое через пульсации скорости в конечных объемах газа, приводит к специфической особенности турбулентного горения, соединяющего свойства явлений распространения пламени и пульсирующего воспламенения. Общим для ламинарных и турбулентных пламен является лишь то, что в свежий газ вносятся, помимо конечных продуктов сгорания, также актив-

ные центры — атомы и радикалы, существенно изменяющие условия возникновения и развития реакции в пламенах.

Исходя из этой классификации, детонацию, в которой можно преобладать диффузией и теплопроводностью через фронт ударной волны, следует отнести к специальному виду *самовоспламенения*, распространяющегося от динамического сжатия.

В монографии рассматриваются кинетические проблемы, относящиеся к трем основным типам явлений сгорания — самовоспламенению, распространению пламени и детонации, опираясь на те достижения современной науки о скоростях химических реакций, которые воплощены в развитии ценной теории процессов окисления в газах.

А. С. Соколик

Часть первая

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ

Глава I

ТЕПЛОВОЙ И ЦЕНОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

§ 1. ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

Общие понятия о скорости реакции

Все разнообразие проявлений горения может быть отнесено к двум основным явлениям — *возникновению* и *распространению* пламени.

Возникновение пламени всегда является итогом прогрессирующего самоускорения реакции, которое становится возможным только при наличии определенных термических условий, создаваемых внешним источником — искровым разрядом, горячими стенками сосуда, адиабатическим сжатием и пр. Все эти внешне столь различные виды *«воспламенения»* объединены общими закономерностями *теплого* и *цепного* самоускорения реакции, определяющими природу *теплого взрыва** и *цепного воспламенения*.

Когда главным предметом рассмотрения является сам процесс самоускорения реакции, независимо от свойств начального источника тепла, процесс возникновения пламени принято называть *самовоспламенением*, хотя никакого принципиального различия в содержании терминов «воспламенение» и «самовоспламенение» нет.

Наиболее специфическим свойством образовавшегося очага пламени является его способность к самопроизвольному распространению по реакционной смеси. В термине «распространение пламени» также объединяется обширный ряд разнообразных явлений, которые могут быть распределены, во-первых, по двум основным классам — *дозвуковых* (дефлаграционных) и *сверхзвуковых* (детонационных) пламен, а первый класс, в свою очередь, по двум типам пламен, имеющим, по-видимому, различную природу, — *ламинарным* и *турбулентным*.

Таким образом, все разнообразие явления горения может быть отнесено к явлениям воспламенения и распространения пламени, а последнее — к ламинарным и турбулентным пламенам, с одной стороны, и к детонационному горению, с другой.

* В английской терминологии термин «взрыв» (explosion) относят специально к явлениям распространения пламени в закрытых сосудах, в то время как в русской литературе термин «тепловой взрыв» означает «тепловое воспламенение».

Скорость всякой элементарной химической реакции возрастает с температурой по закону Аррениуса:

$$w = k \exp(-E/RT), \quad (1.1)$$

где E — так называемая энергия активации есть энергия, которая необходима для внутренней перестройки молекул, вступающих в реакцию; эта величина обычно значительно превышает среднюю энергию теплового движения молекул $\sim \frac{3}{2}RT$.

Доли активных молекул с такой избыточной энергией определяется отношением (E/RT) , число таких молекул составляет:

$$n = N \exp(-E/RT), \quad (1.2)$$

где N — общее число молекул, например, в грамм-моле. Так, при $E = 80\,000$ кал/моль и $T = 1000^\circ\text{K}$

$$n \approx e^{-10} N \approx 10^{-10} N,$$

т. е. из 10^{18} молекул только одна обладает необходимой для вступления в реакцию энергией, а всего около 10^8 молекул в грамм-моле. Чем

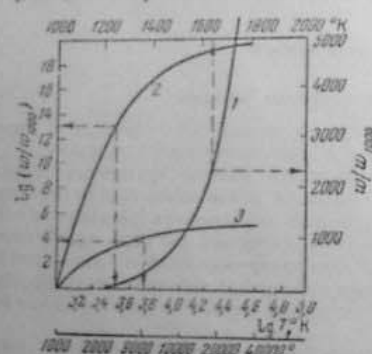


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от температуры: 1 и 2 — $E = 40\,000$ кал; 3 — $E = 10\,000$ кал. Штриховые стрелки показывают, к какому из осей относятся обозначения на осях координат

большее E , тем сильнее возрастает с температурой число активных молекул и скорость реакции. Так, при повышении температуры газа вдвое — с 1000 до 2000° , число активных молекул с энергией выше $80\,000$ кал возрастает в 10^8 раз, а средняя энергия теплового движения молекул увеличится пропорционально T , т. е. всего в 2 раза.

Из характера экспоненциальной зависимости следует, что возрастание скорости реакции сначала резко усиливается при повышении температуры, как это видно из хода кривой 1 на рис. 1, а при более высоких температурах замедляется (кривые 2 и 3 в логарифмических координатах). Это означает, что кривые $w \sim \exp(-E/RT)$ имеют перегиб при температуре,

$$d^2w/dT^2 = 0.$$

Двукратное дифференцирование уравнения (1.1) дает

$$\frac{d^2w}{dT^2} = \frac{kE}{RT^3} \left(\frac{E}{RT} - 2 \right) = 0;$$

поэтому температура точки перегиба определяется уравнением

$$T = E/2R. \quad (1.3)$$

Перегиб наступает тем раньше, чем ниже E , например при $T = 10\,000^\circ$ для $E = 40\,000$ кал и при $T = 2500^\circ$ для $E = 10\,000$ кал.

* О физической природе энергии активации см. [26, стр. 51] и [13, стр. 8 и сл.

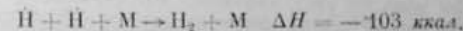
Для эндотермических реакций величина E приблизительно равна разности между величинами энергии, расходуемой на разрыв и выделяющейся при образовании новых связей, т. е. поглощаемой при реакции энергии. Например, для типичной реакции разветвления цепи:



$$\Delta H = Q_{0 \rightarrow 0} - Q_{0 \rightarrow \text{H}} = +15 \text{ ккал}^*.$$

Таково же значение E , полученное для этой реакции в новейших опытах [5].

Для экзотермических реакций величина E обычно мала, а при большом тепловом эффекте близка к нулю, как, например, для типичной реакции рекомбинации радикалов:



Для сложных реакций, к которым относится практически все химические превращения в процессах горения, зависимость скорости брутто-реакции от температуры определяется либо энергией активации элементарной реакции, лимитирующей процесс, либо некоторой комбинацией величин энергий активации отдельных элементарных стадий. В таких случаях следует представлять эту величину как эффективную энергию активации $-E_{\text{эф}}$, характеризующую изменение скорости сложного процесса с температурой.

По мере уменьшения с температурой лимитирующей стадии или относительной роли отдельных элементарных реакций изменяется и величина $E_{\text{эф}}$, принимающая иногда даже отрицательные значения, что отвечает уменьшению скорости брутто-реакции с повышением температуры. Хотя активация молекул, по-видимому, всегда осуществляется в процессе их столкновений, однако при достаточно высоких давлениях некоторые реакции можно рассматривать, как мономолекулярные, скорость которых:

$$w_1 = \nu \exp(-E/RT) \cdot a, \quad (1.4)$$

где a — концентрация молекул ν характеризует частоту собственных колебаний молекул, определяющую сосредоточение флуктуаций энергии на одной из внутримолекулярных связей**. Обычно $\nu = 10^{13} - 10^{14} \text{ сек}^{-1}$, так что

$$w_1 \approx 10^{13} \exp(-E/RT) a. \quad (1.4a)$$

Скорость бимолекулярной реакции

$$w_2 = \omega Z \exp(-E/RT) \cdot a_A a_B, \quad (1.5)$$

где Z — число двойных столкновений, ω — стерический фактор, характеризующий вероятность вступления в реакцию молекул, обладающих необходимой энергией (E). Эта вероятность отражает пространственную конфигурацию молекул и колеблется, по Семенову, в пределах $10^{-4} - 1$ [13, стр. 9], а по Хиншелвуду даже в пределах $10^{-6} - 1$. Так как $Z \sim \bar{u} \sim T^{1/2}$, то скорость бимолекулярных реакций зависит от температуры по более сложному закону:

$$w_2 \sim T^{1/2} \exp(-E/RT) \cdot a_A \cdot a_B \quad (1.5)$$

* См. табличные данные в обзоре [6].

** Согласно теории Линдемана — Хиншелвуда [26, стр. 73], именно в условиях высоких давлений средняя продолжительность времени между моментом активации молекулы и химическим ее превращением значительно больше интервала между двумя столкновениями и определяет поэтому общую скорость реакции.

$$Z = 2 N_1 N_2 G_{1-2} \sqrt{2\pi RT} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

$$\frac{dn}{dt} = \kappa N_1 N_2 = \frac{Z_{12}}{N_1 N_2} w. e^{-E/RT} N_1 N_2$$

Порядок сложной реакции может выражаться и дробным числом и изменяться при изменении физических условий. Число столкновений

$$Z = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \bar{u} a^2, \quad (1.7)$$

где σ — поперечник молекул, $\bar{u}$ — средняя скорость теплового движения.

Хиншельвуд [26, стр. 256] и затем Семенов [13, стр. 11] обратили внимание на то, что обычно $Z \approx 10^{-10} a^2$, так что

$$w_2 \approx \omega 10^{-10} a^2 \exp(-E/RT). \quad (1.8)$$

Поэтому скорость мономолекулярной реакции превышает скорость бимолекулярной реакции с той же энергией активации и даже при максимальном значении $\omega = 1$ в

$$\frac{10^{12}}{10^{-10} \cdot a} \approx \frac{10^{12}}{10^{-10} \cdot 10^{10}} \approx 10^4 \text{ раз.}$$

При $\omega < 1$ это различие скоростей, естественно, возрастает.

Температура воспламенения

В случае экзотермических реакций, к которым относятся все реакции горения топлив, всегда существует такая температура, по достижении которой скорость выделения тепла от реакции превышает скорость теплоотдачи от реагирующего газа через стенки сосуда. Таким образом, в результате химической реакции возрастает температура горючей смеси, а в результате повышения температуры возрастает скорость реакции и тепловыделения. Так создается непрерывное, нарастающее во времени увеличение скорости реакции и повышение температуры газа, пока не будет достигнута очень большая и неконтролируемая скорость тепловыделения, характеризующая воспламенение. По определению Вант-Гоффа, «температура воспламенения есть такая температура, при которой начальная потеря тепла, обусловленная теплопроводностью, равна теплоте, которую за то же время образует (химическое) превращение» [42].

Разнообразные методы экспериментального определения температуры воспламенения отличаются друг от друга главным образом способом нагрева горючей смеси и способом смешения паров горючего с окислителем.

В методе впуска, впервые предложенном Ле-Шателье и иногда называемом методом «спирометра Ле-Шателье», газообразную смесь горючего с окислителем определенного состава впускают из резервуара в предварительно эвакуированный реакционный сосуд, помещенный в печь с регулируемым нагревом. Реагирующая смесь нагревается теплопередачей от стенок сосуда, так что температуру стенок, при которой после переноса до заданного давления P_0 наблюдается самовоспламенение, и принимают за температуру воспламенения.

При воспламенении от сжатия нагрев смеси осуществляется быстрым сжатием ее поршнем, приводимым в движение ударом копра, давлением сжатого воздуха, от моторного привода. Давление и температура в конце сжатия — P_c и T_c , при которых регистрируется воспламенение, определяются по закону адиабатического сжатия:

$$P_c = P_0 \varepsilon^k, \quad (1.9)$$

$$T_c = T_0 \varepsilon^{k-1}, \quad (1.10)$$

где $\varepsilon = V_0/V_c$ — объемная степень сжатия. В строго адиабатических условиях $k = c_p/c_v$, и эта величина может быть вычислена для данной смеси

и определенного интервала температур. В реальных условиях при наличии теплопотерь в стенки, показатель k должен быть определен при помощи уравнения (1.9) по непосредственно измеренному давлению P_c , с последующим вычислением T_c из уравнения

$$T_c = T_0 (P_c/P_0)^{\frac{k-1}{k}}. \quad (1.11)$$

Характерной особенностью метода является то, что здесь исключается возможность непосредственного участия стенок в реакциях воспламенения.

В методе струй, впервые примененном в исследованиях Диксона [23] (см. также [21, стр. 64]), два потока — горючего газа и окислителя — нагреваются раздельно, например от стенок концентрических труб. Самовоспламенение происходит при смешении этих потоков на выходе из нагревательных труб, без соприкосновения реагирующей смеси с горячими стенками, но при совершенно неопределенном составе смеси перед воспламенением.

В капельном методе, наиболее распространенном в лабораторной практике благодаря его относительной простоте*, топливо подается каплями из бюретки в нагретый тигель, через который пропускается с регулируемой скоростью кислород, воздух или другой окислитель. Температуру тигля, при которой происходит самовоспламенение капли, принимают за температуру воспламенения. Здесь, как и в методе струй, совершенно неопределенным является состав смеси, при котором наблюдается воспламенение. Кроме того, изменение скорости потока кислорода изменяет одновременно и состав смеси и условия теплоотдачи.

Описанные схемы методов и многочисленные их варианты резко отличаются друг от друга условиями нагрева горючей смеси, влиянием стенок и, наконец, временем, отводимым для саморазгона реакции, — бесконечным в методе впуска и ограниченным в других методах. Естественно поэтому, что измеренные различными методами и в различных конкретных типах аппаратуры одного и того же метода температуры воспламенения могут сильно отличаться друг от друга, как это видно из табл. 1.

Таблица 1

Температура воспламенения смеси пентана с воздухом, измеренная различными методами. $P_0 = 1 \text{ атм}$

Метод	$T_{\text{воспл}}, ^\circ\text{C}$	Состав смеси	Ссылка на литературу
Впуска	476—548	$\alpha = 0,5—1,6$	[28]
Сжатия	316	$\alpha = 1, P_c = 13 \text{ атм}$	[40]
Струй	600	—	[22]
	309	—	[38]
Капельный	579	—	[29]
	515	—	[24]
	487	—	[37]

Теория теплового взрыва

Качественные представления Вант-Гоффа о воспламенении, как тепловом саморазгоне реакции, впервые получили количественную трактовку в малоизвестных работах Таффанеля 1913—1914 гг. [35, 36], а затем в

* Описание аппаратуры и литературу см. в [25].

созданной в 1928 г. теории теплового взрыва Семенова [10, стр. 116], ставшей основой для дальнейшего развития физико-химической теории самовоспламенения. Теория исходит из определения условия воспламенения, как равенства скорости тепловыделения от химической реакции — скорости теплоотдачи от реагирующего газа в стенке сосуда, нагретого до температуры воспламенения (как в методе впуска). Скорость тепловыделения в объеме v (см³) составляет:

$$q_1 = vQw \text{ кал/сек} \sim T_0^n e^{-E/RT} \rho^n, \quad (1.12)$$

где Q — теплота образования 1 грамм-моля продукта; ρ — плотность; n — порядок реакции.

Изменение q_1 с температурой (возрастающей по мере развития реакции) при различных начальных давлениях показано на рис. 2 серией кривых 1, 2, 3.

Скорость теплоотдачи в стенке сосуда с поверхностью S и температурой T_0 от реагирующего газа с переменной температурой T составляет:

$$q_2 = \alpha(T - T_0)S \text{ кал/сек}, \quad (1.13)$$

где α — коэффициент теплопередачи, кал/град·см²·сек. Если теплопередача от газа к стенкам осуществляется только теплопроводностью (т.е. при отсутствии конвекционных потоков и турбулентного переноса тепла), скорость отдачи тепла не зависит от давления, и ее изменение с температурой реагирующего газа согласно уравнению (1.13) будет представлено прямой (q_2 на рис. 2), проходящей через точку $(T_0, 0)$. При $p_0 = p_1$ (кривая 1) скорость тепловыделения вначале превышает скорость теплоотвода, что приводит к некоторому разогреву газа от T_0 до T_1 . Но так как при более

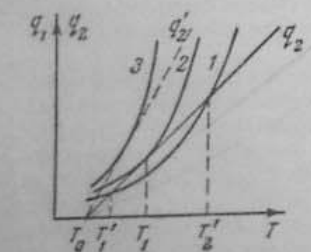


Рис. 2. Изменение с температурой скорости тепловыделения (q_1) и скорости теплоотдачи (q_2) при различных давлениях (по Семенову [10]):

1, 2, 3 — кривые тепловыделения

высоких температурах скорость теплоотвода превышает скорость тепловыделения от реакции, то дальнейшее повышение температуры газа прекратится — прогрессивное увеличение скорости реакции в этих условиях оказывается невозможным.

Наоборот, при значительно более высоком начальном давлении $p_0 = p_3$ (кривая 3) скорость тепловыделения всегда будет превышать скорость теплоотдачи, что приведет к прогрессивному разогреву газа и увеличению скорости тепловыделения вплоть до воспламенения.

Между p_1 и p_3 имеется такое давление ($p_2 > p_2 > p_1$), при котором прямая теплоотдачи q_2 касается отвечающей этому давлению кривой тепловыделения (кривая 2). Это — минимальное давление при данной начальной температуре газа, при котором скорость тепловыделения сравнивается со скоростью теплоотвода, и реакция обязательно переходит во взрыв.

Можно, наоборот, постепенно повышать начальную температуру газа (т.е. температуру стенок сосуда T_0), при неизменном давлении p_0 . Тогда изменение скорости теплоотвода при различных начальных температурах будет представлено серией прямых (1, 2, 3 на рис. 3) одинакового наклона (соответствующего неизменному значению коэффициента теплопередачи α). При относительно низкой температуре стенок $T_0^{(1)}$ скорость теплоотвода непосредственно после нагрева газа до температуры стенок превышает скорость тепловыделения от реакции, и дальнейший разогрев газа и воспламенение невозможны.

При значительно более высокой температуре стенок $T_0^{(3)}$ скорость теплоотвода резко снижена так, что скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода, что приводит к прогрессивному разогреву газа и воспламенению. Некоторое промежуточное значение температуры стенок ($T_0^{(2)} > T_0^{(1)}$) соответствует как раз такой скорости теплоотдачи, когда прямая теплоотвода касается кривой тепловыделения. Это значение температуры $T_0^{(2)}$ представляет минимальную температуру воспламенения при данном давлении p_0 .

При воспламенении от сжатия смесь нагревается до температуры, значительно превышающей минимальную температуру воспламенения, например до $T > T_0^{(2)}$ (точка пересечения кривой 1 с прямой q_2 на рис. 2). В этом случае скорость тепловыделения значительно превышает скорость теплоотдачи.

Согласно теории, соотношение между предельными минимальными значениями давления и температуры, при которых возможно воспламенение газа, определяется условием касания кривой скорости тепловыделения от реакции с прямой скорости теплоотвода от реагирующего газа в стенке сосуда и равенствами в точке касания (при $T = T_1$):

$$q_1 = q_2 \quad (1.14)$$

$$\frac{dq_1}{dT} = \frac{dq_2}{dT}. \quad (1.15)$$

Используя выражения (1.12) и (1.13) и исключая αS , получаем:

$$\frac{RT_1^2}{E} - T_1 + T_0 = 0,$$

откуда

$$T_1 = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4RT_0/E}}{2R/E}.$$

Поскольку определяется минимальная температура воспламенения, то из двух возможных решений выбираем

$$T_1 = \frac{1 - \sqrt{1 - 4RT_0/E}}{2R/E} = [2(RT_0/E)] + 2(RT_0^2/E)^2 + 4(RT_0^3/E)^3 + \dots] E/2R.$$

Отбрасывая члены ряда, начиная с третьего, получаем:

$$T_1 \approx T_0 + \frac{RT_0^2}{E}$$

или:

$$\Delta T = T_1 - T_0 \approx \frac{RT_0^2}{E}. \quad (1.16)$$

При $E > 20\,000$ кал и $T < 1000^\circ$ К допускаемая при этом ошибка не превышает 2% от $T_{\text{мин}}$. Величина RT_0^2/E определяет начальный разогрев реагирующей смеси до температуры T_1 , при которой происходит нарушение теплового равновесия, непосредственно приводящее к тепловому взрыву. Условие теплового взрыва и сводится к тому, что начальный саморазогрев

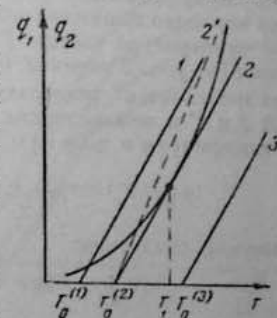


Рис. 3. Изменение с температурой скорости тепловыделения (q_1) и скорости теплоотдачи (q_2) при переменной начальной температуре (по Семенову [10]):

1, 2, 3 — прямые, характеризующие скорость отвода тепла

смеси от реакции должен превысить некоторое критическое значение $\Delta T > RT_0^2/E$, составляющее, например при $E = 60$ ккал и $T_0 = 1000^\circ$, около 30° .

Промежуток времени, в течение которого в реагирующей смеси достигается разогрев, определяемый уравнением (1.16), можно определить как период индукции теплового взрыва.

Условие касания (1.15) может быть преобразовано в уравнение

$$\left(\frac{p^n}{T_0^{n+2}}\right) (e \cdot e^{-E/RT_0}) \left(\frac{5 \cdot 10^{-2} r Q k E}{\alpha S}\right) = 1, \quad (1.17)$$

которое представляет условие теплового взрыва в критериальной форме. Оно наглядно выражает роль теплоотдачи — с увеличением α при постоянной температуре сосуда T_0 повышается предельное давление воспламенения (на рис. 2 переход от касательной q_2 к q_1); при постоянном давлении повышается температура воспламенения (на рис. 3 переход от прямой 2 к 2' и невыполнение условия касания с кривой q_1 , идущей из T_0). Логарифмируя и деля на n , преобразуем уравнение (1.17) в уравнение

$$\lg(p/T_0^{1+2/n}) - E \lg e / n R T_0 - \frac{1}{n} \lg(\alpha S / 5 \cdot 10^{-2} r Q) = 0. \quad (1.18)$$

Наконец, обозначая:

$$A = E \lg e / n R \text{ и } B = \frac{1}{n} \lg(\alpha S / 5 \cdot 10^{-2} r Q),$$

получаем соотношение между предельными значениями давления и температуры воспламенения для теплового взрыва:

$$\lg(p/T_0^{1+2/n}) = A/T_0 + B. \quad (1.19)$$

Это соотношение, вытекающее из общих положений теории теплового взрыва, было впервые получено Загулиным [4] при обработке результатов исследования пределов воспламенения смесей углеводородов с кислородом методом выпуска. В дальнейшем уравнение (1.19) было многократно подтверждено опытами многочисленных исследователей.

Согласно уравнению (1.19), зависимость $\lg(p/T_0^{1+2/n})$ от $(1/T_0)$ представляет в соответствующих координатах прямую линию, по наклону которой определяется $A = \frac{0.217 E}{n}$, а отсюда, при известном n — энергия активации E . В виде таких прямых приведены результаты опытов Загулина на рис. 4.

Наличие двух прямых различного наклона в двух областях температур указывает на различные значения E для температур выше и ниже 900°K (этот вопрос рассматривается в § 6). Отметим, что оценка энергии активации из взрывных данных неизбежно включает элемент условности, связанный с неопределенностью порядка предвзрывной реакции n .

В строго адиабатических условиях * развитие экзотермической реакции должно было бы всегда приводить к тепловому взрыву, и единственным фактором, ограничивающим возможность прогрессирующего само-разогрева газа и самоускорения реакции в этом случае, является только

* Во избежание недоразумений следует отметить, что в так называемом «адиабатическом сжатии» отсутствие теплоотдачи предполагается только в процессе сжатия, но не в процессе развития реакции, и возникновение теплового взрыва определяется здесь, как и в других способах воспламенения, теплоотводом от реагирующего газа в стенки.

израсходование исходного вещества. Такое влияние уменьшения концентрации реагирующего компонента может иметь место только для реакций порядка выше нулевого.

Для условий, близких к адиабатическим, когда в предвзрывном периоде можно пренебречь теплоотдачей по сравнению с тепловыделением от

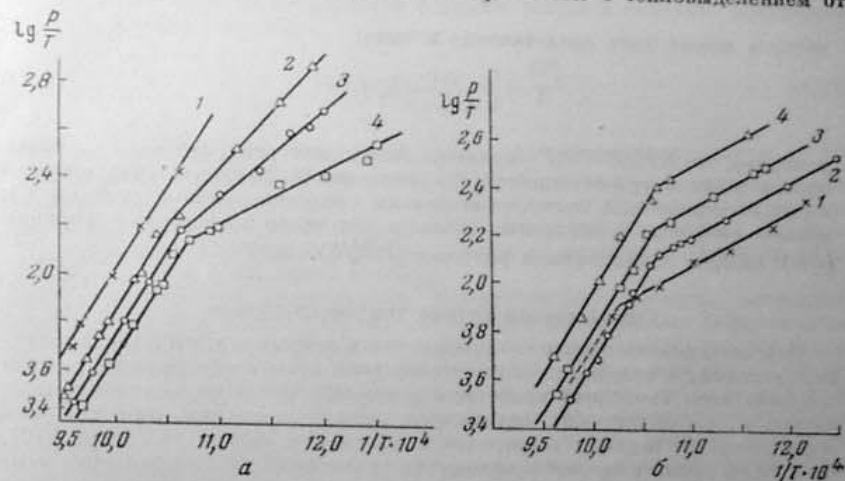


Рис. 4. Изменение с температурой пределов воспламенения для кислородных смесей углеводородов (по Загулину [4]):

а) смеси стехиометрического состава: 1 — CH_4 , 2 — C_2H_6 , 3 — C_3H_8 , 4 — C_4H_{10}
б) смеси пентана с кислородом различного состава: 1 — $\text{C}_5\text{H}_{12} + 2\text{O}_2$; 2 — $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2$; 3 — $\text{C}_5\text{H}_{12} + 20\text{O}_2$; 4 — $\text{C}_5\text{H}_{12} + 51\text{O}_2$.

реакции, критические условия воспламенения для бимолекулярных реакций определяются, по Тодесу [14, 15], соотношением:

$$\frac{qa}{cT_0} \geq \frac{3RT_0}{E}. \quad (1.20)$$

Здесь c — теплоемкость горючей смеси.

Заменяя в (1.20) $qa/c = \Delta T_{\text{гор}}$ и $RT_0^2/E = \Delta T$, приведем его к виду:

$$\Delta T_{\text{гор}} \geq 3\Delta T, \quad (1.21)$$

которое означает, что при отсутствии заметной теплоотдачи взрыв возможен только при определенном соотношении между величиной повышения температуры при сгорании и предвзрывным разогревом.

Развитие теории теплового взрыва свелось, в основном, к попыткам получения новых критериальных выражений для условий воспламенения, составленных из величин, доступных прямому измерению.

Тодес предложил в качестве такого критерия безразмерное отношение величин, характеризующих скорости тепловыделения и охлаждения, определяя первую — временем полного реагирования вещества $t_r = a_0/w_0$, при начальной скорости реакции (начальной температуре и концентрации), а вторую — временем тепловой релаксации (времени снижения в e раз разности температур реагирующего газа и стенок) — $t_c = \tau a_0 c / \alpha S N$.

В окончательном виде критерий теплового воспламенения, по Толдосу, [14, 15], выражается соотношением:

$$\frac{t_r}{t_e} \cdot \frac{RT_0^2}{E Q c} \leq 1, \quad (1.22)$$

которое может быть представлено в виде:

$$\frac{t_r}{t_e} \frac{\Delta T}{\Delta T_r \cdot c} \leq 1, \quad (1.23)$$

учитывая, что $RT_0^2/E = \Delta T$ — предвзрывному разогреву, $Q/c = \Delta T_{гор}$ — повышению температуры от сгорания. Из уравнения (1.22) следует, что тепловой взрыв возникает тем легче, чем: больше скорость реакции (меньше t_r); меньше скорость теплоотдачи (больше t_e); выше температура сгорания (Q/c); меньше предвзрывной разогрев (RT_0^2/E).

Стационарная теория теплового взрыва

Основные выводы теории теплового взрыва получены для идеализированных условий, в предположении, что во всем объеме реагирующего газа под действием свободной конвекции устанавливается одинаковая температура и, соответственно, одинаковая скорость реакции, так что весь температурный перепад сосредоточен на стенке сосуда [14, стр. 870]. Но в то же время в теории принимается независимость коэффициента теплоотдачи от давления, т. е. предполагается теплопередача кондуктивного типа, в противоречии с исходным предположением. Принятие однородного поля температур, помимо отмеченного, оказывается в противоречии и с опытными данными, из которых, как отмечает Франк-Каменецкий, «хорошо известно, что воспламенение всегда начинается в точке, а затем пламя распространяется по сосуду» [17, стр. 235]. Между тем при полностью выровненной по всему объему газа температуре должно было бы произойти *одновременное* воспламенение. Таким образом, в газе, заключенном в нагретый сосуд, при отсутствии тепловыделения от реакции, всегда устанавливается некоторое стационарное распределение температуры с максимумом в центре сферы, по оси цилиндра, в средней плоскости плоскопараллельного сосуда и с постепенным ее снижением к стенкам. Это стационарное распределение температуры может быть нарушено только прогрессирующим тепловыделением от реакции. «Стационарная теория» и дает метод вычисления, для определенных условий теплопередачи, температуры, при которой нарушается стационарное распределение температуры в газе.

Стационарное распределение температур при выделении тепла реакции (со скоростью, отвечающей локальным значениям температуры) описывается уравнением

$$\lambda \nabla^2 T = -Q \cdot w.$$

Заменяя w согласно уравнению (1.1), получаем:

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = -\frac{Q}{k} \exp(-E/RT_0).$$

Условие нарушения стационарного распределения температур дает критерий теплового воспламенения в общем виде:

$$\frac{E Q r^2 k \exp(-E/RT_0)}{RT_0^2 \lambda} = \delta_{кр}, \quad (1.24)$$

где r — размер сосуда, определяющий распределение температуры, например, радиус сферического сосуда, расстояние от оси до стенок плоскопараллельного или цилиндрического сосуда.

Безразмерная величина δ имеет следующие значения: для плоскопараллельного сосуда — 0,88; для цилиндрического — 2,0; для сферического — 3,3. Зависит от размеров и формы сосуда и величина предвзрывного разогрева, так что

$$\Delta T = T_1 - T_0 = a \frac{RT_0^2}{E}, \quad (1.25)$$

где a для цилиндрического сосуда — 1,37; для сферического сосуда — 1,60.

Отметим, что в нестационарной теории критические условия воспламенения зависели только от объема сосуда, но не от его формы и характеристических размеров, а величина предвзрывного разогрева вообще от размеров не зависела (ввиду однородности поля температур и равенства условий для реакции по всему объему).

Если известны кинетические характеристики (энергия активации, скорость предвзрывной реакции), термодинамические данные (теплота реакции), физические характеристики смеси (теплопроводность), то для сосуда данной формы и размера становится принципиально возможным вычисление предельной температуры воспламенения для данного давления (которым определяется в уравнении (1.24) величина предэкспоненциального множителя k). Приведенные в [17] расчеты для ряда реакций дали удовлетворительное совпадение с опытными значениями температуры воспламенения. В качестве примеров использования «стационарной теории» теплового взрыва укажем на расчет критических условий воспламенения газов от искры Иостом (см. § 15 стр. 219), а также на расчет критических условий воспламенения и предвзрывного разогрева Ваннэ (см. § 2).

Тепловой взрыв для автокаталитических реакций [16; 11, стр. 278]

В теории теплового взрыва нагрев представляет единственную причину прогрессирующего увеличения скорости химической реакции и скорости тепловыделения. Химическое превращение само по себе, с точки зрения этой теории, является только тормозящим фактором, поскольку по мере расходования исходного вещества уменьшается скорость химических реакций. Между тем обширный класс химических реакций, к которому относятся все реакции окисления углеводородов воздухом и кислородом, представляет тип химического превращения, скорость которого до некоторого предела возрастает по мере накопления продуктов реакции. Такие реакции называются *автокаталитическими* и скорость их описывается обычно уравнением:

$$w = \frac{dx}{dt} = k e^{-E/RT} \cdot x(a-x), \quad (1.26)$$

где x — концентрация продукта реакции; a — исходного вещества. Изменение скорости реакций с концентрацией продукта реакции x :

$$\frac{dw}{dx} = Ba - 2Bx, \quad (1.27)$$

где

$$B = k e^{-E/RT}.$$

Максимальной скорости реакции соответствует условие: $Ba - 2Bx = 0$, т. е. $x = \frac{a}{2}$. Скорость автокаталитической реакции растет при неизменной температуре по мере увеличения x и достигает максимального значения при израсходовании половины исходного вещества.

До начала превращения, т. е. при $x = 0$, скорость автокаталитической реакции равна нулю. Поэтому для иницирования автокаталитической реакции необходимо каким-либо посторонним источником обеспечить образование некоторой начальной концентрации катализирующего продукта. Скорость автокаталитической реакции следует представлять поэтому в виде суммы скоростей двух реакций:

$$w = dx/dt = w_1 + w_2 = k_1x(a-x)e^{-E_1/RT} + k_2(x, a)e^{-E_2/RT}, \quad (1.28)$$

из которых вторая является источником образования начальной концентрации активного продукта, обеспечивающего начальную скорость для первой, основной реакции. При $x = 0$ только скорость первой реакции $w = 0$; скорость второй $dw \neq 0$.

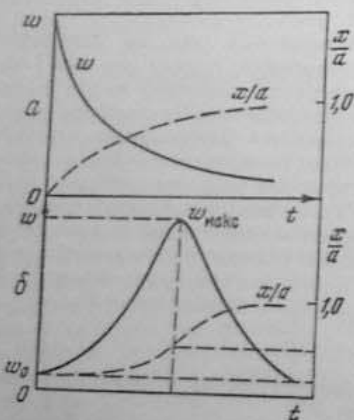


Рис. 5. Изменение во времени относительной концентрации продукта (x/a) и скорости реакции (w) при простой (а) и автокаталитической (б) реакции.

за или вет. Больше того, увеличение скорости химического превращения может происходить даже в таких условиях, когда скорость тепловыделения меньше скорости теплоотдачи, т. е. и при снижении температуры.

После того, как в результате автокаталитического ускорения химической реакции скорость тепловыделения превзойдет скорость теплоотвода, начинается прогрессирующее ускорение реакции и тепловыделения не только под воздействием каталитического продукта, но и благодаря непрерывному повышению температуры газа. Таким образом, предвзрывной процесс собственно теплового взрыва начинается лишь после достижения скорости реакции $w_{кр}$ и соответствующей критической скорости тепловыделения. Возможны, конечно, условия, в которых уже начальная скорость реакции обеспечивает тепловыделение над теплоотводом, так что с самого начала идет одновременно и автокаталитический и тепловой саморазгон реакции. Предельные значения давления и температуры, при которых возникает тепловой взрыв для автокаталитических реакций,

определяются, как и в случае простых реакций, тем же условием равенства скорости тепловыделения от реакции — скорости теплоотвода, т. е. общими критериальными соотношениями (1.17); (1.20); (1.24) для теплового взрыва. Поэтому зависимость $p_{пр}$ от $T_{пр}$ по формуле (1.19) сама по себе еще не определяет механизма самоускорения реакции в предвзрывном процессе и, в частности, не исключает того, что в значительной части предвзрывного периода оно может осуществляться не тепловым, а автокаталитическим путем.

Период индукции теплового взрыва, по Тодесу [14], связан со временем тепловой релаксации соотношением

$$\tau_i \ll t_e \cdot e \quad (1.29)$$

и составляет малую часть — от 0 до 1%, от «времени реакции» t_r . Соответственно, в течение периода индукции теплового взрыва химическим превращением охватывается лишь ничтожно малая часть исходного вещества. Для приближенной оценки абсолютной величины периода индукции теплового взрыва, например для реакций «первого» порядка (скорость которых пропорциональна p), может служить формула Тодеса [15]:

$$\tau_i \approx \frac{e^{E/RT_0}}{k' (E/RT_0)(q/cT_0)} \left(1 + \frac{1 + 2q/cT_0}{(E/RT_0)(q/cT_0)} + \dots \right). \quad (1.30)$$

Для больших значений $\left(\frac{E}{RT_0} \cdot \frac{q}{cT_0} \right)$ в выражении (1.30) можно пренебречь величиной $\frac{1}{(E/RT_0)(q/cT_0)}$, так что:

$$\tau_i \approx \frac{(E/RT + 2)e^{E/RT}}{k' (E/RT)^2 (q/cT_0)}. \quad (1.30)$$

Характерной отличительной особенностью автокаталитических реакций является значительно превосходящая время тепловой релаксации величина периода индукции $\tau_i \gg t_e$, достигающая иногда нескольких десятков секунд и минут.

Самовоспламенение смеси этана с кислородом, сенсibilизированной добавкой метилнитрита, представляет наглядный пример автокаталитической реакции, переходящей в тепловой взрыв. Гиммельман и Нейман [3] в опытах со смесью $C_2H_6 + 3,5 O_2$ с добавкой 2,4% CH_3ONO при 500° и начальном давлении 50 мм рт. ст. определяли величину разогрева, достигаемого перед тепловым взрывом, платиновым термометром сопротивления.

На рис. 6 приведены записи сопротивления проволоки термометра шлейфом осциллографа, давления — при помощи чувствительного оптического мембранного манометра и шкалы времени (колебаний камертона с частотой 147 сек⁻¹) для указанных условий. Период индукции от момента выпуска смеси (В) до взрыва (Е) составляет $\tau = 1,28$ сек. Заметное повышение температуры вследствие протекания реакции обнаруживается лишь в точке Н и длится около 0,28 сек. Саморазогрев непосредственно перед взрывом достигает около 90°. В основной части периода индукции — около 1 сек., самоускорение реакции, регистрируемое по повышению давления, протекает при постоянной температуре.

Энергия активации реакции медленного окисления в смеси указанного выше состава $E \approx 37600$ кал. Согласно уравнению (1.16), саморазогрев перед тепловым взрывом должен составить: $\Delta T = 2.773/37600 = 32^\circ$.

Согласно (1.25), для цилиндрического сосуда $\Delta T = 1,37 \cdot 32 = 45^\circ$, что вдвое ниже измеренного разогрева. Как отмечают авторы, это должно



тепловой релаксации» для данных условий $\alpha = 5 \cdot 10^{-4}$
 $N_{\text{рас}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ кал/град; коэффициент теплопередачи $\alpha = 5 \cdot 10^{-4}$
 $\text{кал/град} \cdot \text{сек} \cdot \text{см}^2$, поверхность сосуда $S = 100 \text{ см}^2$. Согласно определению
 (на стр. 13), время тепловой релаксации $t_{\text{с}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-4} \cdot 100} = 0,24 \text{ сек}$, что
 несколько меньше длительности той части периода индукции, в течение ко-
 торого регистрируется прогрессивный саморазогрев смеси.

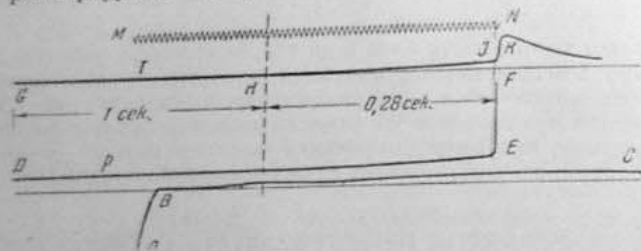


Рис. 6. Изменение давления (p) и температуры (T) при воспламенении смеси $C_2H_4 + 3,5O_2 + 2,4\% CH_3ONO$:
 $p_0 = 50$ мм рт. ст., $T_0 = 506^\circ$, $\tau_1 = 1,28$ сек. (по Гиммельману и Нейману [3]).

3) длительность периода саморазогрева приблизительно соответствует «времени тепловой релаксации», определенному для данных условий опыта из соотношения (1.29) для периода индукции теплового взрыва.

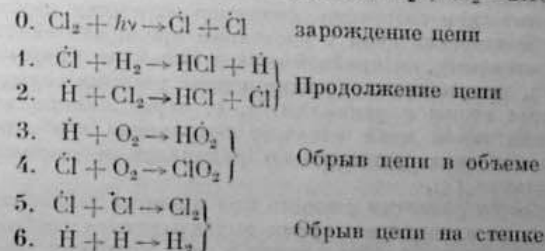
§ 2. ЦЕПНОЙ ВЗРЫВ

Основные понятия цепных реакций

Современное развитие цепной теории, особенно как научной основы для анализа взрывных процессов в газах, обязано главным образом трудам Н. Н. Семечова и его школы, на материале которых построено дальнейшее изложение основ цепной теории.

Идея ценной реакции родилась в 1911 г. в связи с обнаруженной Боденштейном [20] резкой аномалией в реакции соединения хлора с водородом под влиянием освещения. Согласно сформулированному Эйштейном закону фотохимической эквивалентности [18], на каждый поглощенный квант лучшей энергии может реагировать только одна молекула. Между тем в действительности на каждый поглощенный квант света образуется до 10^6 молекул HCl. Разрешение этого противоречия дало новое представление о таком развитии реакции, при котором свет только инициировал химическую реакцию, создавая для нее начальные активные центры, от каждого из которых может развиваться длинная цепь химических превращений по следующей общепризнаной в настоящее время принципиальной схеме Нернста [30] (см. также [39] и [10, стр. 127]).

Центральная схема фотохимической реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$



Необходимая для элементарных актов продолжения цепи энергия активации должна обеспечиваться за счет теплового эффекта одной из экзотермических реакций *продолжения* цепи. Рассмотрим две реакции продолжения цепи.

Для реакции 1: $\Delta H_1 = Q_{\text{H-H}} - Q_{\text{H-Cl}} = 103 - 102 = +1 \text{ ккал}$; $E_1 = 6 \text{ ккал}$.

Для реакции 2: $\Delta H_2 = Q_{\text{Cl-Cl}} - Q_{\text{H-Cl}} =$
 $= 57 - 102 = -45 \text{ ккал}$; $E_2 = 3 \text{ ккал}$.

Таким образом, относительно большая энергия активации термоядерной реакции 1 обеспечивается за счет экзотермической реакции 2. Энергия, освобождающаяся на каждом звене $E_1 + \Delta H_1$ тем эффективней используется для продолжения цепи, чем меньшая ее часть рассеивается в виде тепла, т. е. идет на общий нагрев всей реагирующей смеси. Ценная реакция развивается, следовательно, не столько благодаря общему повышению температуры, сколько, наоборот, в той мере, в какой предупреждению температуры, следовательно, в той мере, в какой температура реагирующей смеси противостоит тому факту, что с повышением температуры реагирующей смеси скорость ценной реакции возрастает по общему закону $w \sim \exp(-E/RT)$, что только означает, что тепловой эффект элементарного акта используется более эффективно при сосредоточении энергии в продуктах реакции.

В начальном периоде развития теории цепных реакций предполагалось, что активными центрами реакции обычно являются молекулы в особом энергетическом состоянии, например оптически возбужденные молекулы. Энергетические цепи в настоящее время считаются почти полностью исключенными, по крайней мере, в условиях умеренных температур (ниже 200°), при которых развитие цепной реакции осуществляется в основном через атомы и радикалы, т. е. через *материальные* цепи [12]. Продолжение такой цепи означает сохранение свободной валентности или «первичическую» регенерацию радикалов в процессе химического взаимодействия» [2].

Что касается развития реакции при высоких температурах, например в пламенах, то и последнее время высказываются соображения, обосновывающие возможность образования в этих условиях энергетических цепей [33]. Исключительная роль, которая отводится в продолжении цепи продуктам реакции со свободной валентностью, оправдывается тем, что радикалы и атомы обладают значительно большей продолжительностью жизни по сравнению с возбужденными молекулами и вступают в реакцию при наличии относительно небольшой энергии активации, примером чего могут служить реакции 1 и 2 в приведенной схеме цепи для реакции $H_2 + Cl_2$.

При реакции, протекающей по механизму прямой цепи, подобной реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, предельно достижимая скорость реакции определяется числом образующихся за единицу времени в единице объема начальных центров — p_0 и числом звеньев цепи так называемой *длиной цепи* — ν , так что

$$w_{\text{нрл}} = n_0 \gamma. \quad (2.1)$$

Если обрыв каждой цепи происходит в среднем после γ звеньев, то *вероятность обрыва* определяется числом

$$\beta = 1/\gamma, \quad (2.2)$$

Таким образом, предельная скорость реакции в случае прямой цепи

$$w_{\text{пред}} = n_0 \gamma = \frac{n_0}{\beta}. \quad (2.3)$$

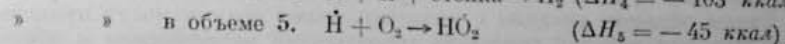
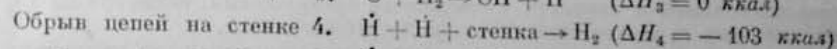
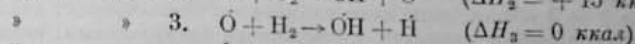
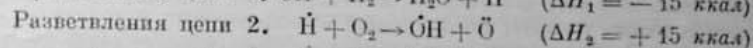
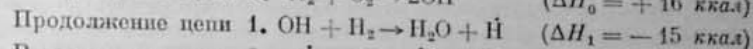
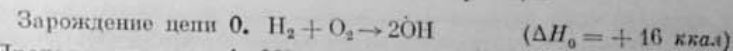
Длина прямой цепи всегда конечна, а скорость образования начальных центров n_0^* может только убывать со временем вследствие расходования исходного вещества. Поэтому реакции с прямой цепью не могут привести сами по себе к бесконечно большой скорости химического превращения и к воспламенению и взрыву. Тот общеизвестный факт, что фотохимическая реакция хлора с водородом при достаточно высоких интенсивности освещения и давлении смеси завершается взрывом, объясняется тем, что при достаточно большой скорости цепной реакции тепловыделение превышает теплоотвод, в результате чего возникает тепловой взрыв. В этом случае цепная реакция не является непосредственной причиной взрыва. Лишь

* В изотермических условиях

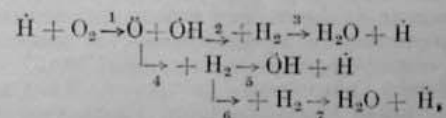
специальный тип цепных реакций, открытых и широко исследованных советской кинетической школой, обладает такими свойствами автокаталитического процесса, которые приводят к непрерывному саморазгону реакции, переходящему во взрыв и в изотермических условиях. Это так называемые *разветвленные цепные реакции*.

Особенностью разветвленной цепи является то, что в ней наряду с реакциями продолжения цепи, в которых лишь восстанавливаются вошедшие в реакцию активные центры, время от времени возникают и такие реакции, в которых взамен одного прореагировавшего активного центра возникает по крайней мере два новых. Наиболее типичным и хорошо изученным примером разветвленной цепи является реакция водорода с кислородом [7]. Приведем основную часть ее схемы *.

Схема разветвленной цепной реакции



Согласно этой схеме, разветвление цепи дает две параллельные цепи реакций:



В итоге за один цикл превращений каждый вступающий в реакцию атом Н приводит к образованию двух молекул воды и трех новых атомов Н, согласно суммарной термонейтральной реакции:



Поскольку активность реакционных центров связана главным образом с наличием свободной химической валентности (в атоме или радикале), как у $\dot{H}$, $\dot{O}H$, $\dot{O}$, то на основании приведенного примера можно сказать, что разветвление цепи осуществляется через цикл элементарных реакций, в которых вместо одной, вступившей в реакцию свободной валентности, возникают три новых. Это по существу проявляется уже на первом звене разветвления:



В остальных семи реакциях полного цикла происходит лишь возобновление свободной валентности без умножения их числа.

Появление на каком-либо звене прямой цепи реакции разветвления, т. е., образование взамен одного прореагировавшего двух новых начал-

* Принципиальные основы этой схемы сформулированы Льюисом и Эльбе [43]; подробное изложение экспериментальных данных и теоретический анализ кинетики даны в монографии Налбандяна и Воеводского [7].

ных центров, эквивалентно уменьшению вероятности обрыва цепи. Эффективная вероятность обрыва (с учетом разветвлений) составит:

$$\beta_{эф} = \beta - \delta \quad (2.4)$$

и соответственно общая длина цепи:

$$\nu' = 1 / \beta_{эф} = \frac{1}{\beta - \delta} \quad (2.5)$$

Скорость реакции в случае разветвленной цепи, так же как в случае прямой цепи, определяется длиной цепи ν' и скоростью образования начальных центров n_0 :

$$w = n_0 \nu' = \frac{n_0}{\beta - \delta} \quad (2.6)$$

При наличии двух реакций разветвления, как при окислении водорода, скорость процесса лимитируется эндотермичной стадией (2). Современные опыты показали [5], что энергия активации для цепного воспламенения водорода равна теплоте, поглощаемой в реакции (2), $E_{эф} = 15$ ккал.

При $\beta = \delta$ общая длина цепи становится бесконечной; становится бесконечно большой и скорость химического превращения, несмотря на то, что величина n_0 может оставаться сколь угодно малой.

Таким образом, реакции с разветвленными цепями могут приводить к взрыву при условии равенства вероятностей разветвления и обрыва, при любой, сколь угодно малой, но конечной скорости зарождения начальных центров реакции. Условием цепного взрыва является:

$$\text{или} \quad \begin{aligned} \beta_{эф} &= \beta - \delta = 0 \\ \beta &= \delta \end{aligned} \quad (2.7)$$

или, учитывая (2.2)

$$\delta \nu = 1. \quad (2.8)$$

Для возникновения цепного взрыва достаточно, чтобы на каждые два звена прямой цепи (один цикл) имело место хотя бы одно разветвление. Если это условие выполняется при данной температуре, то переход медленной реакции во взрыв может произойти при отводе всего выделяющегося тепла, т. е. в строго изотермических условиях.

Развитие цепной реакции во времени

Изменение скорости разветвленной цепной реакции во времени (при неизменных физических условиях) определяется изменением во времени текущей концентрации активных центров, равным сумме начальной скорости генерирования центров и скорости их образования в результате разветвлений за вычетом скорости уничтожения их в результате обрыва цепи, т. е.

$$\text{или} \quad \begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= n_0 + \frac{\delta}{\Delta\tau} n - \frac{\beta}{\Delta\tau} n \\ \frac{dn}{dt} &= n_0 + (f - g) n, \end{aligned} \quad (2.9)$$

где $\Delta\tau$ — промежуток времени между двумя последовательными реакциями цепи, так что полное время развития цепи

$$\tau = \nu \cdot \Delta\tau; \quad (2.10)$$

$\frac{\delta}{\Delta\tau} = f$ и $\frac{\beta}{\Delta\tau} = g$ — кинетические коэффициенты разветвления и обрыва цепи.

Интегрирование уравнения (2.9) при граничном условии $n = 0$ при $t = 0$ дает:

$$n = \frac{n_0}{f - g} [e^{(f-g)t} - 1]. \quad (2.11)$$

Уравнение (2.11) представляет важнейший вывод цепной теории — закон самоускорения во времени разветвленной цепной реакции. Здесь величина

$$(f - g) = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau} = \varphi, \quad (2.12)$$

определяет вероятность продолжения цепи благодаря разветвлениям и, как видно из уравнения (2.11), скорость нарастания во времени числа активных центров. Так как, по определению, все наличные активные центры вступают в реакцию за время $\Delta\tau$, суммарная скорость разветвленной цепной реакции равна

$$w = \frac{dn}{dt} = \frac{n_0}{\varphi \Delta\tau} (e^{\varphi t} - 1) \quad (2.13)$$

или

$$w = A (e^{\varphi t} - 1). \quad (2.14)$$

В некоторых случаях развитие цепной реакции во времени происходит при значительной начальной концентрации активных центров, создаваемой посторонним источником или в предшествующей стадии сложного процесса. Тогда постоянная интегрирования определяется из условия, что при $t = 0$ $n = c_0$; c_0 — начальная концентрация активных центров, так что постоянная интегрирования равна

$$\frac{\ln [n_0 + (f - g) c_0]}{f - g}$$

и

$$n_0 + (f - g) n = [n_0 + (f - g) c_0] e^{(f-g)t},$$

откуда

$$n = \frac{[n_0 + (f - g) c_0] e^{(f-g)t} - n_0}{f - g}. \quad (2.15)$$

Скорость реакции в этом случае равна:

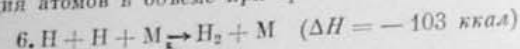
$$w = \frac{dn}{dt} = \frac{[n_0 + (f - g) c_0] e^{(f-g)t} - n_0}{(f - g) \Delta\tau} = \frac{(n_0 + \varphi c_0) e^{\varphi t} - n_0}{\varphi \Delta\tau}. \quad (2.16)$$

При $e^{\varphi t} \gg 1$

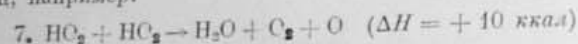
$$w = (n_0 + \varphi c_0) e^{\varphi t} / \varphi \Delta\tau, \quad (2.17)$$

что отличается от (2.14) величиной предэкспоненциального множителя $A' = \frac{n_0 + \varphi c_0}{\varphi \Delta\tau}$ вместо $A = n_0 / \varphi \Delta\tau$. Ускорение реакции во времени, определяемое величиной φ , остается в обоих случаях одинаковым. Но при более высокой начальной скорости реакции ускоряется процесс накопления тепла и переход от чисто цепного изотермического к цепочно-тепловому ускорению реакции.

В исходном уравнении (2.9) принято, что скорости образования и гибели активных центров пропорциональны их концентрациям, как это, например, соответствует в схеме окисления водорода реакциям 5 (линейный обрыв) и 2, 3 (линейное разветвление). Но, кроме того, возможна рекомбинация атомов в объеме при тройных столкновениях типа



со скоростью, пропорциональной $(\text{H})^2$ — (квадратичный обрыв), а также зарождение активных центров в результате столкновения двух менее активных частиц, например:



со скоростью пропорциональной $(\text{H}_2)^2$ (квадратичное разветвление или положительное взаимодействие цепей).

Учет квадратичных обрыва и разветвления цепей приводит к уравнению:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n + (f - g)n^2. \quad (2.18)$$

Границы цепного воспламенения

Цепное воспламенение в чистом виде осуществляется только при низких давлениях (обычно значительно ниже 1 атм), когда отсутствует более или менее заметный разогрев смеси за счет реакции и его влияние на самоускорение реакции. Границы областей цепного воспламенения в этих

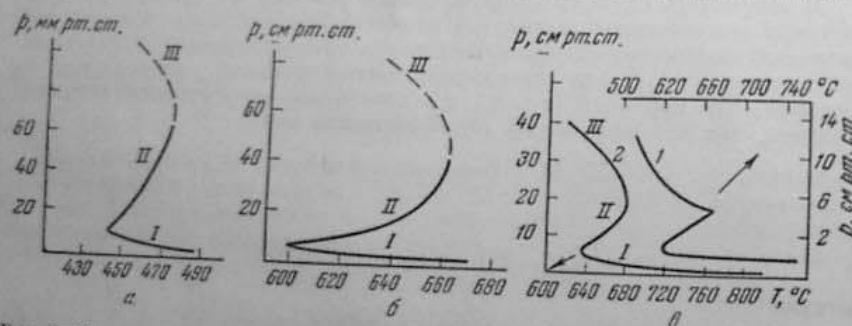


Рис. 7. Границы цепного воспламенения кислородных смесей стехиометрического состава:
а — H_2 (по Нелбандину и Воеводскому [7]); б — CO (по Загулину [4]); в: (1) — C_2H_4 (по Андреасу и Нейману [1]); (2) — CH_4 (по Нейману и Егорову [9]).

условиях обусловлены общими законами разветвления цепей и имеют одинаковую форму для смесей кислорода с углеводородами, водородом и окисью углерода, как это видно из рис. 7. Характерным для всех этих систем является наличие в области сравнительно низких давлений двух пределов воспламенения по давлению, получивших объяснение только на основе теории разветвленных цепных реакций.

Исчезновение воспламенения и при понижении и при повышении давления объясняется двояким способом обрыва цепей: во-первых, возможностью обрыва цепей при столкновении атомов и радикалов со стенкой (например, рекомбинация на стенках, H , O и OH , например по реакции 4, схемы на стр. 21); во-вторых, при их столкновениях с молекулами

продуктов реакции и с другими нейтральными молекулами в объеме (рекомбинация H и O при тройных столкновениях по реакции типа 6). Вероятность обрыва цепей первым способом возрастает с облегчением диффузии активных центров реакции к стенкам сосуда, т. е. с понижением давления, так что соответствующий кинетический коэффициент обрыва:

$$g_{\text{ст}} \sim D \sim 1/r.$$

Одновременно с понижением давления уменьшается и вероятность разветвления цепи f , что также приводит к уменьшению $\varphi = f - g$. В итоге воспламенение при $p < p_1$ делается невозможным и вследствие усиленной гибели центров на стенке, и вследствие замедленной скорости их образования в объеме в результате разветвлений цепи.

Вероятность обрыва цепи в объеме возрастает по мере увеличения концентрации реагирующей смеси и инертного разбавителя, т. е. с повышением общего давления, так что соответствующий кинетический коэффициент обрыва $g_{\text{об}} \sim p^n$. Поскольку активные центры рекомбинируют в объеме главным образом в результате тройных столкновений, вероятность гибели центров в объеме возрастает с давлением быстрее, чем затрудняется их диффузия к стенке, и быстрее, чем возрастает образование новых центров в объеме в результате бимолекулярных реакций разветвления. Это и приводит к тому, что с повышением давления выше p_2 воспламенение снова становится невозможным.

Все, что затрудняет достижение активными центрами стенок сосуда, например, увеличение его диаметра, снижает нижний предел воспламенения и расширяет область воспламенения к низким давлениям. Все, что увеличивает эффективность самой поверхности к рекомбинации активных центров (покрытие стекла специальными солями, замена стекла металлами), повышает p_1 и сужает область воспламенения [7, гл. III].

Все, что увеличивает эффективность рекомбинации активных центров в объеме, например введение в качестве разбавителя CO_2 вместо N_2 или так называемых отрицательных катализаторов*, снижает верхний предел и сужает область воспламенения.

Учет обрыва цепей на стенках представлен в кинетическом уравнении дополнительным членом $(-Kn)$:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g - K)n. \quad (2.19)$$

Величина K определяется либо эффективностью поверхности к рекомбинации активных центров, когда лимитирует скорость реакции (кинетическая область), либо скоростью переноса активных центров к стенке, когда скорость реакции значительно превышает скорость диффузии (диффузионная область). Для общего случая кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n + D\nabla^2 n, \quad (2.20)$$

в котором $\nabla^2 n$ соответствует форме сосуда — плоский, цилиндрический, сферический (см. § 8).

На пределе цепного воспламенения

$$dn/dt = 0 \quad (2.21)$$

* Таково, например, действие на воспламенение водорода и углеводородов вода, который в ничтожных концентрациях ($< 10^{-3}$ моля) заметно снижает p_2 . По Хиншельвуду [26, стр. 167], действие галогенов сводится к замене атомов водорода малоактивными атомами галогена: $\text{H} + \text{J}_2 \rightarrow \text{HJ} + \text{J}$ ($\Delta H = -36 \text{ ккал}$).

Значительное расширение границ цепного воспламенения водорода наблюдалось при введении в смесь атомов Н или О, создаваемых в разряде или фотохимическим путем. Поскольку начальная концентрация активных центров не входит в условие цепного воспламенения (2.21), а возможность прогрессивного разогрева здесь также исключена (что показано невыполнением критерияльного соотношения (1.21)), этот эффект объясняется так называемым положительным взаимодействием цепей — увеличением эффективного коэффициента разветвления за счет образования активных центров при экзотермической реакции малоактивных радикалов HO_2 (по реакции 7 на стр. 24). Это приводит не только к более быстрому самоускорению реакции во времени, согласно (2.18), но и к достижению условия цепного воспламенения (2.7) при большей вероятности обрыва цепей на стенке и в объеме.

Область воспламенения между двумя пределами обычно ограничена давлениями, не превышающими десятых долей атмосферы для кислородных смесей. В пересчете на воздушные смеси это составляет примерно 0,5 атм. Если же учесть, что с разбавлением инертным газом возрастает вероятность обрыва цепей в тройных столкновениях в объеме, то давление второго предела должно возрастать значительно медленнее. Действительно, при переходе от водородокислородной смеси к воздушной p_2 повышается менее чем на 30%, а при большей эффективности молекулы M в реакции обрыва, например при разбавлении смеси ($\text{H}_2 - \text{O}_2$) CO_2 , предел даже снижается [7, стр. 78]. Таким образом, для смесей H_2 — воздух и аналогичных им возможность цепных пределов воспламенения при давлениях, значительно превышающих атмосферное, следует считать исключенной. Однако это отнюдь не означает, что в этих условиях исключена и сама возможность влияния стенок на процессы, идущие в объеме. В условиях интенсивного турбулентного обмена, как в цилиндре двигателя или при быстром впуске в бомбу, становится возможным и проникновение в объем продуктов реакции на стенках и гибель на стенках активных промежуточных продуктов объемной реакции. Вопрос о фактической роли стенок в процессе воспламенения должен поэтому решаться в каждом конкретном случае, исходя из оценки для данных условий времени турбулентной диффузии.

Цепочно-тепловой взрыв

Как видно из рис. 7, при повышении давления значительно выше второго предела, при $p > p_2$ снова возникает воспламенение. Этот эффект повышения давления, помимо возможного усиления разветвлений цепи, связан также с увеличением скорости тепловыделения и возникновением теплового саморазгона реакции. Наиболее вероятно, что воспламенение выше третьего предела (до сих пор недостаточно исследованного) * представляет общий вид автокаталитического теплового взрыва — *цепочно-тепловое воспламенение*.

Особое место в явлениях горения занимает сочетание теплового взрыва со специальным механизмом разветвлений, который сам по себе не может привести к цепному воспламенению. В отличие от простых разветвлений, которые осуществляются непосредственно начальными активными центрами, например частицами OH и H при окислении водорода, при окисле-

* Третий предел воспламенения наиболее четко установлен для смесей метана и этана с кислородом (см. рис. 7); для смесей водорода и CO лишь констатирована возможность воспламенения при давлениях, значительно превышающих второй предел, но сама граница третьего предела остается до сих пор недостаточно определенными (см., например, рис. 52 в [7]).

нии углеводородов источником разветвлений являются относительно устойчивые продукты неполного окисления углеводородных радикалов — органические перекиси или альдегиды. Поскольку такие разветвления происходят относительно редко и через значительный промежуток времени после образования промежуточного продукта (в соответствии со степенью его устойчивости при данных температуре и давлении), они приводят к крайне замедленному ускорению реакции, по сравнению с реакцией, идущей через обычные разветвления. Соответственно, в процессе развития реакции расходуется значительная доля исходного вещества, вследствие чего, несмотря на положительное значение величины φ , нарастание скорости реакции может прекратиться без перехода во взрыв. Этот вид самоускоряющейся цепной реакции без воспламенения представлен кривыми 1, 2 и 3 на рис. 8 и назван *вырожденным взрывом*, а соответствующий механизм разветвлений через реакции промежуточного продукта — *вырожденными разветвлениями*. К нему относятся практически все самоускоряющиеся процессы окисления углеводородов.

При вырожденных разветвлениях воспламенение возможно только при достижении такой скорости реакции и тепловыделения, при которой на цепное ускорение накладывается тепловой саморазгон реакции, приводящий к тепловому взрыву. Таким образом, для воспламенения при вырожденных разветвлениях должны быть выполнены два условия: 1) $\varphi > 0$; 2) $w \geq w_{\text{крит}}$.

Рассмотренное выше в качестве примера автокаталитического теплового взрыва воспламенение смеси этана с кислородом есть по существу цепочно-тепловое воспламенение с вырожденными разветвлениями. На этом примере видно, что из общей продолжительности периода индукции лишь малая часть (0,3 из 1,3 сек.) относится к тепловому саморазгону. Таким образом, период индукции воспламенения такого типа можно представить в виде суммы:

$$\tau_i = \tau_{\text{цеп}} + \tau_{\text{теп}}, \quad (2.22)$$

в которой период цепного изотермического ускорения реакции по механизму вырожденных разветвлений занимает основную часть. Если период индукции цепного воспламенения водорода даже при очень низких давлениях внутри полуострова воспламенения и температурах ниже 500° не превышает десятых долей секунды [7, стр. 114], то периоды индукции реакций с вырожденными разветвлениями могут достигать десятков минут.

Второе условие цепочно-теплового воспламенения, согласно уравнению (2.17), может быть представлено в виде:

$$w = A e^{\epsilon t} \geq \epsilon, \quad (2.23)$$

где

$$A = \frac{n_0 + \varphi_0}{\varphi \Delta \tau}.$$

На основе общих соображений, а также данных опытов Неймана и Егорова [9], для коэффициента цепного ускорения принято соотношение:

$$\varphi = f(z) p^{\alpha} e^{-\epsilon_{\text{инт}}/T}, \quad (2.24)$$

где $f(z)$ выражает зависимость от состава смеси.

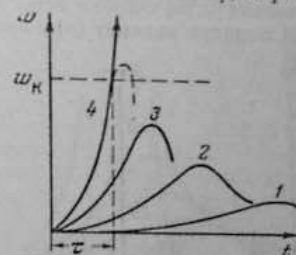


Рис. 8. Ускорение реакции при вырожденном взрыве (по Семенову [10, стр. 133])

Из (2.23) следует, что $\tau = [\lg(c/A)]2,3/\varphi$. Это показывает слабое влияние на величину τ предэкспоненциального множителя A . Так, в опытах Преттра [32] по окислению пентана при 533°K было найдено, что $\varphi = 1,1 \text{ сек}^{-1}$; $\tau = 105 \text{ сек}$. При увеличении A в 100 раз τ уменьшается на 4,5 сек, т. е. менее чем на 5% от первоначальной величины. Поэтому условие (2.23) может быть заменено более простым: $\varphi\tau = \text{const}$

или

$$f(x) p^n e^{-E_{\text{эф}}/RT} \tau = \text{const.} \quad (2.25)$$

Уравнение (2.25) широко используется для определения эффективных значений порядка реакции (n) и энергии активации ($E_{\text{эф}}$) в периоде индукции цепочно-теплого воспламенения.

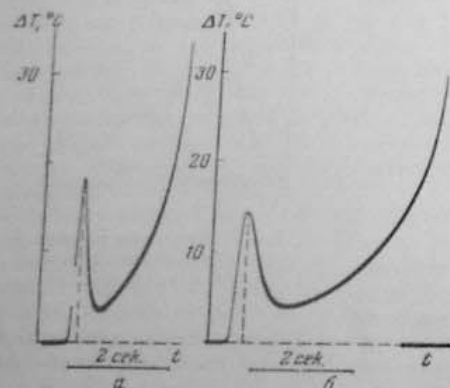


Рис. 9. Регистрация разогрева перед воспламенением в смесях:

а — $\text{CH}_2\text{O} + 3\text{O}_2 + 9\text{He}$; 526°C ; $p_0 = 18,87 \text{ мм рт. ст.}$;
б — $\text{CH}_2\text{O} + 3\text{O}_2 + 9\text{Ar}$; 526°C ; $p_0 = 10,95 \text{ мм рт. ст.}$
(по Банне [41]).

В заключение в качестве наглядного примера цепочно-теплого взрыва приведем воспламенение формальдегида, исследованное Банне [41]. Он изучал постепенный переход от медленной самоускоряющейся реакции к самовоспламенению в смесях формальдегида с O_2 и различными инертными газами в цилиндрическом кварцевом сосуде радиусом $r = 2,2 \text{ см}$. Приведенные на рис. 9 образцы регистраций показывают начальный нагрев газа выше температуры стенок «пирометра», вызванный сжатием при впуске, последующее охлаждение почти до полного выравнивания температуры газа и стенки сосуда, и, наконец, непрерывное повышение температуры вплоть до взрыва. Таким образом, предвзрывной прогрессирующий саморазогрев газа возникает только спустя значительное время (в данном случае до 1 сек) после установления стационарной температуры в газе. Это указывает на автокаталитический характер развития в основной стадии предвзрывного процесса, идущего не только без кооперации перекисных соединений.

Кривые на рис. 10, соответствующие постепенно возрастающему начальному давлению смеси, представляют изменения температуры в ходе реакции при переходе от самоускоряющейся реакции без воспламенения, типа «вырожденного взрыва», к тепловому взрыву. Как видно из рис. 10, этот переход осуществляется при некоторой критической скорости тепло-

выделения. Если принять величину разогрева ΔT в качестве меры скорости тепловыделения, т. е. что

$$\frac{dq}{dt} \approx k\Delta T,$$

то по отношению площадей s/S , ограниченных кривой $\Delta T(t)$ (на рис. 10), где s соответствует разогреву до $\Delta T_{\text{макс}}$; S — разогреву при полном выделении теплоты реакции, можно оценить долю израсходованного исходного горючего в момент максимального тепловыделения. В случае обрыва регистрации перед взрывом площадь всей диаграммы (S) может быть оценена экстраполяцией по зависимости $S(p)$. Как показывают эти измерения, для вырожденного взрыва $s/S = 0,45$, а при переходе в самовоспламенение — $s/S < 0,3$. Если учесть, что часть выделившегося тепла отводится в стенки, этот результат можно считать подтверждением того, что «вырожденный взрыв» обусловлен израсходованием в процессе медленного ускорения реакции около половины исходного вещества.

В соответствии с исходным положением «стационарной теории» теплового взрыва измерения обнаруживают значительное различие температур у стенки (на расстоянии 4 мм) и по оси сосуда ($r = 22 \text{ мм}$), с отношением $\Delta T_{\text{ось}}/\Delta T_{\text{ст}} \approx 3$. Предвзрывной разогрев в смесях различного состава колеблется в небольших пределах: $\Delta T = 40 \pm 3^\circ$.

Из приведенных в работе прямых в координатах $\lg \frac{p}{p_0} - \frac{1}{T}$ следует значение $E \approx 43 \text{ ккал}$ (полагая, что порядок реакции равен $n = 2$). При температуре опытов 793°K величина предвзрывного разогрева в цилиндрическом сосуде согласно «стационарной теории»

$$\Delta T = 1,37 \frac{RT_0^2}{E} = \frac{1,37 \cdot 2 \cdot 793^2}{43000} \approx 40^\circ,$$

что совпадает со средним значением $\Delta T_{\text{макс}}$ из опытных данных. Значительно неопределенней вычисление критерия теплового самовоспламенения по «стационарной теории» (1.24) главным образом из-за неопределенности в оценке k (и входящих в него стехиометрических множителя и порядка реакции). В связи с этим автор заменяет в уравнении (1.24) $\Delta T \sim k e^{-E/RT}$ полуэмпирическим выражением скорости тепловыделения, полученным Бенсоном [19] для сферического сосуда:

$$\frac{dq}{dt} \approx \frac{6k\Delta T}{r^2}, \quad (2.26)$$

которое может быть вычислено по измеренному значению предвзрывного разогрева, так что для критерия воспламенения по «стационарной теории» получается:

$$\delta_{\text{кр}} = \frac{6E}{RT_0^2} \Delta T. \quad (2.27)$$

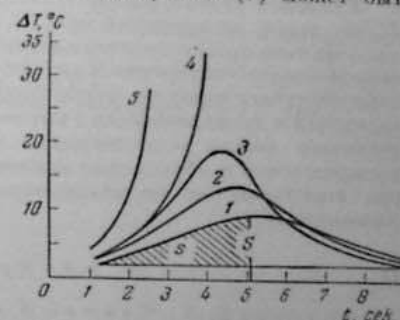


Рис. 10. Разогрев в смесях $\text{CH}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{N}_2$ при 520° и давлениях от 84,5 до 117,5 мм рт. ст. (по Банне [41]):

1 — 84,5 мм рт. ст.; 2 — 92,1 мм рт. ст.; 3 — 98,5 мм рт. ст.; 4 — 104,5 мм рт. ст.; 5 — 117,5 мм рт. ст.

При использовании соотношения (2.26), полученного для сферы, применительно к цилиндру, необходимо, кроме того, привести характеристический размер к сфере с равным соотношением поверхности к объему. Радиусу данного цилиндра 2,2 см соответствует «эквивалентный» радиус сферы 3,1 см. В итоге критерий воспламенения, рассчитанный по (2.27),

$$\delta_{кр} = \frac{6 \cdot 43000}{2 \cdot 793^2} \cdot 40 \cdot \left(\frac{2,2}{3,1}\right)^2 = 4,1$$

(вместо $\delta_{кр} = 2$ по теории *).

Учитывая приближенность использованных при расчете соотношений (2.26), такое расхождение нельзя считать чрезмерным. Таким образом, получаем прямое подтверждение того, как в типичном явлении автокаталитического цепочечно-теплового воспламенения сочетаются законы самоускорения реакции, вытекающие из механизма вырожденных разветвлений и проявляющиеся в вырожденном взрыве, с основными законами теплового взрыва — соотношением Семенова — Загулина для пределов воспламенения и абсолютные значения предвзрывного разогрева и критерия воспламенения по «стационарной теории» теплового взрыва Франк-Каменецкого.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Е. А., Нейман М. Б. Ж. физ. химии, 4, 33 (1933).
2. Воеводский В. В., Кондратьев В. Н. Успехи химии, 19, 673 (1950).
3. Гиммельман Г. А., Нейман М. Б. Ж. физ. химии, 9, 716 (1937).
4. Загулин А. В. Ж. физ. химии, 4, 92 (1933); 8, 275 (1928).
5. Кармилова Л. В., Набандия А. В., Семенов Н. Н. Ж. физ. химии, 32, 1193 (1958).
6. Кондратьев В. Н. Успехи химии, 26, 861 (1957).
7. Набандия А. В., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М., Изд-во АН СССР, 1949.
8. Нейман М. Б., Сербинов А. И. Ж. физ. химии, 3, 75 (1932).
9. Нейман М. Б., Егоров Л. Н. Ж. физ. химии, 3, 61 (1932).
10. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
11. Семенов Н. Н. Успехи физ. наук, 23, 251 (1940).
12. Семенов Н. Н. Успехи химии, 20, 673 (1951).
13. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1954.
14. Тодес О. М. Ж. физ. химии, 13, 868 (1939).
15. Тодес О. М., Мелентьев П. В. Ж. физ. химии, 13, 1594 (1939).
16. Тодес О. М., Мелентьев П. В. Ж. физ. химии, 14, 1026 (1940).
17. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Изд-во АН СССР, 1947.
18. Allmand A. J. Z. phys. Chem., 120, 1 (1926).
19. Benson S. W. J. Chem. Phys., 22, 46 (1954).
20. Bodenstein M., Dux W. Z. phys. Chem., B 85, 297 (1913).
21. Bone W. A., Townsend D. T. A. Flame and Combustion in Gases. London, 1927.
22. Coward H. F. J. Chem. Soc., 1382 (1934).
23. Dixon H. B., Coward H. F. Trans. Chem. Soc., 98, 514 (1939).
24. Egerton A., Gates S. F. J. Inst. Petr. Technol., 13, 256 (1927).
25. Helmore W. Science of Petroleum, v. IV, p. 2970. Oxford University Press, 1938.
26. Hinshelwood C. N. The Kinetics of Chemical Change. Oxford, 1942.
27. Mallard E., Le Chatelier H. L. Compt. rend., 91, 825 (1880); Ann. mines, 8, Ser. IV, 289 (1883).
28. Mason W., Wheeler R. V. J. Chem. Soc., 121, 2679 (1922); 125, 1869 (1924).

* Автор, используя при расчете меньшую величину разогрева (без поправки на теплоотдачу), $\Delta T_{\text{макс}} = 24^\circ$, регистрируемую перед взрывом и далекую от теоретического значения, получает $\delta_{кр} = 2$, точно совпадающее с теорией.

29. Masson H. J., Hamilton W. F. Industr. and Engng. Chem., 19, 1335 (1927); 20, 813 (1928).
30. Nernst W. Z. Elektrochem., 24, 335 (1918).
31. Norrish R. G. W., Griffiths. Proc. Roy. Soc., 139, 147 (1939).
32. Prettre M. Third Symposium on Combustion. N. Y., 1949, p. 397.
33. Shuler K. E. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, p. 56.
34. Taffanel, le Floch. Compt. rend., 157, 469 (1913).
35. Taffanel. Compt. rend., 157, 714 (1913).
36. Taffanel. Compt. rend., 158, 42 (1914).
37. Tausz J., Schulte F. Z. Vereines dtsch. Ingr. (ZVDI), 68, 574 (1924).
38. Thompson N. J. Industr. and Engng. Chem., 21, 134 (1928).
39. Thon N. Die Chlorknallgasreaktionen (Fortschritte der Chemie. Berlin, 1926).
40. Tizard H. T., Pye D. R. Philos. Mag., 44, 79 (1922).
41. Vanprée M. Bull. Soc. chim., Belg., 64, 235 (1955).
42. Van't Hoff J. G., Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. М., ОНТИ — Химтеорет, 1936.
43. Lewis B., v. Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases. Cambridge, 1939. Русский перевод: Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. Под ред. Д. А. Франк-Каменецкого. М., ИЛ, 1948.

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

§ 3. ХОЛОДНОЕ ПЛАМЯ

Две температурные зоны воспламенения углеводородов

Явления воспламенения углеводородов представляют наиболее обстоятельно исследованный тип сложного цепного процесса, протекающего по механизму вырожденных разветвлений. Специальный интерес к воспламенению углеводородов, помимо их технических применений, оправдывается и тем, что здесь наиболее наглядно проявляется связь между кинетическими особенностями предпламенного процесса и характером рождающегося пламени.

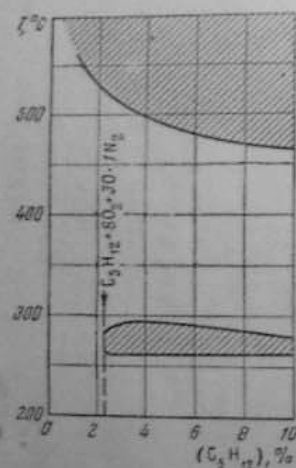


Рис. 11. Границы воспламенения пентановоздушных смесей при атмосферном давлении (по Преттру [119])

стр. 11]. Однако опыты Тауненда с сотрудниками [129], проводившиеся тем же методом, но в широком диапазоне давлений, показали, что исчезновение воспламенения в определенном интервале промежуточных температур наблюдается для всех составов смеси, но при различных давлениях. Представленные на рис. 12 данные Тауненда и Мэндлейкера [133] для пентано-воздушных смесей показывают следующее:

Со сложной природой воспламенения углеводородов столкнулись уже в первых систематических исследованиях воспламенения воздушных смесей алканов. Так, на рис. 11 приведены данные, полученные Преттром [119] методом выпуска для воздушных смесей пентана. Из этих данных видно, что при неизменном (атмосферном) давлении и неизменном составе смеси воспламенение наблюдается в интервале 270—290°, затем исчезает при повышении температуры от 290 до 450° и снова появляется при температурах выше 450°. На основании этих опытов Преттр пришел к заключению, что воспламенение при низких температурах возможно только при избытке горючего против стехиометрии — «в смесях с воздухом, содержащих такое количество горючего, при котором невозможно полное его окисление...» [119,

1) для каждого состава смеси существует некоторое критическое давление, при котором происходит резкое снижение (почти на 200°) температуры самовоспламенения;

2) чем бедней смесь, тем выше критическое давление этого перехода;

3) в области смесей с избытком воздуха скачок температуры самовоспламенения меньше; иначе говоря, несколько снижена граница зоны высоких температур и повышена граница зоны низких температур.

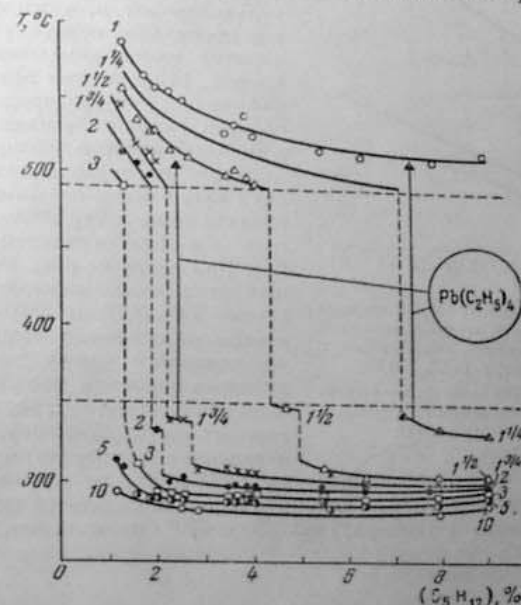


Рис. 12. Две температурные зоны воспламенения пентановоздушных смесей.

Цифры при пикетах обозначают давление смеси (атм.) (по Тауненду и Мэндлейкеру [133]). Стрелки обозначают повышение температуры воспламенения при введении $Pb(C_2H_5)_4$.

После этих опытов стало ясным, что заключение Преттра об особых свойствах смесей с недостатком воздуха для полного окисления обусловлено только тем, что для пентана при $\alpha > 1$ критическое давление перехода от высоких к низким температурам самовоспламенения лежит выше 1 атм. Критическое давление перехода, судя по данным Тауненда и Мэндлейкера, существенно зависит и от природы горючего, и, как это видно на рис. 13, понижается с уменьшением антидетонационной стойкости горючего [109, 132, 134]. Из приведенных опытов, в частности, следует, что при определении температуры самовоспламенения углеводородов любым методом, в котором не фиксируется концентрация паров горючего в газовой смеси, должны иметь место значительные колебания измеряемой температуры самовоспламенения, как это, например, и наблюдается в капельном методе при изменении скорости струи кислорода или воздуха. Эти колебания наблюдаемой температуры самовоспламенения обусловлены, в основном, колебаниями α в газовой фазе, около значения $\alpha_{кр}$, соответствующего при данном давлении переходу от высоких температур самовоспламенения

мого *холодного пламени*, в процессе распространения которого по объему смеси выделяется относительно небольшая часть химической энthalпии (обычно не более 20%), что соответствует неполному окислению топлива, главным образом, до CO и CH₂O. Наблюдаемое в холодных пламенах повышение давления частично обязано повышению температуры, а частичное — увеличению числа молекул от реакции. При столь незначительном повышении температуры ($\Delta T < 200-250^\circ$) термическое излучение не имеет особого вида, и наблюдаемое в холодном пламени свечение представляет собой особый вид, и наблюдаемое в холодном пламени свечение представляет собой особый вид, и наблюдаемое в холодном пламени свечение представляет собой особый вид. Как видно из рис. 16, после прохождения холодного пламени возникает вторичная окислительная реакция, при достаточном высоком давлении переходящая в настоящий взрыв — горячее пламя. Визуальные наблюдения холодных пламен вне области самовоспламенения при низких температурах неоднократно описывались многими исследователями, например при температурах около 240° для пентановоздушных смесей (см. рис. 11) или в заштрихованной зоне для гексановоздушных смесей на рис. 14. Однако только в работах Неймана с сотрудниками (см., например, [26]) впервые было установлено, что в низкотемпературной зоне самовоспламенения возникает после предварительного образования холодного пламени, т. е., что низкотемпературное самовоспламенение представляет *двухстадийный* (точнее, трехстадийный) процесс, в первой стадии которого медленное окисление рождает холодное пламя, и только последующее развитие реакции во второй стадии завершается горячим пламенем. Именно кинетическими особенностями холодного пламени стадии определяются и особые свойства низкотемпературного воспламенения.

Холодное пламя

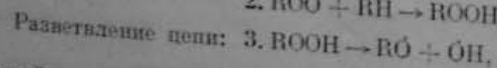
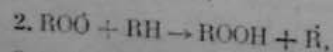
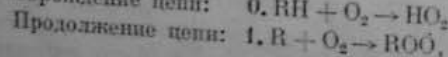
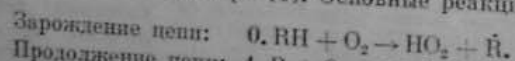
Исследования Неймана и его сотрудников [26] в области холодного пламени окисления углеводородов привели к двум основным выводам.

1. В течение периода индукции холодного пламени ($\tau_{\text{ин}}$) происходит образование органических перекисей и альдегидов по закону самоускоряющейся цепной реакции, так что концентрация этих продуктов следует уравнению:

$$(\text{Прод.}) = a \cdot e^{kt}. \quad (3.1)$$

2. Холодное пламя возникает при накоплении некоторой критической концентрации органических перекисей, при которой происходит их взрывной распад.

Величина $\tau_{\text{ин}}$, достигающая иногда десятков минут, показывает, что самоускорение реакции идет по механизму вырожденных разветвлений. Современные представления о цепном окислении углеводородов через органические перекиси в качестве активных промежуточных продуктов опираются на схему, предложенную Уббелде [135] и представляющей развитие на основе представлений о радикальных цепях идей перекисной теории окисления Баха — Энглера [6]. Основные реакции этой схемы:



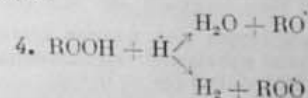
Образующийся при зарождении цепи радикал $\dot{R}$ (например, $C_2H_5\cdot$) возобновляется в реакции 2, с одновременным образованием относительно устойчивой молекулы гидроперекиси; в дальнейшем при ее распаде об-

разуются дополнительно два радикала. Согласно схеме, скорость образования перекисей автокаталитически возрастает во времени с увеличением их концентрации:

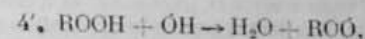
$$d(\text{Пер.})/dt = n_0 + \varphi(\text{Пер.}), \quad (3.2)$$

где n_0 — начальная скорость образования радикалов по реакции 0. Отсюда непосредственно следует полученная из опыта формула (3.4).

По мере накопления в системе свободных радикалов, наряду с мономолекулярным распадом перекисей по реакции 3, требующей значительной затраты энергии ($Q_{0-\text{он}} \approx 60 \text{ ккал}$), все большую роль начинают играть экзотермичные реакции:



или



приводящие и к образованию новой цепи (разветвлению) и к накоплению в системе тепла.

Образование алкоксильного радикала $RO\cdot$ с энергией, достаточной для его распада, приводит, как будет показано ниже (§ 4), к развитию либо особого механизма перекисного окисления, либо высокотемпературного окисления. В этом случае реакция 4 становится фактором самоторможения холодного пламени. Что касается термического эффекта экзотермичных реакций распада перекисей, то следует учитывать, что в определенном интервале температур нагрев не только не ускоряет, но даже тормозит холодное пламенное окисление (см. § 4). В итоге распространение холодного пламени осуществляется главным образом диффузией из зоны реакции в свежий газ радикалов $R\cdot$, $ROO\cdot$, либо без переноса тепла, либо независимо от него, а иногда даже вопреки ему.

Возможность холодного пламенного процесса, как чисто цепного воспламенения, подтверждается многочисленными наблюдениями распространения холодных пламен в настолько разбавленных смесях углеводородов и родственных горючих, что в них заведомо невозможен более или менее значительный разогрев, например с концентрацией горючего, превышающей стехиометрическую: в эфировоздушной смеси в 10 раз [140], в гексановоздушной смеси в 20 раз, в гексанокислородной смеси в 60 раз [191]. Именно, на примере холодных пламен в сильно разбавленных воздушных смесях CS_2 в работе Семенова и Воронкова была создана теория распространения холодных пламен без разогрева (см. § 14).

Сама возможность цепного воспламенения в результате вырожденных разветвлений обусловлена специфическими особенностями холодного пламенного процесса, именно тем, что воспламенение в этом случае связано с неполным превращением исходного вещества, расхождение которого не только не замедляет, но даже увеличивает скорость цепного распада перекисей.

Принципиально важный вопрос о цепной или термической природе взрывного распада перекисей явился предметом специальных исследований.

Согласно данным опытов Неймана с сотрудниками [25], при впуске паров органической перекиси (диэтилперекиси — $(C_2H_5)_2OO$, или гидроперекиси метила — CH_3OOH) в нагретый кварцевый сосуд при $210-250^\circ$ и давлениях 5—13 мм рт. ст. наблюдается взрывной распад перекиси с характерным для холодного пламени свечением. По утверждению

авторов, наблюдаемое давление взрывного распада перекиси и есть (приблизительно) то критическое парциальное давление перекисей, которое создается при окислении углеводородов перед возникновением холодного пламени. Хотя этими же опытами установлено, что критическое давление взрыва перекиси понижается с повышением температуры в соответствии с формулой для пределов теплового взрыва (1.19), однако авторы приходят к заключению о цепной природе взрывного распада перекисей по следующим основаниям:

1) предэкспоненциальный множитель в константе скорости реакции распада перекисей $k = 3 \cdot 10^8 e^{-22000/RT}$ примерно в $3 \cdot 10^4$ раз меньше этого множителя для мономолекулярных реакций [см. § 1 уравнение (1.4)];

2) измеренный период индукции для взрыва диэтилперекиси составляет при 210° 0,4 сек., что вдвое превышает вычисленный по теории теплового взрыва [уравнение (1.30)] — 0,2 сек.;

3) разбавление азотом снижает критическое давление взрывного распада перекисей, аналогично тому, как разбавление азотом бутанокислородной смеси сокращает период индукции возникновения холодного пламени [7]; такой эффект инертного разбавителя, вызванный затруднением диффузии активных центров к стенке реакционного сосуда, является одним из решающих признаков цепной природы процесса.

Однако опыты с распадом диэтилперекиси, проведенные в аналогичных условиях английскими исследователями [84, 85], привели к прямо противоположному заключению о чисто термической природе взрывного распада перекисей:

1) предельные давления взрывного распада перекиси изменяются с температурой (в интервале $170-230^\circ$) в соответствии с формулой:

$$\lg p/T_0^2 = E/RT_0 + \text{const};$$

2) вычисленные по опытным данным численные значения левой части уравнения (1.24) для ряда сосудов оказались близкими к величинам, соответствующим стационарной тепловой теории 2,6—2,8 — для сферического сосуда (по теории 3.3); 1,3—2,2 — для цилиндрического (по теории 2.0);

3) получено также совпадение для периодов индукции, измеренных и вычисленных по приближенной формуле (1.30) для теплового взрыва;

4) ни изменение диаметра сосуда, ни разбавление инертными газами не оказывают заметного влияния на период индукции взрывного распада перекиси;

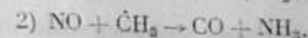
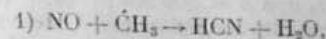
5) добавка NO вызывает значительное удлинение τ , например при 170° 15% NO удлиняют τ с 6 до 30 сек., а 30% NO — до 2 мин. [86, стр. 7];

6) введение в смесь $C_2H_6 + O_2$ взрывной концентрации перекиси не приводит к холоднотеплому воспламенению углеводорода при давлениях выше соответствующего предела возникновения холодного пламени в чистой смеси.

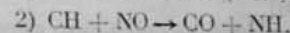
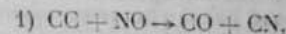
Эти опыты, показывающие, что в определенных условиях взрывной распад перекиси приобретает характер теплового взрыва, не являются, однако, отрицанием цепной природы этого явления. Так, отмеченное в п. 4 отсутствие влияния разбавления инертным газом на период индукции взрыва перекиси означает лишь, что здесь компенсированы два противоположных эффекта — замедление теплового и ускорение цепного процессов. В опытах Неймана действие инертного газа оценивалось по изменению $p_{\text{пред}}$, для которого компенсации могла не иметь места.

Решающим для заключения о цепной природе взрывного распада перекисей является обнаруженный в опытах Гарриса и Эджертона тормозя-

щий эффект NO. Как показано Хиншельвудом [87, стр. 92], NO оказывает специфическое тормозящее действие на цепной распад органических соединений, основанное на обрыве цепей, вследствие рекомбинации свободных радикалов:



Способность NO к такого рода реакциям со свободными радикалами, по-видимому, подтверждается и спектроскопическими наблюдениями [50] — исчезновением полос CC и CH в спектре углеводородных пламен при введении в них NO, что предполагает реакции типа:



Величина тормозящего эффекта NO, т. е. отношение скоростей распада в отсутствие и с примесью NO, может служить мерой *средней длины цепи*.

Судя по приведенным данным, средняя длина цепи при распаде перекиси значительно больше, чем при цепном распаде (крекинге) углеводородов. Это может служить дополнительным указанием на то, что взрывной распад перекисей развивается, в основном, по цепному механизму, т. е. с преобладанием экзотермических реакций типа (4 и 4'), по сравнению с эндотермической реакцией (3). С этой точки зрения, противоречивые результаты опытов Неймана и английских авторов находят простое объяснение в том, что цепной распад перекисей в определенных условиях (пониженного теплоотвода) может приобретать характер теплового взрыва, представляя, таким образом, в общем случае явление цепочно-теплового взрыва. Однако тепловой взрыв, в котором выделение тепла связано с образованием *конечных продуктов распада**, сам по себе не может создать необходимую для распространения холодного пламени локальную концентрацию активных центров и играет поэтому подчиненную роль в явлении холодного пламени.

С этой точки зрения представляется необоснованным толкование опытов Гарриса и Эджертона Франк-Камецеком, как «...убедительного доказательства неправильности представлений (о цепном характере взрыва перекисей).... поскольку... условие взрыва перекиси близко сходится с предвычисленным по нашему методу в допущении чисто тепловой природы взрыва...» [37, стр. 260].

Здесь ошибочно противопоставлены, как альтернативные, цепной и тепловой характеры взрывных реакций, в действительности составляющих последовательные стадии непрерывного ускорения реакции в цепочно-тепловом взрыве.

Рассмотрим вопрос о соотношении между пределами взрывного распада перекисей и критическими условиями возникновения холодного пламени углеводородов.

Согласно Нейману, «концентрация перекиси, необходимая и достаточная для возникновения холодного пламени углеводорода, в пределах погрешности эксперимента равна критической концентрации взрывного разложения перекиси» [25, стр. 340]. Этот вывод основан на том наблюдении, что в смеси $C_2H_6 + O_2$, в которой холодное пламя при $p > 300$ мм рт. ст. образуется только при $T > 280^\circ$, можно вызвать холодное пламя при более низкой температуре, например при 210° , если ввести такое

* Например, по реакции: $C_2H_5OOH \rightarrow C_2H_4 + O_2$, для которой, согласно работе [84], $\Delta H \approx 23$ ккал.

количество диэтилперекиси, которое как раз соответствует ее критическому давлению взрыва при этой температуре (в данном случае $p \approx 13$ мм рт. ст.). В аналогичных опытах Гарриса и Эджертона была взята пропано-кислородная смесь $C_3H_8 + O_2$ при $p = 100$ мм рт. ст. и $190-325^\circ$, т. е. *значительно ниже* предела возникновения холодного пламени ($p \geq 390$ мм рт. ст. при 350°).

При введении в этих условиях взрывной концентрации диэтилперекиси «сам пропан не воспламеняется даже при самых высоких температурах (до 325°)». На основании этого делается вывод, что «хотя нет сомнения в возможности воспламенить пропановые смеси распадом диэтилперекиси при более низких температурах, чем для той же смеси пропана отдельно, но что указывает влияние диэтилперекиси на период индукции, однако возможно получить взрывной распад диэтилперекиси и без воспламенения пропана» [85, стр. 15—16].

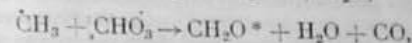
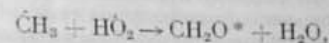
Из приведенных наблюдений следует, что перекиси индуцируют холодное пламя углеводорода только в определенных условиях, именно, когда состояние смеси не сильно удалено от пределов холодного пламени, как это было в опыте Неймана и Тутакина. Введение перекиси всегда сокращает период индукции холодного пламени и снижает его предел, но наличие в смеси взрывной концентрации перекиси, соответствующей данной температуре, не есть *достаточное* условие для возникновения холодного пламени при *любых* давлениях и даже при любом составе смеси, как это может быть поведено из приведенной выше формулировки Неймана. Иначе говоря, критическое парциальное давление перекисей, достигаемое перед возникновением холодного пламени углеводорода, отнюдь нельзя отождествлять с критическим давлением взрывного распада «чистой» перекиси при той же температуре. Этот вывод следует из того, что критическая скорость цепного распада перекиси отнюдь не определяется однозначно ее концентрацией. В частности, можно ожидать, что эта концентрация, при которой происходит взрывной распад перекиси, будет тем меньше, чем выше температура, ускоряющая первичную реакцию распада (3), и тем выше, чем выше давление, стабилизирующее перекиси, поскольку бимолекулярные реакции синтеза перекиси ускоряются с ростом давления сильнее, чем мономолекулярная реакция начала распада*.

Чем выше концентрация перекиси, при которой происходит ее взрывной распад, тем выше *интенсивность холодного пламени*, величина, характеризующая количество горячего, охваченного холоднотлеменным процессом, и тем самым количество активных продуктов, образующихся в холодном пламени, и его тепловой эффект. Именно эта величина определяет эффективность холодного пламени в развитии сложного низкотемпературного процесса воспламенения.

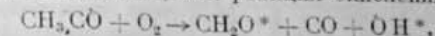
Для оценки интенсивности холодного пламени могут служить такие показатели, как повышение давления, соответствующее, в отсутствие разогрева, изменению числа молекул при реакции; повышение температуры в холодном пламени с разогревом; интенсивность специфического свечения.

Спектр холодного пламени эфира, впервые описанный Эмелеусом [75], был идентифицирован Кондратьевым [20, 21], как спектр возбужденного формальдегида с основными полосами в области $3600-4500$ Å. Соответствующая этим частотам энергия возбуждения — 76 ккал, не может быть сообщена достаточно для обнаружения числа молекул за счет термического возбуждения, и единственно возможным источником образования возбужденных молекул формальдегида являются радикаль-

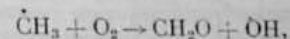
ные реакции с тепловым эффектом более 76 ккал. К числу их относятся реакции:



освобождающие около 100 ккал, или реакция окисления:



освобождающая около 110 ккал [99, стр. 154]. По мнению тех же авторов, из возможных источников образования CH_2O^* следует исключить реакцию окисления:



как выделяющую недостаточное количество энергии — 47 ккал**.

Возникновение возбужденных молекул CH_2O^* , как правило, обрывает цепь. Холоднотлеменное свечение является поэтому лишь индикатором на наличие свободных радикалов и мерой их концентрации в зоне холодного пламени. Сами же возбужденные молекулы CH_2O^* никакого участия в возникновении холодного пламени не принимают.

§ 4. МЕХАНИЗМ ВЫРОЖДЕННОГО РАЗВЕТВЛЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Отрицательный температурный коэффициент скорости окисления

Переход от холоднотлеменного к высокотемпературному механизму окисления углеводородов осуществляется, как постепенное изменение

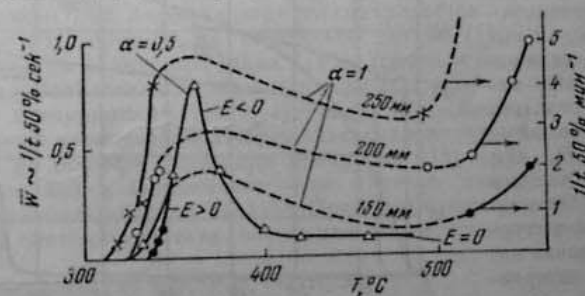


Рис. 17. Зависимость средней скорости окисления пентана кислородом от температуры. Состав смеси: $C_5H_{12} + 4O_2$. Мерой скорости реакции служит величина обратная времени половины превращения исходных веществ (по Айвазову и Нейману [1]).

процесса в пределах обширного диапазона температур. Сложному изменению границ воспламенения соответствует и сложное изменение зависимости скорости брутто-процесса от температуры — прекращение в определенном интервале температур возрастания скорости и даже ее уменьшение с ростом температуры (нулевой и отрицательный температурные коэффициенты окисления углеводородов).

* Обсуждение вопроса см. у Гейдона [79, стр. 62].
** По-видимому, это не учтено в статье Воеводского и Кондратьева [9].

* В § 7 будет указан еще один возможный фактор стабилизации перекиси при соизменении давления (см. стр. 84).

Из многочисленных наблюдений этого рода (опубликованных главным образом в середине 40-х годов) приведем из работы Айвазова и Неймана [1] данные об изменении с температурой средней скорости окисления пентана. Как видно из рис. 17, соответствующая этой скорости величина

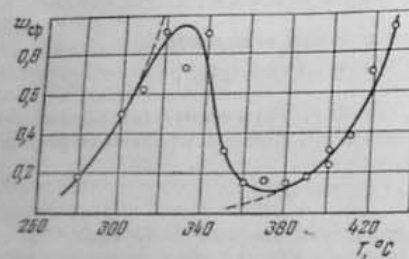


Рис. 18. Зависимость средней скорости окисления пропана кислородом от температуры. Состав смеси: $C_3H_8 + O_2$

Начальное давление 200 мм рт. ст. (по Пиза [116]).

$\alpha = 0,5$ (пунктир) без экспериментальных точек *. Здесь, по-видимому, нет достаточных оснований говорить о наличии резкого максимума и отрицательного температурного коэффициента; можно лишь утверждать, что в пределах температур приблизительно от 340 до 500° имеет место очень низкое или нулевое значение температурного коэффициента.

На рис. 18 показано изменение с температурой средней скорости окисления пропана кислородом, выраженной в долях прореагировавшего вещества за 1 мин. для эквимолекулярной смеси ($C_3H_8 + O_2$; $\alpha = 0,2$) по данным Пиза [116]. Отрицательный температурный коэффициент наблюдается в интервале 330—370°.

На основании этих и других опытных данных можно утверждать, что отрицательный температурный коэффициент скорости окисления углеводородов надежно установлен и проявляется наиболее резко в богатых смесях при температурах от 330—360° до 370—400°. В смесях, близких к стехиометрической, по-видимому, имеет место переход к нулевому температурному коэффициенту.

* Кривые на рис. 17 для $\alpha = 1$ воспроизведены по рис. 11, а экспериментальные точки — по табл. 2, оригинала [1].

обратного времени превращения 50% вещества для смеси $C_5H_{12} + 4O_2$ проходит через максимум при температуре около 360°, резко уменьшается в интервале 360—400° (область отрицательного температурного коэффициента) и остается неизменной при дальнейшем повышении температуры примерно до 460° (область нулевого температурного коэффициента). Для стехиометрической смеси $C_5H_{12} + 8O_2$ значительная часть кривых, именно, в интересующей нас области переменного температурного коэффициента, проведена по аналогии с кривой

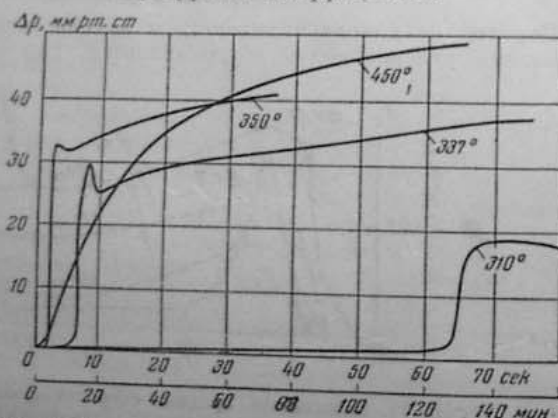


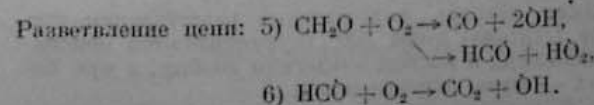
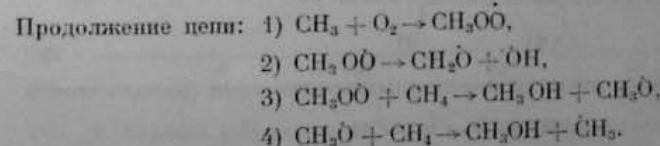
Рис. 19. Типичные кинетические кривые окисления пентана при различных температурах. Состав смеси: $C_5H_{12} + 4O_2$.

Начальное давление 200 мм рт. ст. (по Айвазову и Нейману [1]).

Уменьшение (или неизменяемость) скорости окисления углеводородов при повышении температуры может быть вызвано только тем, что с ростом температуры вступает в действие какой-то фактор, тормозящий низкотемпературный процесс вырожденного разветвления, идущий, согласно предположению, через перекиси. Некоторое указание на природу этого торможения дает сравнение на рис. 19 кинетических кривых окисления смеси $C_5H_{12} + 4O_2$ при температурах 310—350°, соответствующих, как видно из рис. 17, восходящей части кривой $w(T)$ и положительному температурному коэффициенту, с диаграммой при 450° — для нисходящей части кривой с нулевым температурным коэффициентом. При переходе от 350 к 450° скорость окисления уменьшается только на начальном отрезке времени — до 30 сек, одновременно с исчезновением холодного пламени и переходом к непрерывному высокотемпературному окислению. Аналогично этому в работе Чиркова и Энтелеса [39] отмечается, что одновременно с возрастанием периода индукции окисления этана с повышением температуры (с 303 до 343°) происходит возрастание максимальной скорости окисления. Сама же максимальная скорость окисления переходит через зону отрицательного температурного коэффициента при более высоких температурах, как это видно на рис. 39 (см. § 6). Можно поэтому предполагать, что явление отрицательного температурного коэффициента для окисления углеводородов, наблюдаемое в промежуточной температурной зоне, переходной от низкотемпературного к высокотемпературному воспламенению, связано с развитием другого, отличного от перекисного, механизма вырожденного разветвления цепи.

Окисление углеводородов с вырожденными разветвлениями через альдегиды

Одновременно с развитием цепной перекисной теории ряд исследователей пришел к выводу о возможности вырожденных разветвлений цепи через альдегиды. Так, формальдегид рассматривается как разветвляющий агент в работах Норриша по окислению метана [110] и этилена [83], в работе Пиза по окислению этана [116], Люиса и Эльбе по окислению метана [99]; разветвления через ацетальдегид предполагались в работах Тауненда с сотрудниками [131], Норриша [83]. Детальной разработке схем окисления углеводородов через альдегиды посвящены работы Штерна и Поляка на примере окисления пропилена и пропана [28], Кармиловой, Ениколопина и Налбандяна — на примере сенсibilизированного окисления метана с добавкой NO [15]. Приведем некоторые типичные реакции цепного окисления метана, общие для всех современных схем:



Имеется много убедительных доказательств активной роли формальдегида в развитии окисления метана, а также в механизме вырожденных разветвлений высокотемпературного окисления всех углеводородов. К их числу относятся следующие.

1. При окислении метана накопление формальдегида происходит по экспоненциальному закону [54], что указывает на автокаталитический характер процесса и на роль формальдегида как активного продукта. Заметные количества формальдегида обнаруживаются лишь по истечении от одной трети до половины периода индукции одновременно с началом заметного роста давления и образования CO и H₂O.

2. Окисление самого формальдегида, в отличие от окисления метана, развивается с очень коротким периодом индукции [54].

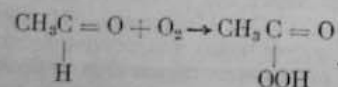
3. Добавка к смеси CH₄ и O₂ даже относительно небольших количеств формальдегида (до 2%) практически ликвидирует период индукции начала реакции окисления * [53].

4. Добавка к метановоздушной смеси с 5,7% CH₄ всего 0,02% CH₂O сократила задержку воспламенения при 630° с 17 до 6 сек. [105].

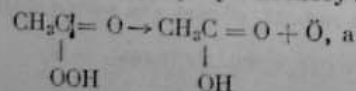
5. В работе [16] показано, что кинетические кривые накопления CH₂O при окислении метана с различными добавками формальдегида совпадают с вычисленными на основе приведенного выше механизма вырожденных разветвлений через CH₂O. Это представляет количественное доказательство того, что «...формальдегид является единственным продуктом, обуславливающим вырожденное разветвление цепей при окислении метана» [16, стр. 863].

6. В опытах Гардинга и Норриша [83] наблюдалось образование формальдегида в ранней стадии периода индукции окисления этилена, а его добавка к свежей смеси (около 5% при 460°) приводит к достижению максимальной скорости реакции практически без периода индукции. Это означает, что формальдегид следует рассматривать как активный продукт вырожденных разветвлений вообще для высокотемпературного окисления углеводородов при температурах выше 400—450°.

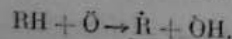
Некоторые экспериментальные данные показывают, что в области промежуточных температур 300—450° вырожденные разветвления осуществляются через реакции ацетальдегида. Следуя схеме окисления ацетальдегида, предложенной Боденштейном [52], Бейли и Норриш [47] отводят роль активного промежуточного продукта гидроперекиси ацетила (надуксусной кислоты), образующейся при окислении ацетальдегида:



Затем надкислота распадается на уксусную кислоту и атом O (бирадикал):



Бирадикал заменяется двумя одновалентными радикалами (разветвление):



Согласно предположению авторов, вырожденные разветвления при окислении углеводородов (гексана) выше 300° осуществляются описанным способом через ацетальдегид и высшие альдегиды вообще, а при более низких температурах — через гидроперекиси.

* Период индукции начала реакции представляет время, в течение которого в процессе самоускорения реакции достигается такая скорость химического превращения, которая регистрируется при данной чувствительности аппаратуры, например по повышению давления. Сокращение периода индукции до нуля означает достижение такой скорости реакции в самом начале процесса.

Активная роль ацетальдегида в процессах окисления и воспламенения углеводородов ниже 450° подтверждается следующими наблюдениями.

1. По данным опытов Кейна, Чемберлена и Тауенда [95], границы воспламенения самого ацетальдегида вблизи 350° имеют резко выраженный «минимум давления» (рис. 20), в противоположность границам воспламенения формальдегида, которые, подобно границам воспламенения метана, полностью расположены в области температур выше 400° при непрерывном понижении температуры воспламенения с ростом давления*.

2. Добавка к этану 1—2% ацетальдегида приводит к появлению «минимума давления» и значительному сокращению (в 10—20 раз) периодов индукции в области температур ниже 400°, оставляя неизменными границы воспламенения в высокотемпературной зоне выше 450° (рис. 21).

3. Добавка ацетальдегида приводит к значительному сокращению периода индукции холодного пламени и снижению его предела по давлению в кислородных смесях — пентана при 320° [1] и пропана при 290° [96].

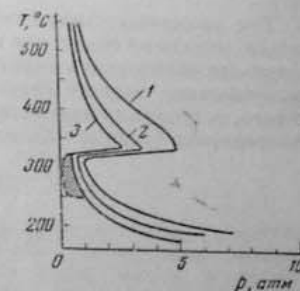


Рис. 20. Границы воспламенения воздушных смесей ацетальдегида: 1 — 5%; 2 — 7%; 3 — 10% (по Кейну, Чемберлену и Тауенду [95]).

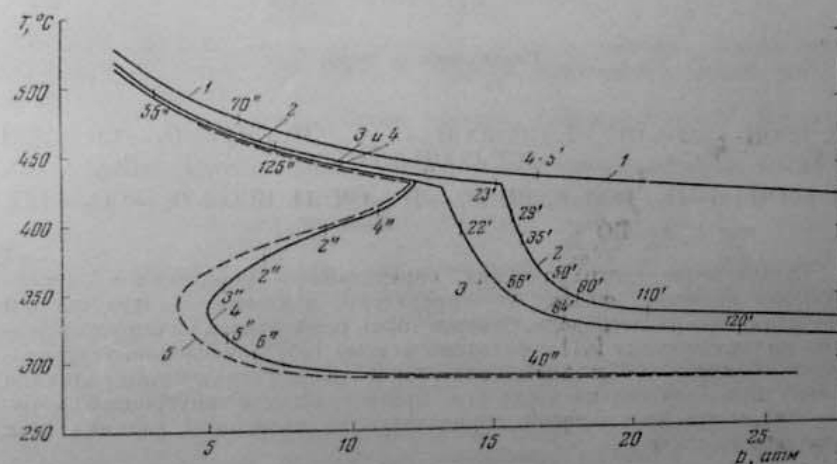


Рис. 21. Влияние добавок ацетальдегида на воспламенение смесей этана с воздухом

1 — 6% C₂H₆; 2 — 10% C₂H₆; 3 — 13% C₂H₆; 4 — 13% C₂H₆ + 1% CH₃CHO;
5 — 13% C₂H₆ + 2% CH₃CHO (по Тауенду и Чемберлену [131]).
Цифры у кривых означают длительность периодов индукции.

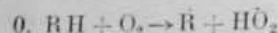
Добавка 1% ацетальдегида к этану вызывает переход при 316° от медленного окисления во взрыв [55]. Но при значительно более высоких температурах этот эффект ацетальдегида резко ослабляется [125].

* См. также [2].

Общая схема вырожденных разветвлений
при окислении углеводородов

Три различных механизма вырожденных разветвлений могут развиваться, исходя из общих для них реакций зарождения и продолжения цепи, вплоть до образования перекисного радикала. Лишь начиная с этого звена, окисление идет по одному из трех различных путей, в зависимости от того, вступает ли перекисный радикал в обменную реакцию с молекулой углеводорода (реакция 2), или же распадается (реакция 5).

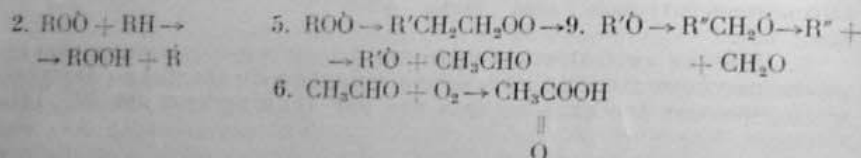
Зарождение цепи



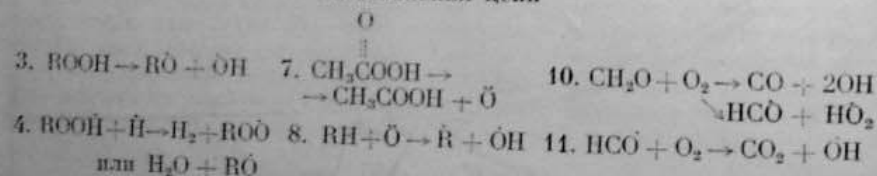
Продолжения цепи



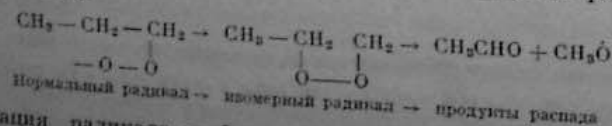
А через гидроперекиси: В через ацильные перекиси: В через формальдегид



Разветвления цепи



Судьба перекисного радикала, определяющая направление окислительного процесса, зависит от температуры, давления, состава смеси и свойств самого углеводорода. Семенов [32а], основываясь на опытных данных по термическому [41] и фотохимическому [36] * окислению углеводородов, обращает особое внимание на то, что распад перекисного радикала может произойти только после его предварительной внутренней перестройки, например с заменой нормального на изомерный радикал, как показано на схеме



Изомеризация радикала требует энергии активации около 20 ккал, но зато обеспечивает последующий распад практически с нулевой энергией активации [32а, стр. 79, 88, 96].

Отношение скоростей мономолекулярного распада (5) и бимолекулярного замещения (2), определяющее отношение выходов гидро-

* В частности, в работе Фок и Набандина [36] отмечается, что при фотохимическом окислении пропана получается гидроперекись, изопропила.

перекисей и альдегидов, а тем самым и направление окислительного процесса, согласно уравнениям (1.4) и (1.5), составит:

$$w_5/w_2 \approx \frac{10^{13} (\text{ROO})}{\omega 10^{-10} (\text{RH}) (\text{ROO})} \cdot e^{-(E_5 - E_2)/RT},$$

где индексы 5 и 2 относятся к соответствующим реакциям общей схемы. Как отмечалось, $E_5 \approx 20$ ккал, а $E_2 \approx 10$ ккал (разность энергий разрываемой связи $Q_{\text{R-H}} \approx 100$ ккал и образуемой связи $Q_{\text{ROO-H}} \approx 90$ ккал). В итоге искомое отношение скоростей составит:

$$w_5/w_2 \approx \frac{10^{23}}{\omega (\text{RH})} \cdot e^{-5000/T}.$$

откуда следует, что отношение выхода перекисей к выходу альдегидов будет возрастать с повышением температуры, уменьшением давления, концентрации углеводорода и стерического множителя ω , а также с ослаблением связи R-H в молекуле углеводорода, что непосредственно связано с его строением.

Развитие окислительного процесса по одному из двух «альдегидных» механизмов — через ацетальдегид и ацильные перекиси или через формальдегид, также определяется конкуренцией между бимолекулярной реакцией 6 синтеза перекиси и мономолекулярной реакцией 9 распада окисного радикала $\text{RO}\cdot$. Преобладание того или другого пути реакции определяется, как и в предыдущем случае, величиной отношения:

$$w_9/w_6 \approx \frac{10^{23} \exp[-(E_9 - E_6)/RT]}{\omega (\text{O}_2)}.$$

Теплота реакции 9 определяется разностью энергий разрыва связи $\text{C}-\text{C}$ в $\text{R}'\text{C}-\text{CO}$ (80 ккал) и энергии образования второй связи в $\text{C}=\text{O}$ ($144/2 = 72$ ккал). Таким образом, $\Delta H_9 \approx +8$ ккал **. Полагая, что реакция синтеза ацильной гидроперекиси термонейтральна, получаем

$$w_9/w_6 \approx \frac{10^{23} \exp(-8000/RT)}{\omega (\text{O}_2)}.$$

Из этого выражения видно, что отношение выходов формальдегида и ацильных перекисей и вероятность формальдегидного пути окисления будут возрастать с ростом температуры, с уменьшением давления и концентрации кислорода.

Мы приходим к общему выводу, что по мере повышения температуры должна возрастать роль активных продуктов в следующем порядке:

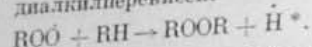
1 гидроперекиси алкилов → 2 ацильные гидроперекиси → 3 формальдегид. Переходу 1→2 способствует обеднение смеси, а 2→3 — обогащение. Повышение давления способствует стабилизации обоих видов перекисей и их накоплению.

Различие в стабильности разных типов перекисей, по-видимому, имеет значение для выбора механизма обменной реакции синтеза гидроперекисей, поскольку, что эта реакция идет с разрывом связи $\text{C}-\text{H}$ ($Q_{\text{C-H}} \approx 85-100$ ккал), а не связи $\text{C}-\text{C}$ ($Q_{\text{C-C}} \approx 75-80$ ккал) в углеводороде. Второй, энергетически более выгодный путь приводит к образованию диалкилперекисей ROOR , стабильность которых ниже

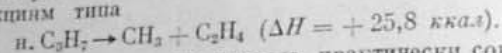
* Поскольку концентрации (CH_3CHO) и $(\text{RO}\cdot)$ равны.

** По расчетам Грей [82], теплота распада алкоксильных радикалов заключена в пределах от 13 ккал для $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}}$ до 9 ккал для $\text{iso-C}_3\text{H}_7\dot{\text{O}}$.

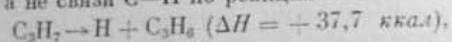
стабильности гидроперекисей. По этой же причине и реакция 2 не приводит к образованию диалкилперекисей:



При достаточно высоких температурах, наряду с распадом перекисных и окисных радикалов, усиливается распад и алифатических радикалов по реакциям типа



Теплота, необходимая для такого распада, практически совпадает с энергией активации $E = 26 \text{ ккал}$, вычисленной в работе Штерна [41] по опытным данным. Это дает основание полагать, что распад алифатических радикалов с образованием неперекисных углеводородов происходит с разрывом связи C—C, а не связи C—H по реакции.



как это предполагает автор.

В качестве иллюстрации зависимости состава продуктов, получающихся при окислении углеводородов, от температуры, приведем опыты Франка и Блекэма [76], проводившиеся в струе стехиометрических кислородных смесей паров алканов нормального и изостроения при таком времени пребывания в реакционной трубке (0,04—0,08 сек.), чтобы реакция ограничивалась бы начальной стадией окисления. На основании анализа продуктов, авторы пришли к выводу, что направление реакции определяется относительной термической стабильностью алкильных и перекисных радикалов. При низких температурах (около 350°**) стабильность перекисных радикалов в реакции окисления и гептана сравнима со стабильностью алкильных, и основными продуктами окисления являются гидроперекиси. При более высоких температурах (400—500°), когда стабильность перекисных радикалов ниже стабильности алкильных радикалов, основными продуктами являются карбонильные соединения, главным образом формальдегид, а также олефины. При еще более высоких температурах (например, 550° для изооктана), когда распад алкильных радикалов происходит ранее, нежели могут образоваться перекисные радикалы, основную часть продуктов составляют олефины. Температурные границы изменения состава продуктов, так же как и стабильность алкильных и перекисных радикалов, зависят от структуры углеводорода.

§ 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕХАНИЗМОВ (ВЫРОЖДЕННОГО РАЗВЕТВЛЕНИЯ) ПРИ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Торможение холоднопламенного процесса формальдегидом

Из трех возможных механизмов вырожденного разветвления общей схемы (см. § 4, стр. 46) Б и В представляют параллельные пути окисления, инициируемые общей реакцией распада перекисного радикала, но альтернативные по отношению к пути А, для которого распад перекисного

* Семенов объясняет предпочтительное образование гидроперекисей тем, что для образования диалкилперекисей необходимо, чтобы «... свободная валентность радикала ROO· оказалась бы в соседстве с атомами углерода, для чего... надо предварительно разорвать атомно-водородные, окружающие углеродный скелет. На это требуется дополнительная энергия активации 10—15 ккал, что и делает эту реакцию значительно менее вероятной по сравнению с атаккой легко доступной, хотя и более прочной связи C—H» [32, стр. 33]. Однако предполагаемая в этом объяснении дополнительная энергия активации, во всяком случае, не превышает разницы энергий разрыва связей C—H и C—C (10—20 ккал), так что образование обоих видов перекисей оказывается с этой точки зрения, энергетически одинаково выгодным.

** Указанные здесь температуры печи не являются температурами, при которых идет реакция в струе, и имеют поэтому только условное значение.

радикала равнозначен обрыву цепи. Окисление через альдегиды может развиваться только за счет подавления окисления через алкилгидроперекиси. Но помимо конкуренции за использование перекисного радикала, здесь наблюдается и специфическое торможение холоднопламенного окисления активным продуктом высокотемпературного окисления — формальдегидом. Так, в опытах Гарриса и Эджертон [85] добавка формальдегида к смеси $C_3H_8 + O_2$ сильно удлиняла период индукции начала окисления при 300—340°. Аналогично этому в опытах Куллис и Хиншельвуда [67] добавка небольших количеств формальдегида удлиняла период индукции низкотемпературного окисления пентана и гексана, например в смеси $C_6H_{14} + 4O_2$ при 250 мм рт. ст. и 225° C с 20 до 120 мин. при добавке 3% CH_2O .

В опытах Чемберлена и Уолша [65] по изучению холоднопламенного окисления этилового эфира при добавке небольших количеств формальдегида наблюдалось значительное повышение пределов и удлинение периода индукции возникновения холодного пламени (см. рис. 22). Однако при повышении температуры до границ верхнетемпературной зоны добавка формальдегида вызывает сокращение периода индукции окисления эфира, так же как при окислении метана.

Но формальдегид образуется не только в результате распада перекисного радикала за счет развития холоднопламенного процесса, но и в самом этом процессе. Формальдегид образуется при взрывном распаде перекисей, когда в результате рекомбинации радикалов возникают возбужденные молекулы CH_2O^* , источник хемилюминесценции холодного пламени; он образуется также в периоде индукции холодного пламени, параллельно накоплению перекисей. Это обнаружено и химическим анализом при окислении пропана [108] и бутана [13], и по непрерывному усилению поглощения в специфической для формальдегида области спектра — 3390 Å, в периоде индукции холодного пламени в бутанокислородной смеси [126].

Развитие высокотемпературного окисления в самом холоднопламенном процессе было количественно показано в опытах Неймана и Луковникова [27] по накоплению CO при окислении бутана при 285°. В работе был применен оригинальный кинетический метод, основанный на добавлении к реагирующей смеси меченого продукта и определении скорости его образования и расходования по изменению во времени удельной активности. Определенная таким способом скорость образования CO достигает максимального значения приблизительно одновременно с максимальной скоростью холоднопламенного окисления бутана. Образующиеся небольшие количества CO_2 лишь в малой доле обязаны окислению CO. По мнению авторов, CO_2 образуется при распаде ацильных перекисных радикалов:

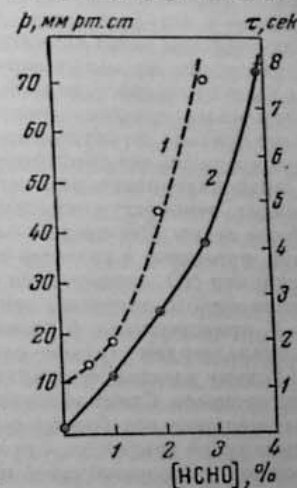
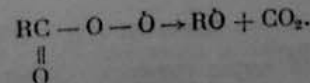
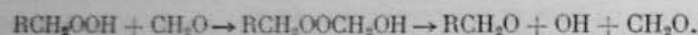


Рис. 22. Влияние добавок формальдегида на пределы возникновения и период индукции холодного пламени в 30% ной смеси этилового эфира с кислородом:

1 — предел по давлению для холодного пламени, 200° C; 2 — периода индукции холодного пламени, 210° C; 50 мм рт. ст. (по Чемберлену и Уолшу [65]).

Согласно общей схеме, образование CO_2 возможно в результате окисления формальдегида. Основным источником формальдегида в периоде индукции холодного пламени является, по-видимому, распад алкоксильного радикала RO , образующегося, в свою очередь, при распаде гидроперекиси (по реакции 3). Образующийся в процессе холодного пламени формальдегид, естественно, должен действовать так же, как добавление к исходной смеси. А это означает, что сам процесс вырожденного разветвления через алкилгидроперекиси приводит к прогрессивному торможению их накопления, ограничивая таким образом интенсивность холодного пламенного взрыва. Механизм этого автоторможения холодного пламенного процесса, имеющий, вероятно, непосредственное отношение к его природе, до сих пор по существу не исследован. Представляется лишь несомненным, что специфическое действие формальдегида, как ингибитора холодного пламенного окисления, связано с иницированием в условиях низких температур высокотемпературного окисления по механизму В общей схемы. Это предположение подтверждается тем, что и другие вещества, известные в качестве промоторов высокотемпературного окисления, например NO , оказываются столь же эффективными ингибиторами холодного пламенного процесса, как и формальдегид (см. § 8).

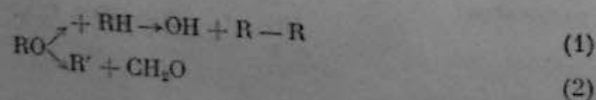
С приведенными фактами торможения холодного пламенного окисления формальдегидом трудно совместить предложенную Люисом и Эльбе [99] схему участия формальдегида и альдегидов вообще в холодном пламенном процессе. Схема исходит из высказанной Уолшем идеи о возможности значительного ослабления связи $\text{O}-\text{O}$ в гидроперекиси при ее соединении с молекулой альдегида, с последующим распадом полученной таким путем сложной и малоустойчивой молекулы:



Формальдегид выполняет роль катализатора, облегчающего распад перекиси и возобновляющегося, как всякий катализатор, в конце реакции. По замыслу авторов, схема должна объяснить промотирующее действие ацетальдегида в низкотемпературном воспламенении этановоздушной смеси (как на рис. 21), и формальдегид фигурирует здесь в качестве типичного представителя альдегидов вообще. Однако при этом не учитывается коренное различие между формальдегидом и высшими альдегидами и в отношении их собственного окисления и воспламенения и в их действии на высоко- и низкотемпературное воспламенение углеводородов (см. выше стр. 44 и 45).

Приписывая формальдегиду роль катализатора в распаде гидроперекиси и разветвлении цепи, авторы полагают, что «...с ростом температуры вероятность мономолекулярного распада гидроперекиси растет, а частота реакций конденсации уменьшается так, что разветвления становятся все менее и менее интенсивными...». Заключение в этой фразе предположение, что разветвление цепи в низкотемпературном окислении осуществляется только через каталитический распад перекиси и почему-то не происходит при их обычном мономолекулярном распаде, лишено каких-либо оснований.

Развитие «формальдегидного» механизма окисления в результате распада перекиси представляет один из двух альтернативных путей для реакции радикала:



из которых первый слабо экзоэргичен ($Q_{\text{O}-\text{H}} > Q_{\text{H}-\text{H}}$), а второй требует затраты около 47 ккал (см. стр. 10). По этой причине вероятность развития окисления по «формальдегидному» механизму должна возрастать с повышением температуры.

Необходимо также заметить, что окисление получающегося при распаде RO радикала $\text{R}' \rightarrow \text{R}'\text{OO}$ уже менее вероятно, поскольку с уменьшением числа атомов углерода снижается стабильность радикалов $\text{R}'\text{OO}$ — причина, по которой не осуществляется окисление по перекисному механизму метана при необходимых для развития реакции температурах (см. § 8). Деградиация углеводородного радикала представляет один из факторов торможения окисления по перекисному механизму. Как будет показано (§ 7), эффективная энергия активации низкотемпературного окисления (после зарождения цепи) определяется энергией активации реакции разветвления 3, которая меньше 40 ккал*, т. е. ниже энергий активации окисления формальдегида $E_{\text{эф}} \approx 43$ ккал, по Ванпé (см. § 2). По этой причине, а также ввиду общего соотношения между скоростями бимолекулярных и мономолекулярных реакций (10 и 3), при данных температуре и составе смеси скорость высокотемпературного окисления будет меньше скорости низкотемпературного окисления. Мы приходим к выводу, что замена низкотемпературного механизма высокотемпературным приведет к уменьшению брутто-скорости окисления. Поскольку с повышением температуры вероятность такой замены растет, общая скорость окисления может, в некоторых пределах температур, оставаться неизменной или даже уменьшаться (нулевой и отрицательный температурные коэффициенты). Лишь при дальнейшем повышении температуры и скорости высокотемпературного окисления (в соответствии с высоким значением $E_{\text{эф}}$ для него) начинается возрастание общей скорости окисления.

Низкотемпературное окисление идет по брутто-реакции: $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROOH}$ так, что оптимальным для него является эквимолекулярный состав ($\text{RH} + \text{O}_2$). Наоборот, в процессе окисления по «формальдегидному» механизму основные реакции разветвления идут с участием O_2 . По этой причине уменьшение скорости окисления при замене низкотемпературного механизма высокотемпературным будет тем сильнее, чем богаче смесь. Именно в смесях с большим избытком горючего наиболее резко выражен отрицательный температурный коэффициент.

«Ацетальдегидный» механизм вырожденного разветвления и периодические холодные пламена

Хотя развитие «ацетальдегидного», так же как «формальдегидного» механизма инициируется распадом перекисных радикалов, однако сам ацетальдегид действует как промотор низкотемпературного воспламенения и холодного пламени (см. стр. 45). С точки зрения общей схемы это объясняется тем, что взрывной распад ацильных перекисей также ведет к образованию холодного пламени. «Ацетальдегидный» механизм имеет, по-видимому, непосредственное отношение к многократным, периодическим холодным пламенам.

На рис. 23 приведен из опытов Тихомировой** образец регистрации давления для четырех последовательных холодных пламен, наблюдавшихся при впуске эквимолекулярной смеси кислорода с «пропановым» газом (пропан + пропилен) и нагретый кварцевый сосуд. Первый скачок давле-

* По аналогии с реакцией распада диалкилперекисей ($Q_{\text{O}-\text{R}} = 32-37$ ккал) [17].

** Н. Н. Тихомирова. Исследование влияния металла на воспламенение углеводородокислородных смесей. Дипломная работа. Выполнена в Институте химической физики АН СССР. Химфак МГУ, 1947.

ния регистрируется после периода индукции $\tau_1 = 53$ сек, последующие с интервалами от 7 до 10 сек с постепенно уменьшающейся амплитудой.

Периодические холодные пламена возникают в температурной зоне, расположенной выше второго минимума давления, именно там, где наиболее резко проявляется отрицательный температурный коэффициент скорости окисления углеводородов, как это видно, например, из опытов Ньюитта и Торреса [108] и Бардуэлла и Хиншельвуда [49] (см. рис. 24).

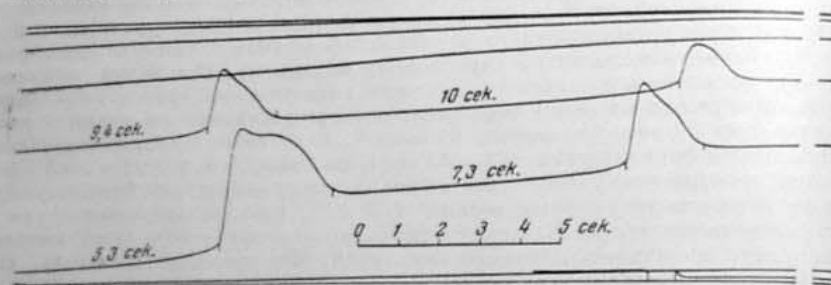


Рис. 23. Регистрация четырех последовательных холоднопламенных всплесков в смеси пропана с кислородом; 308° С; 385 мм рт. ст. (по опытам Тихомировой).

По наблюдениям Герварта и Франк-Каменецкого [11], «...оптимальная температура для наблюдения пульсаций холодного пламени (в потоке паров бензина с воздухом) лежит около 390°».

Наиболее благоприятный состав для возникновения периодических холодных пламен, во всяком случае, значительно бедней эквимолекулярной смеси, например по опытам Герварта и Франк-Каменецкого, при $\alpha \approx 0,2-0,5$; для эквимолекулярного состава $\alpha < 0,09$. В тех же опытах отмечается, что «...наличие в горючем неперелых соединений, по-видимому, благоприятствует возникновению пульсаций холодного пламени» [11, стр. 213]. Напомним, что в опытах Тихомировой значительную часть топлива составлял пропилен.

Франк-Каменецкий [37, стр. 347 и сл.] предложил две трактовки природы периодических холодных пламен.

Первая, чисто кинетическая схема, исходит из общего представления об окислении высших углеводородов, как «автокатализе двумя последовательными промежуточными продуктами», из которых первый X (перекись) образуется непосредственно из исходного вещества (по автокаталитической реакции I), а второй Y (альдегид) образуется из первого продукта (по автокаталитической реакции II). Реакция III приводит к образованию жгучего продукта В.



Согласно этой схеме, скорости образования двух видов автокаталитического продукта определяются уравнениями:

$$d(x)/dt = k_1 ax - k_2 xy.$$

$$d(y)/dt = k_2 xy - k_3 ay.$$

и непосредственно зависят от текущих концентраций продуктов X и Y. Здесь и далее X и Y — условные химические символы веществ, x и y — их концентрации. При возрастании концентрации продукта X до некото-

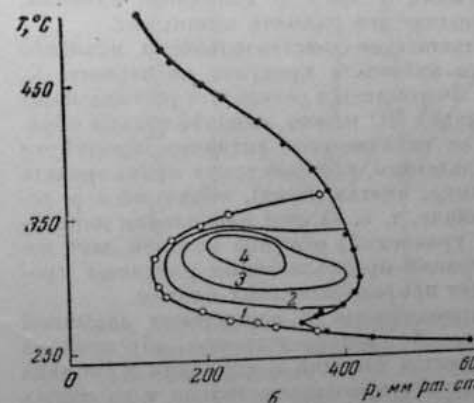
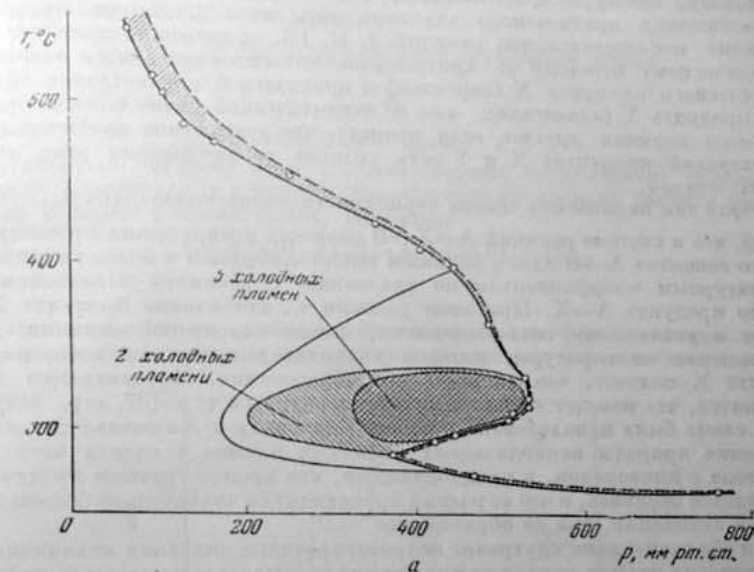


Рис. 24. Области периодических холодных пламен в эквимолекулярных смесях пропана и метилэтилкетона с кислородом:

а — пропана (по Ньюитту и Торресу [108]); б — метилэтилкетона (по Бардуэллу и Хиншельвуду [49]). На рис. 24, б цифры внутри области воспламенения означают число холодных пламен.

рого критического значения $x_{\text{крит}} = k_3 a / k_2$, производная dy/dt становится положительной, и начинается возрастание y за счет уничтожения продукта X до тех пор, пока не будет достигнута предельная концентрация $y_{\text{крит}} = k_1 a / k_2$.

* Критические значения $x_{\text{крит}}$ и $y_{\text{крит}}$ получаются из условий $dx/dt = 0$ и $dy/dt = 0$ соответственно переходу от отрицательных к положительным значениям этих производных.

Тогда вследствие увеличения y , величина $\frac{dx}{dt}$ становится отрицательной и концентрация продукта X падает до $x < x_{\text{крит}}$, что снова приводит к тому, что $dy/dt < 0$, концентрация Y уменьшается, а X растет до достижения критического значения $x_{\text{крит}}$ и т. д. Таким образом, сочетание последовательных реакций I, II, III, естественно, приводит к периодическому переходу от критической концентрации одного автокаталитического продукта X (перекиси) к критической концентрации другого продукта Y (альдегида), или к периодической смене одного типа холодного пламени другим, если принять, что достижение критических концентраций продуктов X и Y есть условие возникновения этих холодных пламен.

Вторая так называемая «схема термокинетических колебаний» исходит из того, что в системе реакций $A \xrightarrow{1} X \xrightarrow{2} B$ скорость превращения промежуточного вещества $X \rightarrow B$ идет с большим тепловыделением и более высоким температурным коэффициентом по сравнению с реакцией образования данного продукта $A \rightarrow X$. При этом условии «...накопление продукта X поведет к усиленному тепловыделению, вследствие второй реакции, и к повышению температуры, которое увеличит скорость расходования продукта X сильнее, чем скорость его образования. Концентрация X уменьшится, что поведет к понижению температуры и т. д. [37, стр. 349].

Эта схема была использована в работе Бардуэлла и Хиншельвуда для объяснения природы периодических холодных пламен в смесях метилэтилкетона с кислородом, в предположении, что промежуточным продуктом является перекись, и что ее распад происходит со значительно большей энергией активации, чем ее образование.

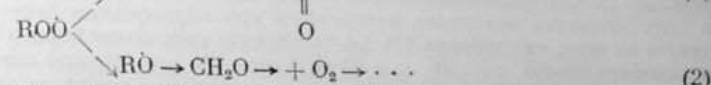
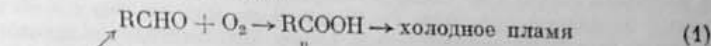
Хотя обе схемы дают внутренние непротиворечивые описания механизма периодических пламен, однако каждая из них оказывается в несоответствии либо с современными представлениями о природе холодного пламени, либо с условиями, в которых периодические пламена возникают.

В кинетической схеме не соответствует действительности исходное положение об образовании второго активного продукта из первого X , например, альдегида из перекиси. Фактически в результате распада перекиси и последующего распада радикала RO можно ожидать только образования формальдегида, как раз не являющегося активным продуктом холоднопламенного процесса. Те альдегиды, которые могут инициировать холоднопламенный процесс (например, ацетальдегид), образуются в результате распада перекисного радикала, т. е. за счет накопления перекисей. Таким образом, система трех уравнений, решение которой дает периодическую функцию для концентраций предполагаемых активных продуктов, по существу не соответствует природе холодных пламен.

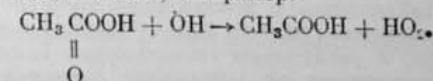
В термокинетической схеме периодичность в накоплении взрывной концентрации перекисей (продукта X) непосредственно обусловлена различием температурных коэффициентов реакций накопления и распада перекисей $E_2 > E_1$. Это различие может проявиться только в холодных пламенах с разогревом и тем сильнее, чем интенсивней разогрев. Между тем периодические холодные пламена наблюдаются в следующих условиях:

- 1) в той части низкотемпературной зоны (около 350°), где тепловой эффект, во всяком случае, значительно меньше по сравнению с более низкими температурами;
- 2) при давлениях, удаленных от границ воспламенения, т. е. также при пониженной интенсивности холодного пламени;
- 3) наконец, периодические холодные пламена легче всего возникают у горючих с пониженной интенсивностью холодного пламени, например у олефинов легче, чем у алканов нормального строения.

Расположение зоны периодических холодных пламен выше минимума давления, а также данные анализа, приведенные на рис. 25, дают основание предполагать, что в этих условиях холодное пламя связано с распадом ацильных гидроперекисей при параллельном развитии окисления по «формальдегидному» механизму:



Окисление по второму пути, с одной стороны, ограничивает окисление высших альдегидов, а с другой, способствует их цепному распаду аналогично реакции 4 общей схемы, например:



При одновременном образовании перекисей и формальдегида заметные концентрации последнего должны создаваться уже в начале периода

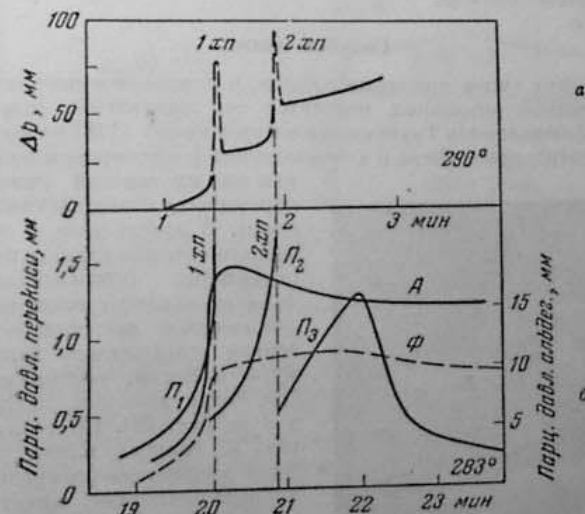


Рис. 25. Кинетические кривые для общего повышения давления (Δp) парциального давления перекисей (P_2), высших альдегидов (A) и формальдегида (Φ) в периодических холодных пламенах в смеси $(CH_3COC_2H_5 + O_2)$ при:

- a) $p = 240$ мм рт. ст. + 2 мм рт. ст.; ацетальдегида; $T = 290^\circ$;
- б) $p = 300$ мм рт. ст.; $T = 283^\circ$. По Бардуэллу и Хиншельвуду [49].

индукции. Именно поэтому введение в исходную смесь около 1% CH_2O оказало «...очень малый эффект и на период индукции и на последующее протекание реакции» [49] в периодических холодных пламенах, в отличие от пламен, вызванных распадом алкилгидроперекисей, при котором формальдегид появляется впервые только в результате распада перекисей. Как видно из данных рис. 25, периодические холодные пламена, начиная со второго, возникают при некоторой стационарной концентрации выс-

ших альдегидов. Если предположить, что тепло, выделяющееся в холодных пламенах, полностью отводится, следует ожидать практически постоянных периодов индукции этих пламен, притом значительно более коротких по сравнению с периодом индукции первого холодного пламени в исходной смеси. Это видно и на рис. 23, где $\tau_1 = 53$ сек, а интервалы между пламенами примерно 7—10 сек, и на рис. 25, где $\tau_1 = 20$ мин., а интервалы между пламенами около 1 мин. Что высшие альдегиды являются в этих пламенах исходным материалом при образовании перекисей, следует из того, что добавка 1% ацетальдегида сокращает период индукции, в условиях опыта рис. 25, а, с 20 до 1 мин. Но эта добавка никак не сказывается на величине интервалов между пламенами, что естественно ввиду образования после первого холодного пламени значительно более высокой стационарной концентрации высших альдегидов (более 7% в опыте на рис. 25, б). Наблюдаемое с повышением температуры сокращение интервалов между пламенами должно быть обязано, помимо самого повышения температуры, и увеличению стационарной концентрации альдегидов. Поэтому вычисленная по изменению длительности интервалов с изменением температуры величина $E \approx 55$ ккал [49] может не совпадать с действительным значением эффективной энергии активации периодических холодных пламен.

Голубое пламя

Помимо двух видов холодных пламен, к пламенам с неполным выделением химической энтальпии относится так называемое голубое пламя, впервые наблюдавшееся Тауендом и сотрудниками [128] в смесях углеводородов, диэтилового эфира и ацетальдегида с кислородом при поджигании их платиновой спиралью или керамическим поджигающим устройством. В потоке газа в трубе конического сечения удалось получить неподвижные (относительно трубы) фронты холодного пламени, а при более высоком давлении — последовательно возникающие холодное и голубое пламена, соединяющиеся при еще более высоком давлении (1, 2 и 3 на рис. 26). По описанию авторов, «...голубое пламя значительно более интенсивно (по сравнению с холодным пламенем), имеет резко выраженную голубую окраску, характеризуется значительным увеличением объема при сгорании, а также отличается от холодного пламени по составу продуктов».

Последовательное возникновение холодного и голубого пламен наблюдалось и в условиях воспламенения углеводородовоздушных смесей при впуске их в нагретый сосуд [34].

Приведенные на рис. 27 образцы регистраций давления в таких пламенах относятся к части холоднопламенной области, непосредственно прилегающей к границе высокотемпературного воспламенения, как это видно по расположению соответствующих точек на диаграммах воспламенения н. гептана (7 на рис. 57) и изоктана (7 на рис. 44). Вторая

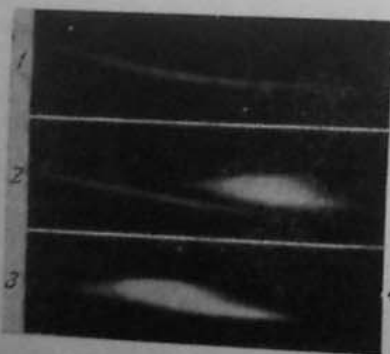


Рис. 26. Стационарные холодные пламена в потоке смеси состава $4C_2H_5CHO + O_2$:

1 — холодное пламя (300 мм рт. ст.); 2 — холодное и голубое пламена (400 мм рт. ст.); 3 — совмещенные холодное и голубое пламена (600 мм рт. ст.) (по Топису и Тауенду [128]).

вспышка сопровождается значительно бóльшим повышением давления по сравнению с холодным пламенем, но далеко не достигающим давления горячего взрыва — давление возрастает в 1,3—1,4 раза вместо 2,5—3,5 раза в горячем взрыве при данных условиях.

Наиболее характерной особенностью голубого пламени является высокое остаточное давление p_1 , устанавливающееся после полного выравнивания температуры продуктов и сосуда и соответствующее увеличению

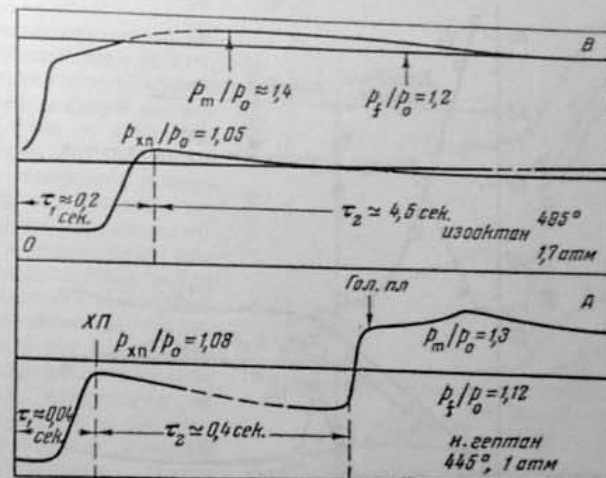


Рис. 27. Регистрации давления для последовательных холодного и голубого пламен в воздушных смесях н. гептана (а) и изоктана (б).

По Соколову и Янговскому [34].

числа молекул от реакции. Обычно в этом пламени $p_1/p_0 \approx 1.1 \div 1.2$ (p_0 — начальное давление). Характерное для голубого пламени значительное увеличение числа молекул в результате реакции непосредственно связано с химической природой этих пламен. На рис. 28 показано изменение состава газообразных продуктов при переходе от единичного холодного к последовательным холодному и голубому пламенам, вызванным соответствующим повышением давления, в условиях распространения пламени по холодной смеси этилового эфира с кислородом эквимолекулярного состава (график составлен по табличным данным работы Кормака и Тауенда [103]).

На рис. 29 приведены данные о составе продуктов холодного и голубого пламен, образующихся в струе смеси паров гексана с O_2 и N_2 (по Бейли и Норришу [47]). В этом случае переход от холодного к голубому пламени происходит при увеличении концентрации O_2 до значения $\frac{(O_2)}{(C_6H_{14})} > 1.5$, что соответствует обеднению до $\alpha > 0.16$. При этом отмечается возникновение вместо одного — двух последовательных пламен.

В обеих сериях наблюдений голубое пламя, образующееся в продуктах холодного пламени, характеризуется резко повышенной интенсивностью свечения и столь же глубоким изменением состава продуктов — возрастанием концентрации CO , H_2 , CH_4 , непредельных соединений (C_2H_4 , C_2H_2) при сильном снижении концентрации O_2 одновременно с заметным

понижением концентрации CO_2 . Сопоставление состава продуктов голубого и холодного пламени дает основание предполагать, что возникновение голубого пламени связано с более глубоким распадом перекисных, а при более высоких температурах, и углеводородных радикалов, как источников образования непредельных углеводородов; с окислением альдегидов, как источником образования CO ; вообще с более глубоким превращением исходного горючего, на что, кроме повышенного, по сравнению с холодным

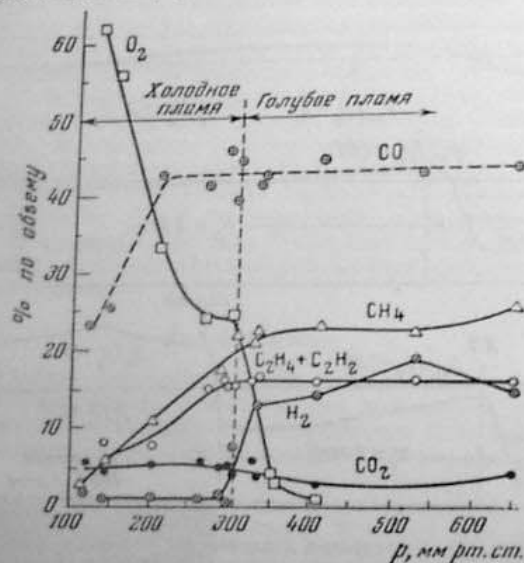


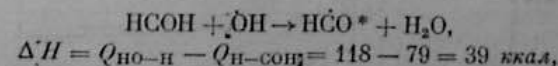
Рис. 28. Состав газообразных продуктов холодного и голубого пламени в смеси $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2$ (по Мак Корману и Тауненду [103])

пламенем, тепловыделением, указывают и прямые данные о резком снижении количества исходного углеводорода при возникновении голубого пламени. Хотя тепловыделение в голубом пламени значительно выше, чем в холодных пламенах, однако и здесь оно недостаточно для того, чтобы вызвать наблюдаемое излучение, которое, так же как в холодных пламенах, представляет вид хемилюминесценции. Согласно заключению Топпса и Тауненда [128], свечение холодного и голубого пламени имеют одинаковый спектральный состав с тем различием, что в спектре голубого пламени значительно интенсивнее полосы в области $4700\text{\AA}$, чем определяется характерный цвет голубого пламени, сходный с цветом пламени CO , и что общая интенсивность излучения голубого пламени в 4—5 раз превосходит излучение холодного пламени, как это уже отмечалось выше (см. также рис. 29).

Однако более детальные исследования голубого свечения вблизи верхней температурной границы воспламенения, проведенные Гейдоном и Муром [80], говорят о существенном отличии свечения голубого пламени от обычного холодного, и от горячего пламени. В струе пропановоздушной смеси с избытком углеводорода, в указанных температурных условиях, при общей повышенной по сравнению с холодным пламенем, интенсивности свечения в спектре голубого пламени наблюдаются лишь слабые полосы формальдегида, но весьма интенсивные полосы радикалов

HCO^* и CH^* , отсутствующие в спектре холодных пламени. В горячем пламени тех же смесей имеются лишь слабые полосы HCO^* , но, кроме голубого пламени. Таким образом, радикал HCO^* является таким же специфическим излучателем для голубого пламени, каким для холодного пламени является возбужденная молекула формальдегида.

В качестве вероятного источника образования HCO^* , Гейдон предполагает распад алкилгидроперекисей на том основании, что в «закаленных» резким охлаждением продуктах внешнего конуса углеводородных пламени, наряду с формальдегидом, обнаружены и перекисные соединения (выделяющие иод из кислого раствора KI). Однако это предположение трудно согласовать с тем фактом, что голубое пламя возникает либо как стадия, следующая за холоднопламенной в той температурной зоне, в которой можно предполагать лишь образование ацильных перекисей, либо как в опытах Гейдона и Мура в процессе высокотемпературного окисления, где образование алкилгидроперекисей еще более сомнительно. Поэтому представляется более последовательным связывать специфическое свечение голубого пламени с развитием высокотемпературного окисления, в котором образование возбужденного радикала HCO^* можно ожидать в результате реакции:



при наличии у реагирующих частиц дополнительного запаса энергии — около 20 ккал^* . Интенсивность специфического излучения голубого пламени (полос HCO^*) является поэтому мерой создаваемой в нем концентрации свободных радикалов, так же как интенсивность излучения CH_2O^* в холодных пламенах. Естественно, что лишь малая доля наличных молекул CH_2O вступает в эту реакцию с OH . Так, согласно оценке Топпса и Тауненда, в голубом пламени ацетальдегида один квант излучается на 10^6 молекул прореагировавшего ацетальдегида и на 125 молекул формальдегида, образовавшихся в холодном пламени.

* Для возбуждения полосы $4700 \text{ \AA}$ требуется около 60 ккал .

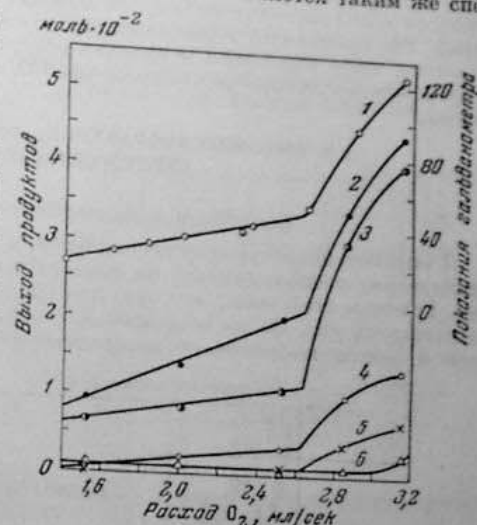


Рис. 29. Влияние содержания кислорода в смеси на состав продуктов окисления гексана при 300° и интенсивность свечения холодного и голубого пламени:

1 — интенсивность свечения (в условных единицах — показания гальванометра, измеряющего фототок). Стрелкой указано появление голубого пламени; 2 — CO ; 3 — углеводороды, конденсирующиеся при -78° ; 4 — CH_4 ; 5 — H_2 ; 6 — CO_2 (по Вейли и Норришу [47]).

Особая роль голубого пламени связана с тем, что оно, по-видимому, обязательно предшествует горячему воспламенению в низкотемпературном, а в определенных условиях и в высокотемпературном процессе. В то же время, как показывают приведенные опыты, возможен обрыв процесса воспламенения на голубом пламени, без перехода его в горячее пламя. Это происходит в разбавленных смесях, с большим избытком либо горючего, либо кислорода и связано с ограничением степени разогрева и возможности дальнейшего окисления CO и продуктов распада углеводорода.

§ 6. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Две стадии предпламенного процесса

К высокотемпературному воспламенению относится часть области воспламенения, расположенная, по температуре, выше зоны холодных пламен. Границы этой зоны, как они определены описанными в § 7 опытами, нанесены на рис. 30 на обобщенной схеме, объединяющей области цепного и цепочно-теплового воспламенений.

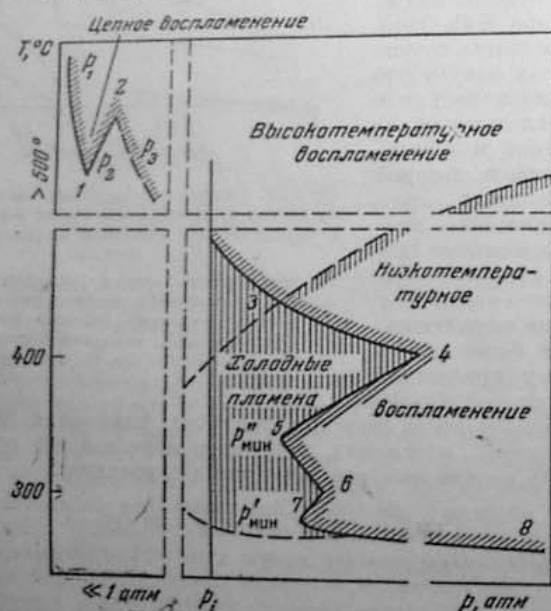


Рис. 30. Обобщенная диаграмма границ воспламенения углеводородов.

Цифрами отмечены характерные точки диаграммы. $p'_{\min}$ — первый минимум давления; $p''_{\min}$ — второй минимум давления; p_1 , p_2 — пределы цепного и цепочно-теплового воспламенения.

Первые сведения о кинетике окисления, предшествующего высокотемпературному воспламенению, получены в работе Ковальского, Садовникова и Чиркова [19], посвященной цепному воспламенению этано-кислородной смеси выше 600° , вблизи точки 2 на диаграмме рис. 30. На рис. 31,

заимствованном из работы Садовникова [29], показано изменение во времени общего давления (Δp) и парциальных давлений исходных веществ и продуктов окисления — CO, CO₂ и прочих, включающих, по предположению, «альдегиды, кислоты и воду», определенные методом фракционирования (около 50 сек) непрерывное повышение давления замедляется и перед $p = 1,25 p_0$. В стехиометрической смеси этана с кислородом относительно при сгорании до CO — 1,33.

Поскольку регистрируемое перед воспламенением повышение давления близко к этой величине* было высказано предположение что «...в периоде а — с этан вначале окисляется в H₂O и CO, после чего последний сгорает в CO₂» [29, стр. 743]. Это подтверждается и данными по составу продуктов реакции — в периоде а — с окисление этана идет с образованием главным образом CO и «альдегидов» и лишь в небольшой части — CO₂. Концентрация последней резко возрастает лишь после воспламенения (с — d). Как показывает ход кривой расходования O₂, остановка повышения давления (на участке b — с кинетической кривой) соответствует фактической остановке окислительного процесса.

Приводимые в той же работе данные для давлений выше второго предела, где воспламенение отсутствует, показывают, что окисление CO в CO₂ развивается в основном только после превращения около 80% исходного этана. Чем выше давление, тем меньше выход CO₂ на участке а — с кинетической кривой. Поскольку с понижением давления возрастает удельное значение реакций, идущих на стенке, можно предполагать, что все обнаруживаемое в начальной стадии количество CO₂ получается в результате поверхностной реакции, т. е., что в интересующем нас объемном процессе CO₂ в этой стадии вообще не образуется.

Аналогичные выводы были сделаны позднее Гарнером [78] при изучении окисления и воспламенения метана. Как пишет автор, «основной реакцией, идущей в пламени метана, является окисление окиси углерода, и что поэтому представляется весьма вероятным, что мы имеем здесь дело с воспламенением CO в среде других газов» [78, стр. 99].

Существенное подтверждение этих выводов представляют наблюдения Бергойна и Хирша [60] при окислении метановоздушных смесей с содержанием менее 5% CH₄ ($\alpha > 2$). Опыты проводились в трубе с отдельным подогревом метана и воздуха в концентрических трубах до температур выше 1000° с последующим быстрым их смешением. Сопоставление выходов различных продуктов окисления с повышением температуры при постоянном времени пребывания газа в трубе привело к следующим выводам.

1. При температуре начала заметной реакции до 36% от окисленного метана составляет формальдегид, концентрация которого растет вплоть

* При низких давлениях и условиях изотермической реакции наблюдаемое повышение давления определяется только увеличением числа молекул.

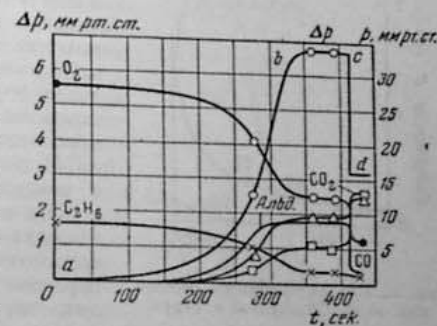
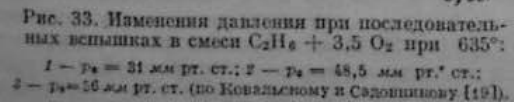
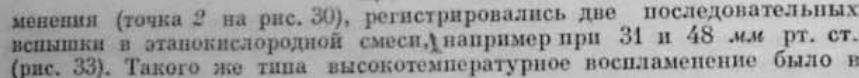


Рис. 31. Кинетические кривые окисления этана (по Садовникову [29]).

2. Вплоть до температуры превращения углерода окисляется в CO , и только после израсходования почти всего исходного метана начинается окисление CO до CO_2 , как это видно на

3. Тот факт, что до израсходования всего метана и при наличии в смеси значительных количества формальдегида не происходит в заметной степени окисления CO в CO_2 , означает, что этот процесс тормозится формальдегидом. Прямым подтверждением этого вывода является резкое повышение температуры воспламенения — с 741 до 794°, при добавке к смеси CO с воздухом всего 0,016% CH_2O .

В опытах Ковальского и Садовникова [18], при температуре, соответствующей положению мыса полуострова воспламенились две последовательных смеси, например при 31 и 48 мм рт. ст. высокотемпературное воспламенение было в

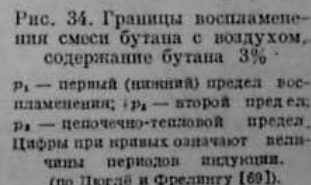


62

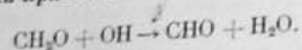
Наоборот, двухстадийное воспламенение в смесях метана с кислородом Ванпé [137] наблюдал при значительном избытке горючего ($a = 0,25$), в пределах температур 450–550°.

Длинные периоды индукции на ветви *LMN* (рис. 34), так же как в опытах Садовникова, свидетельствуют о развитии процесса через вырожденные разветвления. В то же время воспламенение происходит здесь при столь низких давлениях, особенно на ветви *NM*, что его следует рассматривать, как чисто цепное. Возможность цепного воспламенения при вырожденных разветвлениях цепи обусловлена именно двухстадийностью процесса, тем, что первая стадия, которая собственно и развивается через вырожденные разветвления и занимает основную часть периода индукции, завершается окислением до CO , представляя, таким образом, воспламенение промежуточного типа, вероятно, голубое пламя. Вторая же стадия — воспламенение CO , происходит обычно с более короткими, существенно меньшими периодами индукции по сравнению с обычными

* Если кривая $HLNM$ воспроизводит границы воспламенения в высокотемпературной области (1—2—3 на обобщенной диаграмме рис. 30), то ветвь LK представляет не верхний предел по температуре для ценного воспламенения, а только границу области пламен с длинными задержками.



добавке углеводородов [8]. Развитие «формальдегидного» процесса окисления играет здесь роль своеобразного поглотителя активных центров, усиливающего обрыв цепей при окислении CO и H₂, например:



Торможение окисления CO становится вместе с тем источником специфического свечения при высокотемпературном окислении углеводородов, аналогичного по природе свечению голубого пламени, а интенсивность этого свечения — мерой эффективности торможения. В связи с этим представляют интерес наблюдения Гейдона и Мура [80], что в «чистых» смесях (CH₄ + O₂) ниже границы высокотемпературного воспламенения голубое свечение отсутствует и возникает в тройных смесях (CH₄—CO—O₂) при избытке O₂.

Эффективная энергия активации высокотемпературного воспламенения

Эффективная энергия активации процесса воспламенения может быть определена по температурной зависимости коэффициента самоускорения реакции φ , задержки воспламенения или предела воспламенения.

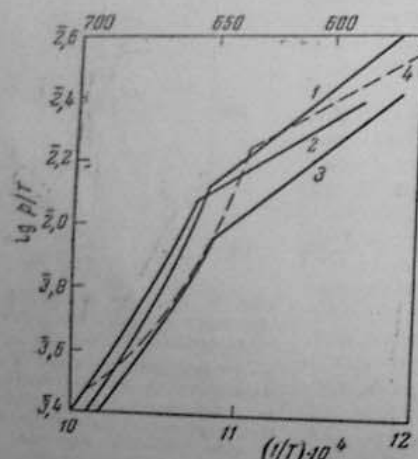


Рис. 35. Температурная зависимость пределов воспламенения углеводородов: 1 — CH₄ + 18O₂; 2 — C₂H₆ + 10O₂; 3 — C₃H₈ + 10O₂; 4 — C₄H₁₀ (н-бутан) + 12O₂ (по Пешару [117]).

подтверждается резкое возрастание A при переходе к температурам выше 650°, хотя сама величина A из этих опытов не может быть определена, поскольку прямая зависимость, соответствующая уравнению (1.19), в данном случае не всегда выполняется. Ниже 650° значение A для различных углеводородов колеблется в пределах 3450—4300. Для n -гептана и изоктана оказывается практически тождественным. Если принять для исследованных алканов $n = 2$, то значения $E_{\text{эф}}$ окажутся для них в пределах 31—40 ккал.

На рис. 4 (§ 1) были приведены температурные зависимости пределов воспламенения по давлению (в координатах $\lg \frac{p}{T} - \frac{1}{T}$), впервые исследованные Загулиным для кислородных смесей ряда алканов, начиная с метана. Как показывают эти данные, при переходе к температурам выше 640—660° у всех углеводородов, кроме метана, происходит резкое увеличение константы A в формуле (1.19); эта константа в зоне высоких температур становится одинаковой для всех исследованных алканов, в том числе и для метана $A \approx 7000$. Если принять для этих углеводородов значение n в пределах 2—3, то мы получим для температур ниже 650° $E_{\text{эф}} = 20$ —50 ккал.

Опыты Загулина были повторены Пешаром [117] для более широкого класса углеводородов, включая n -гептан и изоктан, как крайние пределы октановой шкалы бензинов. Как видно из рис. 35, A при переходе к температурам выше 650° для всех углеводородов становится одинаковой, что подтверждается резким возрастанием A при переходе к температурам выше 650°, хотя сама величина A из этих опытов не может быть определена, поскольку прямая зависимость, соответствующая уравнению (1.19), в данном случае не всегда выполняется. Ниже 650° значение A для различных углеводородов колеблется в пределах 3450—4300. Для n -гептана и изоктана оказывается практически тождественным. Если принять для исследованных алканов $n = 2$, то значения $E_{\text{эф}}$ окажутся для них в пределах 31—40 ккал.

Работа Пешара, как это показывает ее название, была начата в надежде на обнаружение соответствия между детонационными свойствами различных горючих и их кинетической характеристикой, определяемой коэффициентом A . Однако на основании полученных результатов пришлось, по словам автора, «констатировать, не без удивления, что энергия активации для этих горючих изменяется мало и, в частности, n -гептан и изоктан имеют почти одинаковую энергию (активации). По-видимому, энергия активации не представляет фактора, определяющего детонационные явления» [117, стр. 33]. В действительности этот вывод непосредственно отражает лишь тот факт, что явление высокотемпературного самовоспламенения вообще, а следовательно, и все относящиеся к нему кинетические характеристики не имеют отношения к природе явления детонации в двигателях.

Обнаруженный Загулиным и подтвержденный опытами Пешара факт резкого возрастания температурного коэффициента пределов самовоспламенения углеводородов при переходе к высоким температурам не привлек внимания исследователей и не получил объяснения по существу, если не считать краткого замечания в статье Загулина. С другой стороны, само изменение пределов воспламенения с температурой может служить лишь для весьма приблизительной оценки $E_{\text{эф}}$ вследствие неопределенности принимаемого при вычислении по формуле (1.19) значения n . Поэтому необходимо обратиться к определению $E_{\text{эф}}$ более прямыми методами. Мы рассмотрим эти данные для двух углеводородов, выбранных в качестве модельных — метана, для которого возможно только высокотемпературное воспламенение, и этана, для которого возможны оба вида воспламенения.

При низких температурах, в условиях медленной реакции, значение $E_{\text{эф}}$ может быть определено по изменению с температурой коэффициента самоускорения реакции $\varphi \sim \exp(-E/RT)$, как это было сделано Семеновым при обработке первичных экспериментальных данных для многих окислительных реакций [130]. Но если изучение кинетики окислительной реакции проводится при различных температурах при постоянном начальном давлении, как это имело место в работах Бона и его сотрудников, то определение $E_{\text{эф}}$ может быть произведено и по изменению с температурой периода индукции медленной реакции. Хотя вообще регистрируемый таким образом период индукции обусловлен чувствительностью манометра (см. § 4, стр. 44), но в условиях постоянного начального давления период индукции есть время определенной степени превращения, регистрируемой при данной чувствительности манометра, так что по изменению этого времени с температурой можно оценить величину $E_{\text{эф}}$. Наконец, в ряде случаев можно определить $E_{\text{эф}}$ по изменению с температурой средней скорости реакции

$w_{\text{ср}} \sim \left(\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)$ на начальных, приблизительно прямолинейных участках кинетических кривых, как на рис. 36, или же по максимальной скорости реакции, как в работе Чиркова и Энтелеса [39]. Применение двух методов показано на примере обработки одних и тех же экспериментальных данных по окислению метана [53] и, как видно из рис. 37, дало практически совпадающие значения $E_{\text{эф}}$.

Резко выпадает значение $E_{\text{эф}}$ реакции окисления метана, определенное по изменению периода индукции медленной реакции при наиболее низких температурах (ниже 420°) [54]. Как видно из рис. 37, в этом случае вообще не получается прямолинейной зависимости в координатах $\lg \tau_p - 1/T$. Следует также отметить, что в опытах с сухой смесью (1936 г.) периоды индукции оказались значительно меньшими по сравнению с опытами с влажной смесью (1931 г.). Между тем согласно наблюдениям тех

же авторов, «... добавление 2 % влаги к хорошо высушенной смеси ($2\text{CH}_4 + \text{O}_2$) значительно сокращает индукционный период и длительность реакции» [53, стр. 586].

В работе Хора и Уолша [90] приведены результаты определений $E_{\text{эф}}$ для метана по изменению максимальной скорости окисления с температурой. Для различных составов смеси, начальных давлений, способов обработки сосуда $E_{\text{эф}}$ изменяется в пределах 25—96 ккал, в общем,

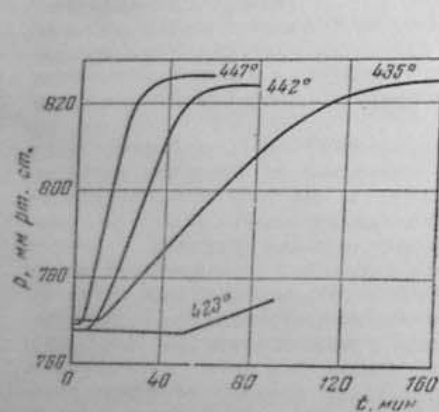


Рис. 36. Кинетические кривые реакции окисления метана. Состав смеси: $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (по Бону и Алдому [53]).

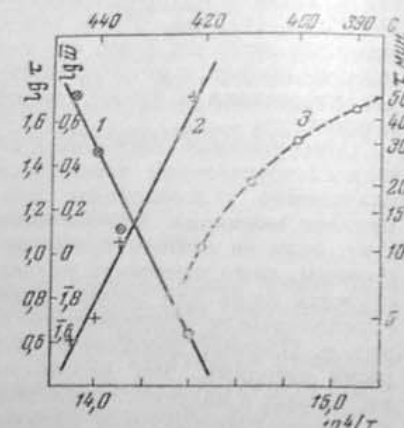


Рис. 37. Определение $E_{\text{эф}}$ реакции окисления метана. Состав смеси: $2\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$.

1 — по изменению величины $\frac{d(\Delta p)}{dt}$ с температурой по данным рис. 36; 2 и 3 — по изменению периодов индукции воспламенения влажной и сухой смесей.

по заключению авторов, возрастая с понижением температуры и с уменьшением концентрации метана. Из сопоставления результатов при различных способах обработки сосуда, по-видимому, следует, что $E_{\text{эф}}$ растет с повышением давления, как это видно в табл. 2.

Таблица 2
Значения энергии активации реакции окисления метана по данным Хора и Уолша [90]

Состав смеси	Интервал температур, °C	P , мм рт. ст.	E , ккал
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	500—525	150	32—25
	475—525	500	96—65
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2$	475—525	300	40—25
	475—525	450	65—50
	482—500	700	65
	600—675	150	57
	725—775	480	66

Аналогичные результаты получены для смесей метан с кислородом в опытах Ванне [138] также по изменению $w_{\text{макс}}$ с температурой —

$E_{\text{эф}} = 19—67$ ккал для температур выше 570° и $E_{\text{эф}} = 96$ ккал для интервала $367—400^\circ$.

Эти различия $E_{\text{эф}}$ могут быть объяснены различной степенью участия в реакции стенок сосуда, именно возрастанием роли объемной реакции — при данной температуре с повышением давления, а при низких давлениях с понижением температуры. Соответственно, в этих условиях ближе всего к $E_{\text{эф}}$ объемной реакции, приведенные в табл. 2 и содержащиеся в данных Ванне максимальные значения $E_{\text{эф}}$.

Таблица 3
Сводка значений $E_{\text{эф}}$, определенных различными методами

Интервал температур, °C	$E_{\text{эф}}$, ккал	Определено по изменению T	с данными литературы	Интервал температур, °C	$E_{\text{эф}}$, ккал	Определено по изменению T	Ссылка на литературу
Метан				Этан			
390—420	Переменное	τ_p	[54]	299—318	42	φ	[55] и [30, стр. 392]
423—447	92	φ	[53] и [30, стр. 380]	290—307	58	τ_p	
423—447	100	τ_p	[53]	270—340	30—34**	$w_{\text{макс}}$	[39]
423—447	93	(w)	[3]	410—500	55,6**	$w_{\text{макс}}$	[39]
400	93,5	φ	[127]	546—587	41,8***	$w_{\text{макс}}$	[39]
550—637	80	φ	[12]	545—587	43,5	τ_n	[39]
640—750	67	φ	[78]	553—598	40,8	φ	[12]
640—770	65—97	$\lg(p/T)$	[14]	552—611	42	φ	[19] и [30, стр. 392]
690—740	60*	τ_n	[107]	550—660	44,5	$\lg(p/T)$	[14]
728—853	82	τ_n	[23]	640—770	65—97	τ_n	[14]
				610—750	30†	τ_n	[106]
				592—603	61	τ_n	[5]
				650—740	102	τ_n	[4]

* Авторы дают для метановоздушных смесей зависимость $\lg \tau_n = 12500/T - 2,5 \lg a$, откуда $E_{\text{эф}} = 58$ ккал. Расчет по первичным экспериментальным данным дает $E_{\text{эф}} = 63$ ккал.

** $a = 0,14$.

*** $a = 1,0$.

По поводу приведенных в табл. 3 некоторых значений $E_{\text{эф}}$ заметим: а) для этановоздушных смесей значение $E_{\text{эф}} = 30$ ккал, взятое из работы [106], сомнительно, поскольку оно основано на визуальном измерении задержек, которые в условиях этих опытов (атмосферное давление, высокие температуры) сокращаются до долей секунды;

б) для этана заметно различаются значения E , вычисленные по изменению φ (42 ккал) и по изменению τ (58 ккал) обработкой одних и тех же опытных данных Бона и Хилла [55]. Однако в этом случае имеет место явный излом при температуре около 310° , как это видно из рис. 38. Можно полагать, что в первом способе обработки значение E усреднено для всего диапазона температур $290—320^\circ$, включая и интервал со сниженным значением E .

Перейдем теперь к рассмотрению значений $E_{\text{эф}}$ для каждого из двух модельных топлив — метана и этана.

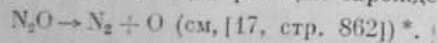
Все известные для метана значения $E_{\text{эф}}$, полученные в условиях, элиминирующих участие реакций на поверхности, заключены, по-видимому, в пределах 65—100 ккал.

Скорость brutto-реакций, приводящих к воспламенению, может лимитировать либо реакция зарождения, либо вырожденного разветвления. Из них реакция 5 (схемы на стр. 43) идет с поглощением тепла:

$$\Delta H = (Q_{\text{O}=\text{O}} + 2Q_{\text{H}-\text{CHO}}) - 2Q_{\text{O}-\text{H}} = (118 + 2 \cdot 79) - 2 \cdot 103 = 70 \text{ ккал.}$$

исходит непрерывное увеличение $E_{\text{эф}}$ от примерно 40 до 100 ккал. Таким образом, при достаточно высоких температурах воспламенение этана, а по данным Загулина и Пешара, и воспламенение других углеводородов лимитируется реакцией зарождения, включающей разрыв связи C—H в молекуле углеводорода. Возникающие при этом вместе с углеводородными радикалами атомы H могут инициировать цепи с обычными разветвлениями (как при окислении водорода), что должно привести к существенному сокращению периодов индукции.

Энергия активации реакции зарождения должна зависеть от структуры углеводорода, например в соответствии с ослаблением связи C—H от 102 ккал в метане до 85 ккал в изопентане (см. [17, стр. 877]). Данных по сопоставлению кинетических характеристик высокотемпературного воспламенения для углеводородов различного строения нет. Но в качестве демонстрации связи между $E_{\text{эф}}$ для высокотемпературного воспламенения и энергией, необходимой для реакции зарождения, могут служить опыты Дестриго и Лаффитта [68], в которых для воспламенения смеси $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2\text{O}$ выше 820° получено (по формуле (1.19) с $n = 2$) $E_{\text{эф}} = 58$ ккал, что совпадает с энергией активации реакции зарождения:



Для углеводородов с двумя возможными типами воспламенения изменение $E_{\text{эф}}$ с температурой часто является источником расхождений результатов определений различных авторов.

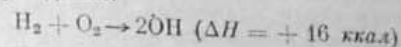
Так, в работе Андреева и Неймана [4] на основании различия между полученным авторами для высокотемпературного воспламенения этана значения $E_{\text{эф}} = 102$ ккал и вычисленным по изменению с температурой, по данным Бона и Аллума [53, стр. 392], $E = 36-42$ ккал делается вывод, что «...концепция Семенова не оправдывается для случая взрыва смеси этана с кислородом». Между тем для той же смеси Чирков и Энтеллис получили полное совпадение значений $E_{\text{эф}}$, найденных из опытов с медленной реакцией и с воспламенением, но проведенных в одном и том же интервале температур. Следует поэтому признать, что отмеченное расхождение было обусловлено только тем, что измерения задержек воспламенения проводились при температурах 650–740°, а кинетики медленной реакции — 290–320°. В книге Семенова [30] отмечается расхождение значений $E_{\text{эф}}$ окисления и воспламенения пентана — $A = 0,217$ $E/n = 5000$, вычисленного из данных по медленной кинетике, и $A = 2200$ из опытов по воспламенению (по формуле (1.19)). Но и здесь причина в различии интервала температур — для первых измерений 260–280°, для вторых 515–670°. В одинаковом интервале температур 260–280° в опытах Преттра [120] по изменению задержек воспламенения получено значение $E = 40-50$ ккал ($A \sim 4300-5300$), совпадающее со значением A , вычисленным по данным медленной кинетики. Из данных же Преттра следует, что выше 310° $E_{\text{эф}}$ уменьшается и при 350–360° $E_{\text{эф}} \leq 0$ (см. табл. 4). Значение $A = 2200$ ($E \approx 20$ ккал) представляет промежуточное значение между $E_{\text{эф}} = 0$ и максимальным его значением, отвечающим высокотемпературному воспламенению.

О причинах возрастания величины $E_{\text{эф}}$ при повышении температуры

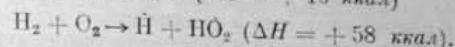
Рассмотрим возможность объяснения высоких значений $E_{\text{эф}}$ и их возрастания при повышении температуры особыми условиями роста скорости реакции вблизи пределов цепного воспламенения. Такое объяснение

* $E_{\text{эф}}$ для указанной реакции растет с повышением давления от 50 ккал при 400 мм рт. ст. до 65 ккал — при 40 атм [92, 100].

было предложено Семеновым [30, стр. 299] в связи с полученным в работе Чиркова [38] по окислению водорода, при температурах между вторым и третьим пределами значениями $E = 75$ ккал, значительно превышающим теплоту, поглощаемую и в реакции разветвления ($\Delta H = +15$ ккал) и в реакциях зарождения:



и даже



Рассмотрим выражение для скорости реакции с разветвленными цепями (2.6), с заменой в нем $\beta = 1/\gamma$:

$$w = \frac{n_0 \gamma}{1 - \delta \gamma} \quad (6.1)$$

Здесь $n_0 \gamma$ и $\delta \gamma$ изменяются с температурой по закону Аррениуса

$$n_0 \gamma \sim \exp \{-(E_0 + E_1)/RT\}, \quad (6.2)$$

$$\delta \gamma \sim \exp \{-(E_1 + E_2)/RT\}, \quad (6.3)$$

где E_0 , E_1 , E_2 — соответственно энергии активации реакций зарождения, продолжения и разветвления цепи. Вдали от предела (в интервале $a-b$ на рис. 40, а), пока $\delta \gamma \ll 1$, скорость реакции растет с температурой при постоянном значении $E_{\text{эф}} = E_0 + E_1$ (соответствующем наклону прямой ab на рис. 40, в). Но с дальнейшим ростом температуры и приближением к пределу цепного воспламенения $\delta \gamma \rightarrow 1$, знаменатель дроби (6.1) резко уменьшается, а скорость реакции возрастает, как показано на рис. 40, б, с прогрессирующим увеличением наклона кривой $\lg w(T)$. Здесь в узком интервале температур ($b-c$) $E_{\text{эф}}$ может принять сколь угодно большие значения, не отвечающие никакому реальному процессу. Однако ряд соображений показывает неприменимость этой схемы к высокотемпературному воспламенению углеводородов.

1. В этих процессах возрастание $E_{\text{эф}}$ происходит не в узком интервале температур, в непосредственной близости к пределу цепного воспламенения, а в широких пределах температур внутри области цепочно-теплового взрыва.

2. В случае метана и этана высокие значения $E_{\text{эф}}$ наблюдаются и вдали от пределов цепного воспламенения, например в опытах [4, 23] выше мыса 2 по температуре (на диаграмме рис. 30). В то же время, судя по величине периодов индукции, достигающих в этих условиях сотен секунд, здесь происходит несомненно ускорение цепной стадии предпламенного процесса.

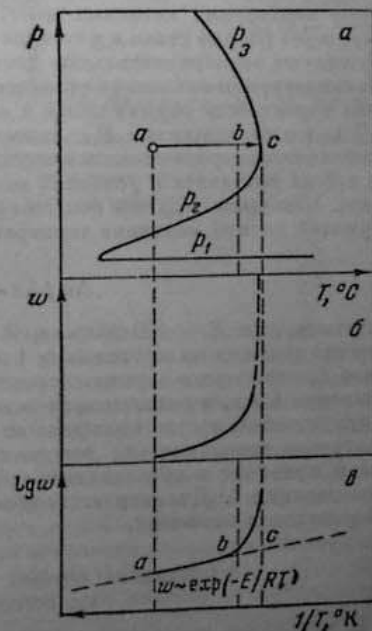


Рис. 40. Возрастание скорости реакции с температурой вблизи предела цепного воспламенения (по Семенову [30]).

3. Никогда не наблюдались значения $E_{эф}$, превышающие некоторый предел, соответствующий энергии связи C—H в углеводородах.

Имеются также опытные данные, показывающие ограниченность применения этой схемы и для окисления водорода.

Так, в опытах Франце [77] скорость окисления водорода определялась при подмешивании его к струе пламенных газов, например продуктов сгорания смеси $CO-H_2-O_2$, с измерением количества прореагировавшего водорода за время пребывания газа в реакционном отрезке нагретой трубки. На основании таких измерений в интервале температур 1130—1270° К получено значение $E_{эф} = 72,2$ ккал, которое в данных условиях давления (1 атм) и температур уже нельзя рассматривать как фиктивное и объяснять возрастанием вероятности разветвления у предела цепного воспламенения.

Из приводимых в § 22 данных о структуре фронта детонационной волны следует, что при воспламенении водорода в условиях высоких температур и давлений $E_{эф} > 70$ ккал. Хотя имеющиеся данные этого рода еще скудны, представляется, однако, вероятным, что высокое значение $E_{эф}$ свойственно вообще высокотемпературному воспламенению.

Эта особенность высокотемпературного воспламенения не укладывается в рамки общего условия цепочно-теплого взрыва (2.25), согласно которому зависимость периода индукции от температуры определяется температурной зависимостью эффективного коэффициента разветвления. Остается предположить, что в цепной стадии высокотемпературного воспламенения вероятность разветвления и эффективная длина цепи становятся настолько малыми, что скорость брутто-реакции лимитируется скоростью зарождения активных центров, реакции, протекающей, по-видимому, через разрыв связи в молекуле горючего. Однако в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные об укорочении цепей при высокотемпературном окислении углеводородов и возможных причинах увеличения вероятности обрыва цепей в этих условиях.

С высоким значением $E_{эф}$ связана практически важная особенность высокотемпературного воспламенения. Как отмечалось в § 1, воспламенение всегда возникает в условиях некоторой термической неоднородности в газе. Чем выше $E_{эф}$, тем больше градиент скорости реакции, соответствующий данной величине температурного градиента $\Delta T / \Delta x$:

$$\Delta w / \Delta x \sim e^{\frac{E}{RT}} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \quad (6.4)$$

Например, при $E = 100\,000$ ккал, $T = 1000^\circ$ К и $\Delta T / \Delta x = 20$ град/мм скорость реакции на протяжении 1 мм изменяется в e раз. Когда необходимая для теплового взрыва скорость реакции будет достигнута в объеме диаметром 1 мм, в остальном заряде скорость реакции будет еще далека от критической, а состояние газа от воспламенения. Поэтому высокотемпературное воспламенение всегда локализовано в очень малом объеме газа и приводит к образованию «точечного» очага пламени с шириной зоны реакции ξ . Диаметр этого объема газа соизмерим (см. рис. 41) с зоной реакции в пламенах.

Влияние состава смеси и давления на воспламенение

В механизме высокотемпературного воспламенения реакции продолжения и разветвления цепи идут с участием кислорода. Можно поэтому ожидать, что воспламенению будет способствовать увеличение концентрации кислорода. Это давно было замечено на примере воспламенения метана [105]. Как видно из рис. 42, минимальная температура восплае-

нения снижается при обеднении смеси до $\alpha = 1,6$, а период индукции при постоянной температуре до $\alpha > 2,8$. Поскольку при составах смесей, отвечающих $\alpha > 0,9$ уменьшается и теплота реакции на единицу объема смеси, фактический эффект избытка кислорода на кинетику процесса воспламенения оказывается еще более сильным.

По данным опытов Неймана и Сербинова [24], период индукции воспламенения смесей метана при 700—900° сокращается до 95% O_2 ($\alpha > 20$).

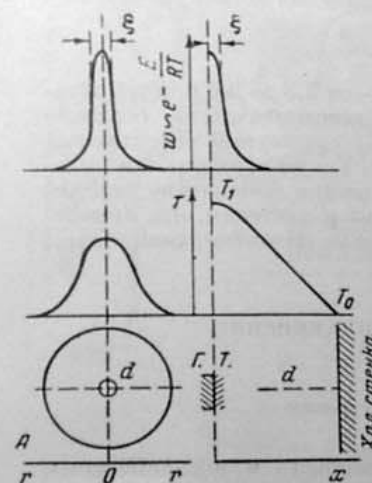


Рис. 41. Схема образования точечного очага пламени при высокотемпературном воспламенении углеводородов.

ξ — эффективная глубина зоны реакции — расстояние от стенки, на котором скорость падает в e раз.

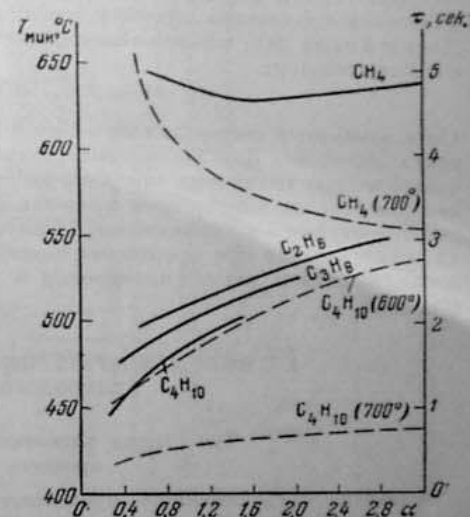


Рис. 42. Зависимость минимальных температур (сплошные линии) и задержек (пунктир) воспламенения от состава смеси (по Нейману и Уилеру [105]).

Добавим к этому, что скорость окисления формальдегида (начиная с некоторой глубины превращения) также растет с увеличением концентрации O_2 [44]. Наконец, в работе [15] было установлено линейное возрастание с увеличением концентрации O_2 коэффициента разветвления ϕ при окислении метана, катализируемого NO, правда, в пределах обеднения не больше $\alpha = 0,5$. Как видно из того же рис. 42, при высокотемпературном воспламенении алканов, начиная с этана, наблюдается противоположный эффект состава смеси — возрастание и температуры воспламенения и задержки с обеднением в диапазоне $\alpha = 0,4-3,0$. Это подтверждается и данными кинетического исследования окисления этана, для кислородных смесей которого в пределах $\alpha = 1-0,14$ ($2 C_2H_6 + O_2$) при 470° было констатировано, что «...скорость реакции ...не зависит от парциального давления кислорода в смеси, а полностью определяется парциальным давлением этана» [39, стр. 139]. Парадоксальное, по видимости, различие в поведении метана и высших алканов может быть связано с тем, что для последних при температурах ниже 550° воспламенение имеет более сложную природу, так что, наряду с непосредственным влиянием состава смеси, сказывается и его косвенное влияние через усиление с обогащением

смеси эффекта, предшествующего воспламенению холодного пламени (см. § 7). Именно этим может быть объяснено снижение с обогащением смеси минимальной температуры воспламенения в пределах 550—400°. Однако необходимы дополнительные причины для объяснения наблюдавшегося непрерывного сокращения задержки воспламенения, например для бутана, при 700—750°, когда возможность низкотемпературного окисления исключена.

Эффективный порядок реакции окисления метана, вычисленный по изменению с давлением задержек воспламенения, равен 1,8 [23]. Согласно Хору и Уолшу [90], максимальная скорость окисления метана определяется соотношением:

$$W_{\text{макс}} \approx (\text{CH}_4)^m (\text{O}_2)^x,$$

где m изменяется в пределах от -1 до +1, x — от 2,3 до 3,0 при температурах 500—750°. Для высокотемпературного окисления этана, согласно сводке данных различных авторов в работе [39], суммарный эффективный порядок реакции колеблется в пределах 2—3,6. Таким образом, для высокотемпературного воспламенения характерно резкое сокращение задержки воспламенения при повышении температуры и давления, что существенно, например, для воспламенения в условиях детонационной волны (см. § 22).

§ 7. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Три стадии низкотемпературного процесса

Развитие предпламенного процесса, приводящего к воспламенению в низкотемпературной зоне, наглядно проявляется при постепенном продвижении из холоднопламенной зоны, с повышением давления при неизменной температуре. Это легко проследить, используя для характеристики процесса регистрации давления, получаемые в аппаратуре, схематически показанной на рис. 43. Главными ее частями являются: 1 — стальной реакционный сосуд, помещенный в электрической печи; 2 — перепускной канал, наполняемый до заданного давления газовой смесью из резервуара; 3 — электромагнитный пружинный клапан 4, открывающий перепускной канал включением тока и закрывающий его после выключения тока пружиной 5, дифференциальный оптический мембранный манометр 6 с двумя мембранами — тонкой, толщиной 0,015 мм и толстой перфорированной мембраной толщиной 2 мм. Тонкая мембрана регистрирует начало заполнения реакционного сосуда, а затем — повышение давления от реакции в пределах до 80—100 мм рт. ст. Дальнейшее повышение давления, вплоть до взрыва (десятки атмосфер), регистрируется совместным прогибом тонкой и толстой мембран.

На рис. 45 показана серия регистраций изменения давления, полученных в опытах со смесью изоктана с воздухом состава $\alpha = 0,8$ в условиях постоянной температуры 370°, в холоднопламенной зоне, при различных начальных давлениях, отвечающих точкам 1—6 диаграммы рис. 44.

По регистрациям давления измеряются: период индукции холодного пламени $\tau_{\text{хл}}$ — время от момента завершения наполнения сосуда до начала резкого скачка давления; время распространения холодного пламени, приблизительно равное времени повышения давления — $t_{\text{хл}}$ на диаграмме 4 рис. 44; повышение давления в холодном пламени — Δp , используя калибровочные кривые дифференциального манометра, и, наконец, дальнейшее развитие процесса, вплоть до горячего пламени. С повышением

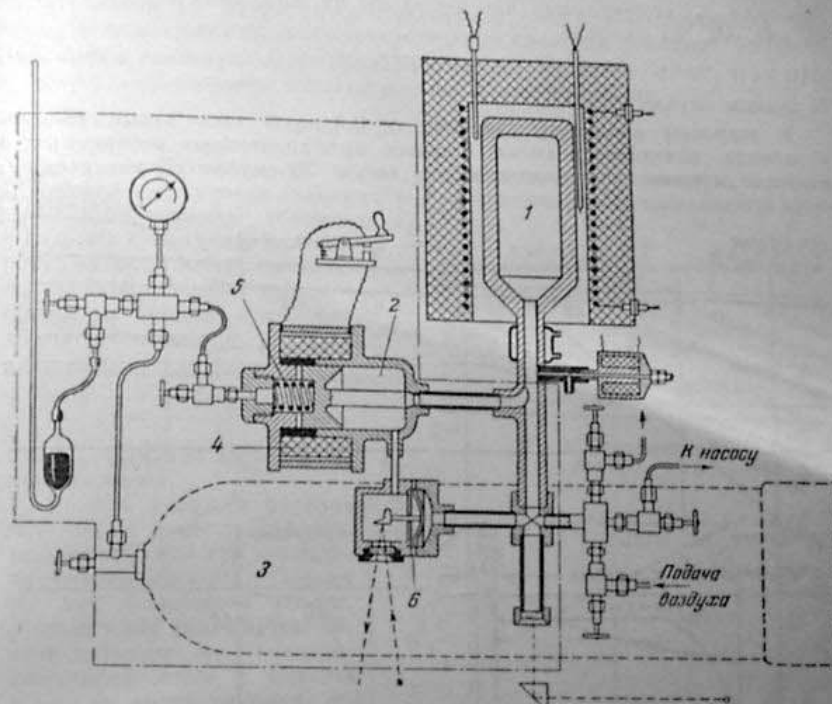


Рис. 43. Схема аппаратуры для исследования воспламенения газовых смесей при повышенных давлениях.
Пояснения в тексте.

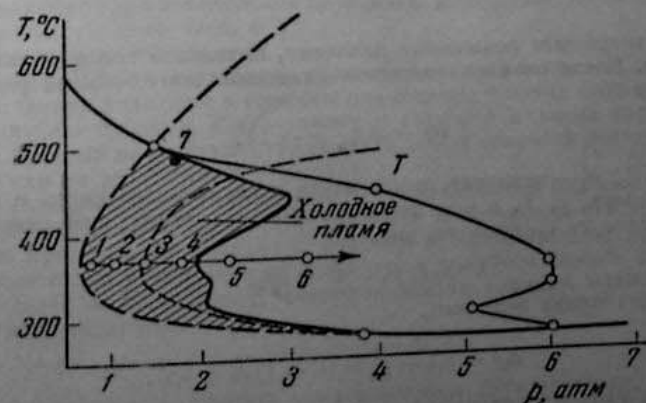


Рис. 44. Границы холодного пламени и воспламенения смеси изоктана с воздухом $\alpha = 0,8$. T — с добавкой ТЭС.
(по Соловину и Иттовскому [34]).

давления $\tau_{\text{хп}}$ сокращается, как это видно из логарифмического графика на рис. 46, по закону:

$$\tau_{\text{хп}} \sim p^{-n}. \quad (7.1)$$

В данном случае $n \approx 0,9$.

В широком диапазоне давлений от 0,8 до 3 атм времени распространения холодного пламени остается приблизительно постоянным и отвечает средней скорости пламени около 30 см/сек. С увеличением

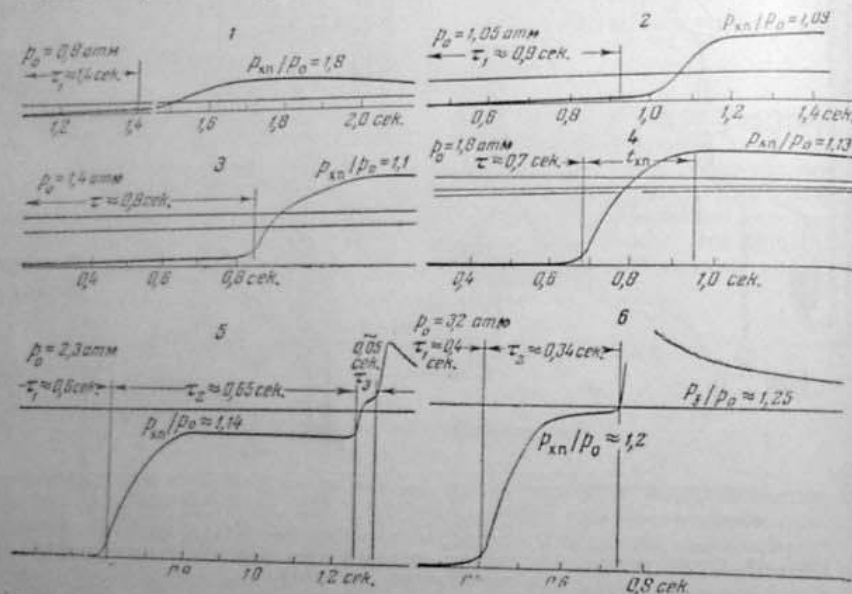


Рис. 45. Регистрации давления, соответствующие точкам 1-6 диаграммы рис. 44: 1 — $p_0 = 0,8$ атм; 2 — $p_0 = 1,05$ атм; 3 — $p_0 = 1,4$ атм; 4 — $p_0 = 1,8$ атм; 5 — $p_0 = 2,3$ атм; 6 — $p_0 = 3,2$ атм.

давления возрастает повышение давления, вызванное холоднотламенным процессом. После охвата холодным пламенем всего объема реакционной смеси

$$\Delta p = p_0 \left(\frac{nT}{n_0 T_0} - 1 \right). \quad (7.2)$$

Здесь p_0 , T_0 , n_0 — давление, температура и число молей смеси в момент впуска в сосуд, p , T , n — те же величины в реагирующей смеси. Как видно из графика на рис. 46

$$p_{\text{хп}}/p_0 = C + kp_0, \quad (7.3)$$

где C — постоянная величина. Отсюда

$$\Delta p = p_{\text{хп}} - p_0 = (C - 1)p_0 + kp_0^2, \quad (7.4)$$

что может быть аппроксимировано уравнением:

$$\Delta p \approx cp_0^m, \quad (7.5)$$

где $2 > m > 1$. Достаточно близкую к (7.4) зависимость дает $m = 3/2$.

Поскольку холоднопламенный процесс представляет распространение зоны реакции по объему смеси, регистрируемое в нем повышение давления не может служить для характеристики кинетики реакции. Скорость повышения давления dp/dt пропорциональна величине dT/dt , т. е. пропорциональна скорости тепловыделения в данном объеме:

$$dq/dt = u_r \cdot S \cdot q \text{ кал/сек},$$

которая определяется: скоростью распространения пламени u_r (см/сек), величиной поверхности пламени S (см²) и теплотой холоднопламенной реакции на единицу объема q (кал/см³). Собственно же скорость реакции можно оценить по средней скорости превращения на ширине зоны холодного пламени, т. е.

$$w = \frac{p \cdot u_r}{\delta_{\text{хп}}} \text{ г/см}^3 \cdot \text{сек},$$

где $\delta_{\text{хп}}$ — ширина зоны холодного пламени.

Вблизи границы воспламенения, в точке 5 (рис. 45), регистрируются три последовательные вспышки. Первая из них — холодное пламя. Для него, как видно из рис. 46, при переходе из холоднопламенной зоны в область горячего воспламенения, непрерывно изменяются и период индукции и интенсивность холодного пламени. Это означает, что природа холоднопламенного процесса остается неизменной при переходе из холоднопламенной зоны в область многостадийного воспламенения. Вторая вспышка — промежуточная по величине выделяемой энергии между холодным и горячим пламенем, должна быть отнесена к типу голубого пламени. Его отделяет от горячего пламени короткий интервал, который не регистрируется при большей скорости повышения давления, как на диаграмме 6 (рис. 45).

Все развитие низкотемпературного воспламенения можно представить как переход, по мере повышения давления и интенсивности холоднопламенного процесса, от холодного пламени к *двухстадийному* процессу из последовательно возникающих холодного и голубого пламен и, наконец, к *трехстадийному* процессу, завершающемуся горячим пламенем после суммарной задержки:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3.$$

При очень малом τ_3 процесс представляется двухстадийным. Последние две стадии представляют по существу двухстадийное высокотемпературное воспламенение, инициированное при низких температурах холодным пламенем. Период индукции голубого пламени может растягиваться до

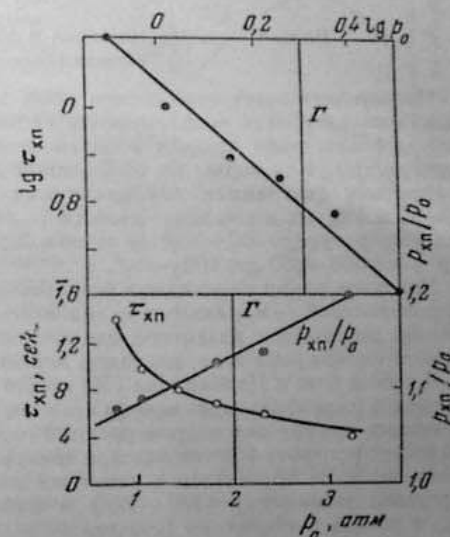


Рис. 46. Зависимость периода индукции холодного пламени от давления. Γ — граница воспламенения. По данным рис. 45.

многих секунд, но завершающее процесс цепочно-тепловое воспламенение окиси углерода всегда отделено от голубого пламени очень малым периодом индукции, который может сокращаться до неизмеримо малого значения. Тогда процесс представляется двухстадийным с задержкой

$$\tau = \tau_{\text{хп}} + \tau_{\text{гп}}$$

в которой τ_1 и τ_2 объединяются в задержку горячего пламени $\tau_{\text{гп}}$. При сокращении же до очень малой величины периода индукции голубого пламени процесс становится, по-видимому, одностадийным (см. ниже).

Роль холодного пламени в низкотемпературном воспламенении

Непосредственным отражением роли холодного пламени в развитии низкотемпературного воспламенения является аномальное для теплового взрыва возрастание предела воспламенения по давлению с повышением температуры. Как видно на обобщенной диаграмме рис. 30, а также на конкретных диаграммах для различных углеводородов (см. например, рис. 14 и 45), это происходит дважды — сначала в узком интервале низких температур (до 300—350°), а затем в более широком интервале температур — от 300—350 до 400—450°.

Холодное пламя возникает в результате взрывного распада двух видов гидроперекисей — алкильных и ацильных. Накопление обоих видов перекисей тормозится развитием высокотемпературного окисления, а для первого вида, кроме того, распадом перекисного радикала ROO (см. § 5).

В работе Фок и Налбандяна [36] по фотохимическому окислению углеводородов (сенсibilизированному атомами ртути) было показано, что концентрация алкильных гидроперекисей переходит через максимум между 200 и 250° (см. рис. 47), так что при температурах выше 300° этот вид гидроперекисей не образуется в заметных количествах. Именно в этом же интервале температур (300—350°) и наблюдается первое возрастание предела с ростом температуры (участок 6—7 на диаграмме рис. 30), которое можно, таким образом, связать с ослаблением холоднопламенного процесса, идущего через алкильные гидроперекиси. Как видно из данных рис. 47, одновременно со снижением концентрации алкильных гидроперекисей растет общая концентрация альдегидов, в том числе и высших, что должно привести к возникновению и усилению холоднопламенного процесса второго типа, облегчая низкотемпературное воспламенение (участок 5—6 диаграммы рис. 30). Лишь вызванное дальнейшим накоплением формальдегида и усилением высокотемпературного окисления торможение холоднопламенного процесса приводит к общему снижению скорости окисления (отрицательный температурный коэффициент окисления), затрудняя воспламенение в интервале 350—420° (участок 4—5 диаграммы рис. 30). Таким образом, первый минимум давления (p') вызван сменой двух типов холоднопламенного процесса, а второй (p'') — переходом от холоднопламенного к высокотемпературному механизму окисления.

Ввиду того, что концентрация альдегидов растет параллельно спаду концентрации алкильных гидроперекисей, изменение повышения давления $\tau = \Delta p/p_0$ может и не следовать за изменением интенсивности холодного пламени. И лишь в области отрицательного температурного коэффициента, где снижение интенсивности холодного пламени связано с уменьшением общей скорости окисления, величина τ отражает изменение интенсивности холодного пламени.

Существует мнение, что роль холодного пламени в низкотемпературном воспламенении полностью сводится к дополнительному подогреву

смеси за счет тепла холоднопламенной реакции — «...при достаточно большой величине накопленной концентрации перекисей повышение температуры в холодном пламени является достаточным для того, чтобы вызвать интенсивное развитие высокотемпературного механизма, ...дальнейший саморазогрев и... возникновение след за холодным пламенем горячего» [49, стр. 388]. Аналогичная точка зрения, на основе наблюдений над многостадийным воспламенением от сжатия, развивается в работах Ливедаля (см. § 9). Вопрос о том, исчерпывается ли роль холодного пламени термическим эффектом, или же, наряду с ним, имеет место и специфическое действие его продуктов на кинетику последующего процесса, по-видимому, трудно решить прямым опытом, поскольку термический и кинетический эффекты обычно связаны друг с другом. Можно, однако, привести ряд фактов, трудно совместимых с чисто термической трактовкой холоднопламенного эффекта.

1. Эта трактовка основана на оценке повышения температуры по увеличению давления непосредственно перед возникновением горячего пламени. Но при этом необходимо учитывать, что повышение давления, согласно уравнению (7.2), определяется не только повышением температуры, но и увеличением числа молекул; этот эффект в данных условиях сравним с термическим. Таким образом, мы всегда имеем дело с сильно преувеличенной оценкой повышения температуры смеси в результате предпламенного процесса.

2. Регистрируемое повышение давления создается не только холоднопламенным, но и высокотемпературным окислением, инициируемым холодным пламенем. В частности, заключения о возможности дополнительного разогрева смеси до необходимой для высокотемпературного воспламенения температуры основаны на измерениях вблизи второго минимума давления, без разделения эффектов холодного и голубого пламени. Между тем проблема заключается как раз в определении условий, в том числе температурных, которые могли бы обеспечить само развитие высокотемпературного процесса голубого пламени.

3. Если исходить из заведомо заниженных оценок термического эффекта холодного пламени, принимая $\Delta p/p_0 \approx \Delta T/T_0$, то по измерениям, проведенным в аппаратуре рис. 43, для гептановоздушной смеси при $T_0 = 400—420^\circ$, $\Delta T/T_0 \approx 0,2$ и $\Delta T = 130—140^\circ$. Но для более низких температур, где как раз с точки зрения термической трактовки необходим особенно значительный разогрев смеси, регистрируется небольшое повышение давления (в соответствии с более слабым развитием высокотемпературного окисления), например — $\Delta T/T_0 = 0,06$ при $T_0 = 235—240^\circ$ для гептана и $\Delta T/T_0 = 0,03—0,05$ при $T_0 = 270—280^\circ$ для изопентана. В этих случаях разогрев не превышает 15° , что, конечно, не может обеспечить, само по себе, развития высокотемпературного воспламенения.

4. Как видно из приведенных на рис. 48 данных об изменении с температурой величины τ_2 , наименьшие ее значения наблюдаются именно в

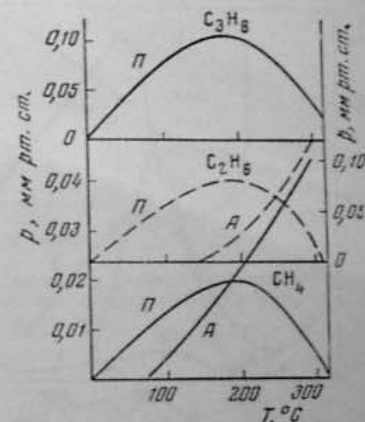


Рис. 47. Изменение выхода перекисей (П) и альдегидов (А) при фотохимическом окислении метана, этана, пропана с температурой

(по Фок и Налбандяну [36]).

области низких температур, где минимален термический эффект, но, как можно думать, максимален выход перекисей и соответствующий кинетический эффект. С чисто термической точки зрения было бы невозможно объяснить, почему, например, для смеси, состоящей из 50% н. гептана объяснить, почему, например, для смеси, состоящей из 50% н. гептана и 50% изоктана при $T_0 = 420^\circ$ и $\Delta T_{\text{хп}} = 140^\circ$, $\tau_2 = 400$ мсек, а при $T_0 = 300^\circ$ и $\Delta T_{\text{хп}} = 35^\circ$, $\tau_2 = 40$ мсек; или что для н. гептана при $T_0 = 300^\circ$ и $\Delta T = 15^\circ$, $\tau_2 \rightarrow 0$ — горячее пламя возникает в конце холодного-пламенного периода индукции.

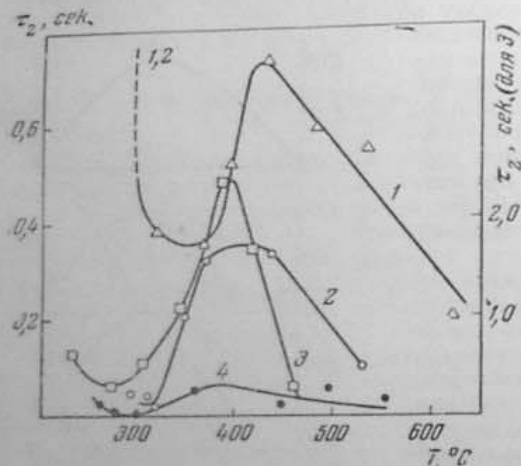


Рис. 48. Изменение с температурой величины τ_2 реакций в смесях с воздухом:
1 — изоктан; 2 — смесь 50% н. гептана с 50% изоктана; 3 — диизопропиловый эфир; 4 — н. гептан. Измерения с диизопропиловым эфиром выполнены при 5 атм, с углеводородами — при 3 атм (по Соловину и Яновскому [34]).

жую само возникновение высокотемпературного процесса. Мерой кинетического эффекта холодного пламени может поэтому служить интенсивности люминесценции и создаваемая в холодном пламени концентрация формальдегида.

Приведем, в качестве иллюстрации к высказанным соображениям, из работы Нокса и Норриша [96] изменение температуры холодного пламени в струе пропанокислородной смеси при постепенном повышении температуры печи. Мерой термического эффекта холодного пламени может служить разность температур пламени и печи, которая, как видно на рис. 49, возрастает вплоть до температуры 326° , лежащей несколько выше температуры, отвечающей минимуму давления (см. рис. 50)*. В действительности температура газа в струе ниже температуры печи, и эта разница тем больше, чем выше температура. Поэтому, максимум термического эффекта должен быть смещен к более высоким температурам, в согласии с выводами п. 4.

Отметим попутно, что исследование состава продуктов холодного пламенного окисления выше 320° не обнаружило ни в периоде индукции, ни после возникновения холодного пламени алкильных гидроперекисей. Это, а также резкое сокращение периода индукции (от нескольких часов до нуля) при добавке 1% ацетальдегида привело к выводу, что вырожден-

* В кислородных смесях обычно наблюдается один минимум давления (см. например, рис. 24, в).

5. Помимо того, что без химического эффекта невозможно объяснить воспламенение при низких температурах, притом с исчезающе малым периодом индукции τ_2 , этот эффект вытекает из самой природы высокотемпературного воспламенения. Наличие в продуктах холодного пламени значительных количеств формальдегида создает возможность вырожденных разветвлений, специфичных для высокотемпературного процесса. Образование непосредственно в зоне холодного пламени значительной концентрации свободных радикалов снимает стадию зарождения, лимитирующую процесс.

ные разветвления в холодном пламенном процессе осуществляются через ацетальдегид. Но как видно из рис. 50, этот вывод относится к температурам выше минимума давления, что соответствует приведенной выше (стр. 78)

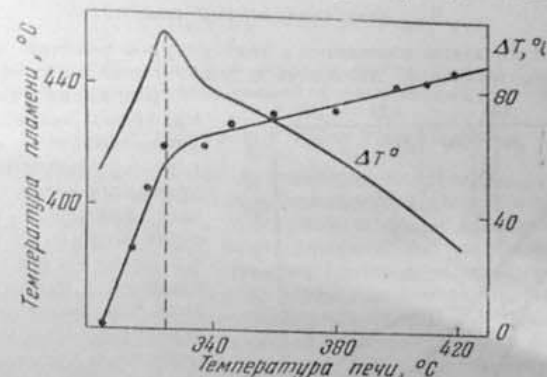


Рис. 49. Зависимость температуры холодного пламени от температуры реакционного сосуда при реакции в смеси $C_3H_8 + O_2 + N_2$ (по Ноксу и Норришу [96]).

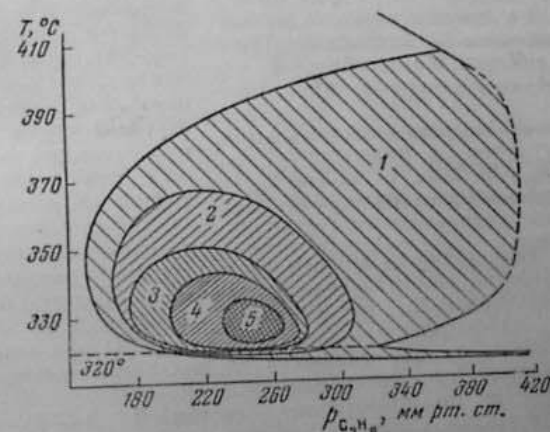


Рис. 50. Границы воспламенения смеси $C_3H_8 + O_2 + N_2$. Цифры 1—5 означают число холодных пламен в соответствующих зонах (по Ноксу и Норришу [96]).

кинетической трактовке этой части области воспламенения, не исключая в то же время возможности окисления через алкильные гидроперекиси в области более низких температур.

Кинетические характеристики низкотемпературного воспламенения

Для серии последовательно возникающих пламен — холодного, толстого и горячего, составляющих процесс низкотемпературного воспламенения, все кинетические характеристики — энергию активации, порядок

реакции, зависимость от концентраций реагирующих компонентов, следует рассматривать для каждой из стадий в отдельности.

$E_{\text{эф}}$ холоднопламенной стадии

На рис. 51 показаны изменения с температурой величины задержки холодных пламен и гептана, изоктана и диизопропилового эфира.

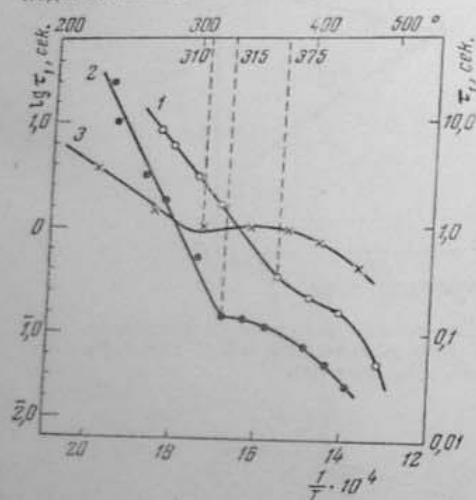
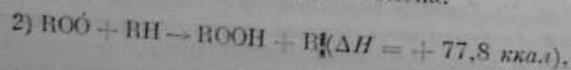


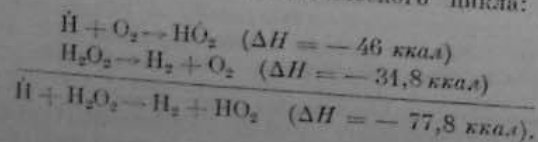
Рис. 51. Изменение задержки холодного пламени при $p_0 = 4$ атм с температурой: 1 — н. гептан ($E_{\text{эф}} = 20$ ккал); 2 — изоктан $E_{\text{эф}} = 26$ ккал; 3 — диизопропиловый эфир ($E_{\text{эф}} = 13,4$ ккал).

В интервале температур от нижней температурной границы до второго минимума давления развитие холоднопламенного процесса происходит с постоянным значением $E_{\text{эф}}$, которое можно отнести к механизму окисления через гидроперекиси — алкильные (схема А) или ацильные (схема В), в зависимости от того, какие из них преобладают в процессе накопления взрывной концентрации (см. § 4).

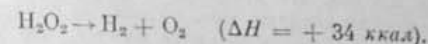
При отборе из последовательных реакций 0 — 1 — 2 — 3 схемы А лимитирующей стадии Смолл и Уббеллоде [123] пришли к заключению, что ею является эндотермичная реакция обмена:



... связанная с переходом атома Н от углеводорода к радикалу $\text{ROO} \cdot$. Указанный тепловой эффект принят по аналогии с обменной реакцией перекисного радикала $\text{HOO} \cdot$ из термохимического цикла:



Но, очевидно, здесь допущена ошибка в оценке теплового эффекта распада H_2O_2 , который, в отличие от распада на H_2O и O_2 , идет с поглощением тепла:



Из этого цикла для обменной реакции получается $\Delta H = 12$ ккал, что равно разности энергий разрываемой и создаваемой связей:

$$Q_{\text{H-N}} - Q_{\text{HO-O}} = 103 - 91 = 12 \text{ ккал}.$$

Для соответствующей реакции углеводородов $\Delta H = Q_{\text{H-N}} - Q_{\text{ROO-N}}$ зависит от энергии связи C-H в углеводороде и O-H в перекиси. Приняв $Q_{\text{ROO-N}}$, как в спиртах, ≈ 89 ккал, и $Q_{\text{H-N}}$ для алканов, начиная с этана, в пределах 97—85 ккал, получим ΔH в пределах от +8 до -4 ккал, в зависимости от строения углеводородного радикала*.

О небольшой величине энергии активации обменной реакции 2 говорит и сама возможность образования гидроперекисей при окислении метана, этана и пропана даже при комнатной температуре, при фотохимическом зарождении активных центров (см. рис. 47). С другой стороны, величина $E_{\text{эф}}$ холоднопламенного окисления двух таких различных углеводородов, как н. гептан и изоктан (2,2,4-триметилпентан) не выходит за пределы 36—20 ккал, что значительно меньше теплоты реакции термического зарождения: $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R} \cdot + \text{HO}_2 \cdot$ ($\Delta H \approx 40-52$ ккал для алканов различного строения). Таким образом, остается принять в качестве лимитирующей реакцию разветвления 3, для которой, по аналогии с распадом диалкильных перекисей, значение ΔH заключено в пределах 32—37 ккал. Вопрос о зависимости $E_{\text{эф}}$ холоднопламенного процесса от строения углеводородов будет рассмотрен отдельно.

Изменение величины τ_2 при изменении температуры

В условиях многостадийного процесса, когда голубое пламя рождается в продуктах холодного пламени, полностью элиминируется часть периода индукции высокотемпературного воспламенения, в которой должно происходить накопление формальдегида. Поэтому величина $E_{\text{эф}}$ для τ_2 должна определяться энергией активации реакции разветвления. Однако оценка этой величины практически затруднена тем, что вторая стадия развивается не при температуре исходной смеси, а при более высокой, но трудно определяемой температуре продуктов холодного пламени. Непосредственное же наблюдение изменения τ_2 с температурой исходной смеси T_0 отражает изменение и термического эффекта холодного пламени, а тем самым и фактической температуры, при которой идут реакции в τ_2 , и кинетического эффекта холодного пламени — создаваемой в нем концентрации формальдегида и свободных радикалов. Именно этим сложным сочетанием изменений термических и химических свойств смеси объясняется сложный характер изменения τ_2 с температурой, показанный на рис. 48, а также несоответствия в характере этих изменений по опытам различных авторов. Так, в опытах Андреева [5] с бутанкислородными смесями τ_2 удлинится в интервале 270—320°; в опытах Неймана с смесями [3] для тех же смесей кривые $\tau_2(T_0)$ имеют максимум при 320°; наконец, из опытов Кейна [93] следует, что для пропановоздушной смеси

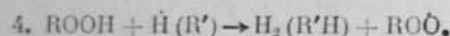
* По мнению Семсера, обменная реакция 2 ... эндотермична, так как энергия образующейся связи O-H всегда больше энергии разрываемой связи C-H . Соответственно для энергии активации предполагается величина 5—10 ккал [32а, стр. 89].

состава $\alpha = 0,6$ величина τ_2 с повышением температуры от 335 до 353° уменьшается с 0,8 до 0,3 сек., а затем при повышении температуры до 367° возрастает до 0,5 сек. Из природы второй задержки, а также из приведенных наблюдений следует, что, во всяком случае, нет оснований утверждать, в качестве «... кардинального факта», что τ_2 неаменно возрастает с температурой [99, стр. 149].

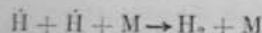
Влияние давления на τ_1 и τ_2

В развитии холоднопламенного процесса влияние давления проявляется в изменении интенсивности холодного пламени (выхода перекисей) и длительности периода индукции.

Как отмечалось (§ 4, стр. 47), отношение выхода перекисей к выходу альдегидов, определяемое отношением скоростей бимолекулярной реакции синтеза и мономолекулярной реакции распада, возрастает пропорционально давлению. С увеличением в продуктах распада концентрации атомов и радикалов возрастает роль в распаде перекисей бимолекулярной изотермической реакции:



Но поскольку с повышением давления усиливается рекомбинация в тройных столкновениях:



удельный вес реакции 4 с ростом давления уменьшается.

Тот факт, что повышение давления затрудняет распад перекисей, означает, что возрастание объемной скорости тепловыделения (при данной температуре пропорциональное давлению) частично компенсируется противоположным эффектом давления, замедляющим распад перекисей. В итоге, с повышением давления период индукции холодного пламени сокращается с весьма низким значением показателя в формуле $\tau_{\text{хп}} \sim p^{-n}$ ($n \approx 0,1-0,2$) в нижней части холоднопламенной зоны и возрастает до 0,8-1,0 в верхней ее части. Стабилизирующий эффект давления в отношении распада перекисей находит отражение и в том, что минимальная температура низкотемпературного воспламенения остается практически неизменной в широком интервале давлений, так что в формуле теплового взрыва (4.19) для нижней температурной границы области воспламенения $n = 0$, и, соответственно, $A = \frac{E \cdot n \cdot R}{\lg e} = 0$.

Влияние давления на вторую стадию обусловлено двумя причинами: а) непосредственным возрастанием с давлением коэффициента самоускорения реакции $\tau \sim p^n$, с n , близким к его значению для высокотемпературного окисления (см. § 6, стр. 74); б) косвенным эффектом — увеличением с давлением интенсивности холодного пламени.

Второй эффект особенно велик при низких температурах и постепенно ослабляется с ростом температуры. Если, например, при 300° повышение давления с 1 до 2 атм приводит к возрастанию термического эффекта холодного пламени с $\Delta T = 10^\circ$ до 30° , то при $E = 60 \text{ ккал}$ это вызывает дополнительное (сверх нормального эффекта давления) сокращение τ_2

на $\frac{2 \cdot 570 \cdot 600}{60 \cdot 600 \cdot 20} \approx 5,6$ раза, что эквивалентно увеличению $n_{\text{эф}}$ с 2 до 4,5. Действительно, $n_{\text{эф}}$ для τ_2 ряда углеводородов достигает значений больше 4 у нижней температурной границы области воспламенения и снижается до 1,0 у верхней границы многостадийной зоны [34].

При исследовании воспламенения пентановоздушных смесей [40] было обнаружено, что изменение с температурой и давлением суммарной задержки носит различный характер в двух интервалах температур: в зоне низких температур (320-400°) τ очень слабо сокращается с ростом давления, приблизительно пропорционально $p^{-0,3}$, и резко с повышением температуры пропорционально $\exp(-13000/T)$; в зоне температур выше 400°, наоборот, τ резко сокращается с ростом давления пропорционально

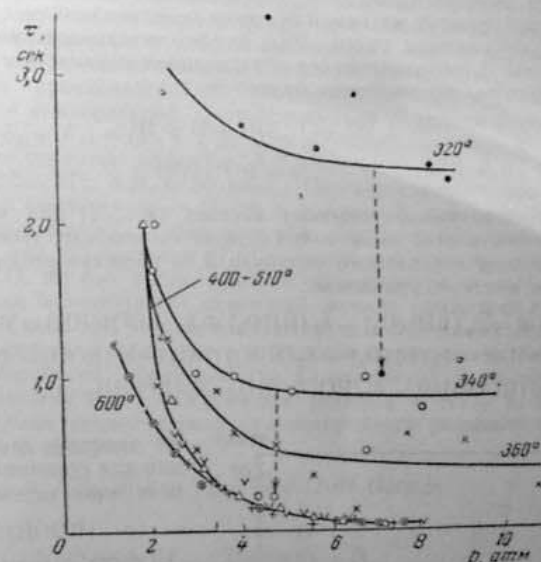
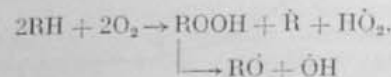


Рис. 52. Зависимость суммарной задержки воспламенения смеси пентана с воздухом от давления: $\alpha = 0,86$ (по Игериу, Кравцу и Сонолику [40]).

p^{-2} и почти не изменяется с температурой, особенно при повышенных давлениях (см. рис. 52). Источник этих различий стал ясным лишь после того, как была выявлена структура суммарной задержки — соотношение между отдельными стадиями и их зависимость от температуры и давления. Как видно из рис. 53, при низких температурах, когда $\tau_1 \gg \tau_2$, зависимость $\tau(p, T)$ определяется изменением τ_1 (слабая зависимость от давления и сильное сокращение при повышении температуры, $E_{\text{эф}} = 20-40 \text{ ккал}$). При более высоких температурах, одновременно с сокращением τ_1 возрастает τ_2 , что в определенном интервале температур приводит к неизменяемости величины $\tau = \tau_1 + \tau_2$. Здесь зависимость $\tau(p)$ определяется в значительной мере изменением τ_2 , что отражается в повышенных значениях показателя n . В приведенных на рис. 53 примерах неизменяемость величины τ при изменении температуры наблюдается с более низких температур, чем в пентановоздушных смесях. Это различие не случайно и обусловлено тем, в какой мере для данного горючего при повышении температуры усиливается высокотемпературный процесс и, соответственно, снижается интенсивность холодного пламени.

Непосредственная зависимость скорости реакций от состава смеси в периоде индукции голубого пламени должна быть тождественна с зависимостью для высокотемпературного воспламенения вообще, как она, например, проявляется в модельной реакции воспламенения метана. Однако так же, как для влияния давления, в многостадийном процессе необходимо учитывать косвенное влияние состава смеси через изменение интенсивности холодного пламени. Это косвенное влияние, как показывает опыт и как следует из самой природы холоднотемпературного процесса, возрастает с обогащением смеси. Так, последовательность реакций 0—1—2—3 схемы А, завершающаяся образованием перекисей и вырожденным разветвлением, эквивалентна брутто-реакции:



соответствующий эквимолекулярному составу ($\alpha \ll 0,1$ для высших алканов). Применяя к этой цепи метод квазистационарных концентраций, с реакцией распада перекисного радикала 5, в качестве реакции обрыва цепи, получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} d(\text{R})/dt &= k_0(\text{RH})(\text{O}_2) - k_1(\text{R})(\text{O}_2) + k_2(\text{ROO})(\text{RH}) = 0; \\ d(\text{ROO})/dt &= k_1(\text{R})(\text{O}_2) - k_2(\text{ROO})(\text{RH}) - k_5(\text{ROO}) = 0; \\ d(\text{ROOH})/dt &= k_2(\text{ROO})(\text{RH}) - k_3(\text{ROOH}) = 0. \end{aligned}$$

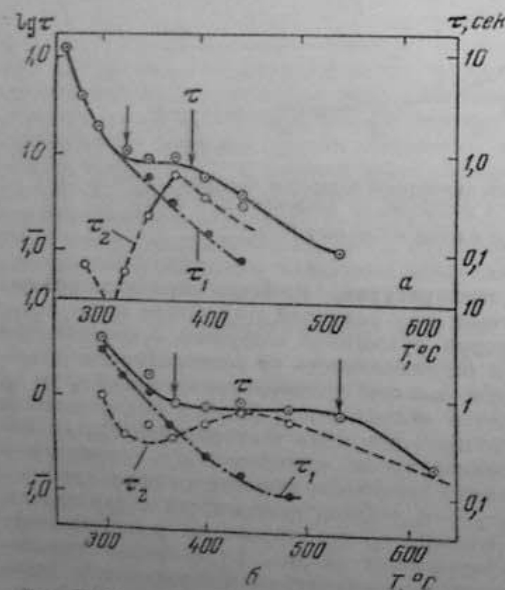


Рис. 53. Зависимости задержек холодного (τ_1) и горючего (τ_2) пламени и суммарной задержки (τ) от температуры.
а — 30% н. пентана + 50% изооктана; б — изооктан. Стрелками показаны границы, в которых величина τ сохраняет приблизительно постоянное значение.

Ее решение дает уравнение для стационарной концентрации перекисей:

$$(\text{ROOH}) = \frac{k_0 \cdot k_2}{k_1 \cdot k_5} (\text{RH})^2 (\text{O}_2). \quad (7.6)$$

Представив (7.6) в виде $(\text{ROOH}) \sim (\text{RH})^2 [p - (\text{RH})]$, где p — полное давление смеси, из условия $d(\text{ROOH})/d(\text{RH}) = 0$ получаем состав смеси, соответствующий максимальному значению стационарной концентрации $(\text{ROOH}) : (\text{RH})_{\text{опт}} = \frac{2}{3} p$, т. е., $\frac{(\text{RH})}{(\text{O}_2)_{\text{опт}}} = 2/1$. Стационарной концентрацией перекисей определяется максимальная скорость реакции низкотемпературного окисления.

По опытам Хиншельвуда с сотрудниками [67], максимальная скорость низкотемпературного окисления н. пентана и гексана

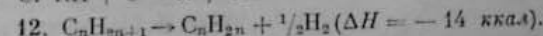
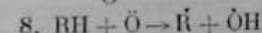
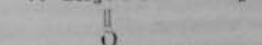
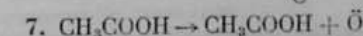
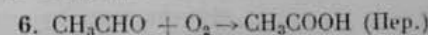
растет при постоянной концентрации (O_2) пропорционально $(\text{RH})^{1-2}$, а при постоянной концентрации (RH) медленно растет с увеличением (O_2) приблизительно до эквимолекулярного состава.

По данным Нокса и Норриша [96] максимальная скорость окисления пропана при 330° пропорциональна $(\text{C}_3\text{H}_8)^2 (\text{O}_2)^{1/2}$.

Из приведенных на рис. 17 кинетических кривых видно, что при одинаковых давлении 200 мм рт. ст. и температуре 360° средняя скорость окисления пентана в смеси с $\alpha = 0,5$ приблизительно в 12 раз выше, чем при $\alpha = 1$, что соответствует зависимости $w \sim (\text{C}_5\text{H}_{12})^2$.

Наконец, по данным опытов Айвазова и Неймана [1], период индукции холодного пламени в пентано-кислородной смеси сокращается при обогащении до эквимолекулярного состава ($\alpha \approx 0,12$).

Согласно уравнению (7.6), стационарная концентрация перекисей изменяется с температурой пропорционально величине $\exp(-E_{\text{роф}}/RT)$, где $E_{\text{роф}} = (E_0 + E_2) - (E_3 + E_5)$. Для алканов, начиная с этана, соответствующие тепловые эффекты: $\Delta H_0 = -(40-52)$; $\Delta H_2 = -(24+8)$; $\Delta H_3 = -(32-37)$; $\Delta H_5 = 20$ ккал. Соответствующее значение $\Delta H_{\text{роф}}$ заключено в пределах от -12 до $+4$ ккал. В действительности из-за сильного возрастания с температурой скорости высокотемпературного окисления, что в уравнении (7.6) учитывается лишь частично, реакцией распада ROO , но без учета реакции разветвления с $\Delta H_{10} \approx 70$ ккал, стационарная концентрация перекисей должна снижаться с повышением температуры сильнее, чем это соответствует полученному значению $\Delta H_{\text{роф}}$. Таким же способом может быть определена и стационарная концентрация ацильных перекисей, образующихся по механизму В общей схемы. Для этого к реакциям 0—1—2 добавим реакции 6—7—8, а в качестве реакции обрыва введем распад углеводородного радикала с образованием олефина и водорода:



Для последовательности реакций 0—1—2—6—7—8—12 получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} d(\text{Пер.})/dt &= k_6(\text{Альд.})(\text{O}_2) - k_7(\text{Пер.}) = 0 \\ d(\text{Альд.})/dt &= k_2(\text{ROO}) - k_6(\text{Альд.})(\text{O}_2) = 0 \\ d(\text{ROO})/dt &= k_1(\text{R})(\text{O}_2) - k_2(\text{ROO}) = 0 \\ d(\text{R})/dt &= k_0(\text{RH})(\text{O}_2) - k_1(\text{R})(\text{O}_2) + k_8(\text{RH})(\text{O}) - k_{12}(\text{R}) \\ d(\text{O})/dt &= k_7(\text{Пер.}) - k_8(\text{RH})(\text{O}). \end{aligned}$$

Ее решение дает стационарную концентрацию ацильных перекисей:

$$(\text{Пер.}) = \frac{k_0 k_1}{k_7 k_{12}} (\text{RH}) (\text{O}_2)^2, \quad (7.7)$$

откуда получаем состав смеси, соответствующий максимальному значению стационарной концентрации перекисей:

$$(\text{RH}) : (\text{O}_2) = 1 : 2.$$

Таким образом, два типа холодных пламен существенно различаются видом зависимости стационарной концентрации перекисей от состава смеси. Соответственно скорость грубо-реакции, определяемая этой концентрацией, для первого типа холоднотламенного процесса растет значительно быстрее с концентрацией углеводорода, чем кислорода, а для второго типа, наоборот, значительно быстрее с концентрацией кислорода. Смещение оптимального состава для холодного пламени второго типа к более бедным смесям, по сравнению с первым типом, отмечалось в § 5 (стр. 52). Но существующий экспериментальный материал недостаточен для уточнения этого состава.

О связи между химическим строением горючего и величиной $E_{эф}$ холоднотламенной стадии

При обработке экспериментального материала, относящегося к низкотемпературному воспламенению углеводородов, была обнаружена связь между величиной $E_{эф}$ суммарной задержки и так называемой антидетонационной стойкостью топлив — именно уменьшение $E_{эф}$ с возрастанием последней [33]. Приняв октановое число в качестве меры антидетонационной стойкости топлив, мы получаем приведенную на рис. 54 зависимость октанового числа (ОЧ) от величины $E_{эф}$, которая может быть аппроксимирована прямой:

$$ОЧ = 180 - 5 \cdot E_{эф} \quad (ккал) \quad (7.7)$$

Поскольку данные, использованные для определения $E_{эф}$, относятся к той части низкотемпературной зоны (ниже второго минимума давления), в которой основную по времени часть процесса воспламенения составляет холоднотламенная стадия, эта связь означает облегчение детонационного воспламенения с возрастанием $E_{эф}$ холоднотламенного процесса. Природу детонации в двигателе, как будет показано ниже (§ 24), можно представить как многостадийное воспламенение с достаточно высокой интенсивностью холодного пламени. В зависимости от антидетонационной стойкости это воспламенение осуществляется при более или менее высоких температурах; соответственно, величина $E_{эф}$ определяется величинами энергии активации реакций с вырожденными разветвлениями либо через алкиль-

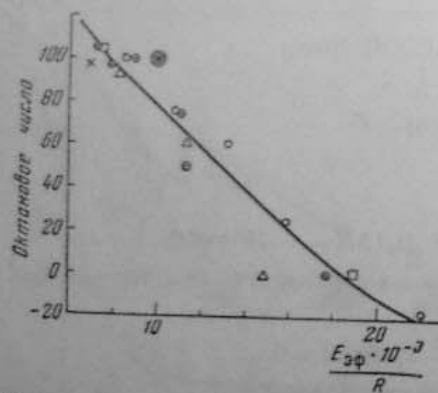
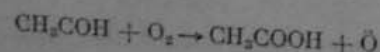


Рис. 54. Связь между величиной эффективной энергии активации холоднотламенного процесса и октановым числом:

○ — [33]; □ — [34]; × — (рис. 51);
□ — [34, гл. 3]; △ — [45, гл. 3].

ные (для менее стойких), либо через ацильные гидроперекиси (для более стойких топлив). Как мы видели, для холоднотламенного процесса первого типа $E_{эф} = 32 - 37$ ккал. Для второго типа холоднотламенного процесса реакция разветвления (объединяющая реакции 6 и 7 общей



$$\text{идет с поглощением } \Delta H = (Q_{O=O} + Q_{CH_3C-N}) - (Q_{O-N} + Q_{CH_3C-OH}) = 5 \text{ ккал. Согласно работе [96], } \Delta H = +9 \text{ ккал.}$$

Поэтому для холоднотламенного процесса с разветвлениями через ацильные гидроперекиси следует принять в качестве лимитирующей стадии реакцию распада перекисного радикала, приводящую к образованию высших альдегидов 5, для которой $E = 20$ ккал (§ 4, стр. 46).

Крайние значения $E_{эф}$ для октановой шкалы заключены в пределах 36 — 16 ккал, практически совпадающих с крайними значениями энергии активации лимитирующих реакций двух типов холоднотламенного процесса. Таким образом, наблюдаемые различия $E_{эф}$ для углеводородных горючих могут быть сведены к изменению относительной роли двух типов холоднотламенного окисления в процессе детонационного воспламенения.

Повышению антидетонационной стойкости и уменьшению $E_{эф}$ соответствует такое изменение строения молекулы горючего, при котором ослабляется связь C—H, например при переходе от первичного к вторичному и, особенно, к третичному атому углерода в разветвленных углеводородах, или при наличии соседней двойной связи в олефинах. При этом облегчается реакция зарождения, что должно способствовать развитию высокотемпературного процесса и снижению интенсивности холодного пламени. Так, на примере сравнительного изучения холоднотламенного окисления бутана и непредельных углеводородов в работе Гербер и Неймана [10] можно видеть, что переход к ненасыщенным углеводородам приводит к значительному увеличению n_0 при одновременном уменьшении φ в формуле для накопления перекисей:

$$(\text{Перекиси}) = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1).$$

Как видно из табл. 4, для гексадиена $\varphi = 0$, что означает полное подавление холоднотламенного процесса.

Таблица 4

Сравнение кинетических характеристик холоднотламенного окисления углеводородов [10]

Углеводород	Условия опыта		φ	n_0
	$T, ^\circ C$	$p, \text{ мм рт. ст.}$		
Бутан	310	333	1	1
Бутен	320	290	1/27	80
Гексадиен . . .	320	500	0	200

Чем сильнее заторможен холоднотламенный процесс, тем более высокое давление необходимо для получения заданной его интенсивности. Это осуществляется повышением степени сжатия, но при этом одновременно с повышением температуры возрастает удельный вес холоднотламенного процесса второго типа.

О границах областей холодного пламени и многостадийного воспламенения

Характерной особенностью низкотемпературного воспламенения является его особая чувствительность к так называемой предварительной «активации» или «тренировке» стенок реакционного сосуда. Это многократно наблюдавшееся, но мало изученное по существу явление заключается в том, что устойчивые значения предела воспламенения и $\tau_{зд}$

устанавливаются только после значительного числа предварительных опытов при давлениях, превосходящих нормальный предел. Так, в ряде последовательных опытов со смесью изопентана с воздухом при 340° воспламенение вначале отсутствует при $6,3 \text{ атм}$, впервые возникает при $5,9 \text{ атм}$ и снижается затем до $3,1 \text{ атм}$, начиная с опыта № 12 [34]. Для смесей гексана с воздухом при $280-320^\circ$ $p_{\text{пред}} \approx 2-3 \text{ атм}$; между тем в первых опытах воспламенение не возникает даже при 12 атм [22]. Отсюда возникло методическое правило — переходить к систематическим наблюдениям только после достаточно длительной предварительной «тренировки» сосуда. Поскольку аналогичное, хотя и не так отчетливо выраженное явление наблюдается и при восплавлении от сжатия при холодных стенках (см. § 9), полностью исключается возможность объяснения участием стенок в низкотемпературных реакциях.

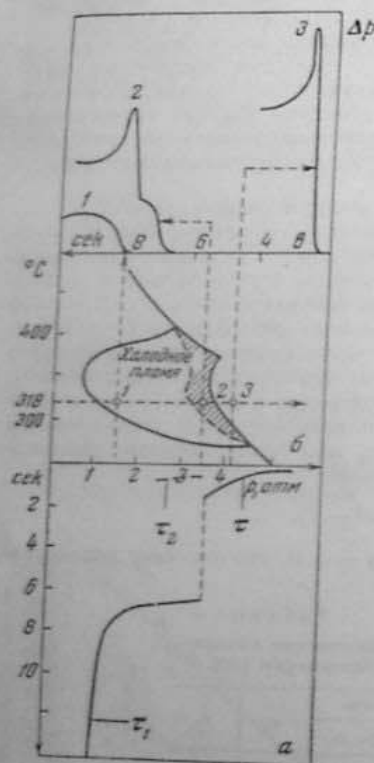


Рис. 55. Характеристики воспламенения смеси пентана с воздухом при $\alpha = 0,8$

а — изменение периода индукции холодного пламени с изменением давления при 318° ; б — границы холодного пламени, двухстадийного (внутрикраевое) и одностадийного (внешнее) воспламенения; в — регистрация давления в точках 1, 2, 3 диаграммы б (по Нейману [26]).

связанным с вопросом принципиального значения о самой возможности холодного пламенного процесса и многостадийного воспламенения при высоких давлениях. Этот вопрос возник в связи с опытами, в которых при достаточно высоком давлении внутри области низкотемпературного воспламенения пентана наблюдалось резкое сокращение периода индукции, вследствие чего появляется разрыв на кривой $\tau_1(p)$ (рис. 55, а) и переход двухстадийного процесса в одностадийный с видимым исчезновением холодного пламенного

стадия на регистрациях давления (рис. 55, в). Как писал Нейман: «На основе полученного материала можно сделать вероятное заключение, что область двухстадийного самовоспламенения всегда ограничена со всех сторон (как на рис. 55, б), и что при достаточно высоких давлениях может иметь место только одностадийное самовоспламенение, согласно механизму, предложенному Н. Н. Семеновым в его теории вырожденного взрыва» [26].

Анализ газообразных продуктов низкотемпературного воспламенения показал, что в них, кроме продуктов полного сгорания, содержатся в заметных количествах продукты неполного окисления — формальдегид и высшие альдегиды, перекисные соединения, концентрация которых достигает максимального значения при $300-320^\circ$ и резко падает выше 380° [22]. Наличие таких продуктов может быть объяснено только тем, что сгорание не охватывает непосредственно прилегающий к стенкам слой заряда, в котором достигается максимальная плотность и, соответственно, максимальное накопление продуктов окисления. Естественно полагать, что «тренировка» сосуда и сводится к накоплению в пристеночном слое активных продуктов неполного окисления углеводорода. Накопление происходит и в опытах без воспламенения, но особенно усиливается после первого взрыва благодаря резкому повышению давления и плотности в пристеночном слое.

Значение явления «активации» далеко выходит за пределы методического приема и оказывается непосредственно

связанным с вопросом принципиального значения о самой возможности холодного пламенного процесса и многостадийного воспламенения при высоких давлениях. Этот вопрос возник в связи с опытами, в которых при достаточно высоком давлении внутри области низкотемпературного воспламенения пентана наблюдалось резкое сокращение периода индукции, вследствие чего появляется разрыв на кривой $\tau_1(p)$ (рис. 55, а) и переход двухстадийного процесса в одностадийный с видимым исчезновением холодного пламенного

стадия на регистрациях давления (рис. 55, в). Как писал Нейман: «На основе полученного материала можно сделать вероятное заключение, что область двухстадийного самовоспламенения всегда ограничена со всех сторон (как на рис. 55, б), и что при достаточно высоких давлениях может иметь место только одностадийное самовоспламенение, согласно механизму, предложенному Н. Н. Семеновым в его теории вырожденного взрыва» [26].

Аналогичные наблюдения были получены и при изучении низкотемпературного воспламенения смеси пропана с воздухом [93] — именно, резкое сокращение задержки, также с видимым исчезновением холодного пламенного стада при давлении около 10 атм (рис. 56). Отмечая, что переход от двухстадийного к одностадийному воспламенению сопровождается специфическим металлическим стуком, автор заключает: «... теперь стало ясным, что в условиях двигателя внутреннего сгорания процессы медленного окисления должны приводить к одностадийному воспламенению без отдельного холодного пламенного процесса». На основании тех же опытов Тауненд писал: «По мере повышения давления в низкотемпературной зоне значительно дальше пределов самовоспламенения двухстадийный характер проявляется все меньше, пока при некотором критическом давлении не переходит в одностадийный взрыв большой силы. Этот тип самовоспламенения близко воспроизводит явление «стука» в двигателе внутреннего сгорания с исключительно точным соответствием между давлением, необходимым для самовоспламенения при низкой температуре, и критической степенью сжатия, при которой возникает «стук» [130, стр. 348].

Не входя здесь в обсуждение природы «стука», мы ограничимся рассмотрением вопросов, непосредственно относящихся к природе низкотемпературного воспламенения. Прежде всего, существенно знать, в какой мере наблюдаемое исчезновение многостадийности вызвано самим повышением давления или оно обусловлено причинами, лишь косвенно связанными с ним. Из приведенных на рис. 52, а также и других данных о пентановоздушных смесях следует, что суммарная задержка низкотемпературного воспламенения остается практически неизменной в диапазоне давлений, по крайней мере до 11 атм , в соответствии с зависимостью $\tau \sim p^{-0.2}$. Поскольку такое значение эффективного порядка реакции характерно именно для холодного пламенного периода индукции (см. стр. 84), эти опыты говорят о сохранении холодного пламенного стада до давлений, при которых в описанных опытах наблюдалось ее исчезновение.

К тому же выводу приводят и регистрации давления, полученные при помощи дифференциального манометра, например для точек 1—6

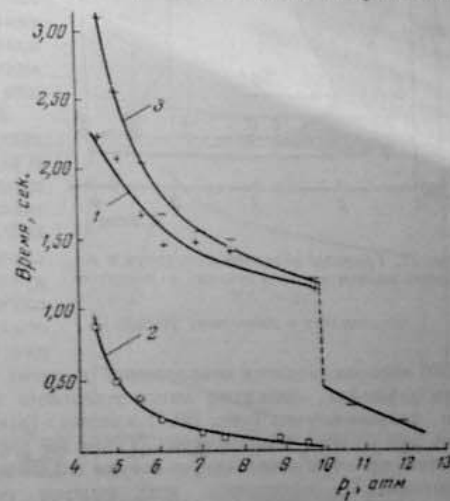


Рис. 56. Зависимость периодов индукции воспламенения смеси пропана с воздухом ($\alpha = 0,8$) при 352° от давления:

1 — τ_1 ; 2 — τ_2 ; 3 — $\tau_1 + \tau_2$ (по Рейну [93]).

диаграммы воспламенения и гептана (рис. 57) при 260° и давлениях от 0,4 атм (нижняя граница холоднопламенной зоны) до 4,1 атм. Как видно на рис. 58, с повышением давления происходит непрерывное сокращение τ_2 до 70 мсек. величины, не разрешаемой при данной скорости временной развертки. Из хода кривых $\tau_1(p)$ и $\tau_2(p)$ и особенно их логарифмических анаморфоз (рис. 59) видно, что вплоть до исчезновения τ_2 остаются неизменными зависимости от давления $\tau_1 \sim p^{-0.35}$ и $\tau_2 \sim p^{-4}$, и что только вследствие более сильного сокращения с давлением τ_2 последний становится неразличимым уже при $p > 4$ атм. Напомним, что именно усилению с давлением интенсивности холодного пламени обязано столь высокое значение показателя при давлении для τ_2 .

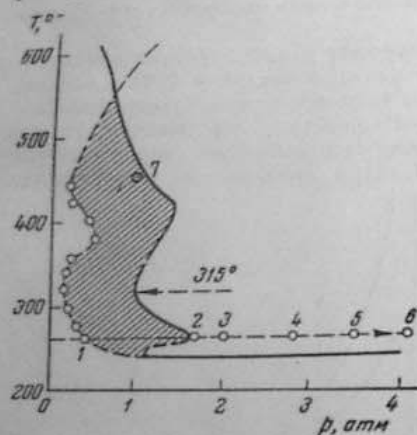


Рис. 57. Границы областей холодного и горячего пламени в смеси гептана с воздухом ($\alpha = 0,8$)

(по Соколову и Янговскому [34]).

350° воспроизводится непрерывное и очень слабое сокращение τ с ростом давления, выпадают лишь отдельные точки (так же, как на рис. 52); во втором случае (рис. 60, б) кривые $\tau(p)$ имеют разрывы, особенно резкие при низких температурах. Такие же разрывы возникают и при удлинении времени наполнения сосуда с 0,04 до 0,2 сек. заменой впускного вентиля. На основании этих опытов резкое сокращение задержки может быть объяснено возрастающим с давлением накоплением активных продуктов в пристеночном слое, т. е. эффектом, по существу аналогичным «активации» сосуда. Образование такого слоя, естественно, затрудняется в условиях увеличенной скорости газовой струи при наполнении и многократной продувке сосуда воздухом, способствующей срыву пристеночного слоя и удалению активных продуктов. Из приведенного объяснения следует, что наблюдения низкотемпературного воспламенения в горячих сосудах всегда относятся к условиям, в которых создается некоторая стационарная концентрация активных продуктов.

Далее важно установить, связан ли наблюдаемый разрыв в ходе кривых $\tau(p)$ с коренным изменением природы процесса воспламенения. Как видно из рис. 55 и 56, задержка воспламенения после разрыва всегда значительно больше экстраполированной к этому давлению задержки τ_2 . С другой стороны, судя по графикам рис. 60, после резкого сокращения τ ее величина так же слабо сокращается с давлением, как до разрыва, и как это свойственно холоднопламенному периоду индукции. Это означает, что накопление активных продуктов в пристеночном слое приводит не к замене многостадийного низкотемпературного воспламенения высокотемпературным процессом, а только к резкому сокращению периода индукции холодного пламени с таким возрастанием его интенсивности, которое вызывает сокращение τ_2 до практически регистрируемой величины.

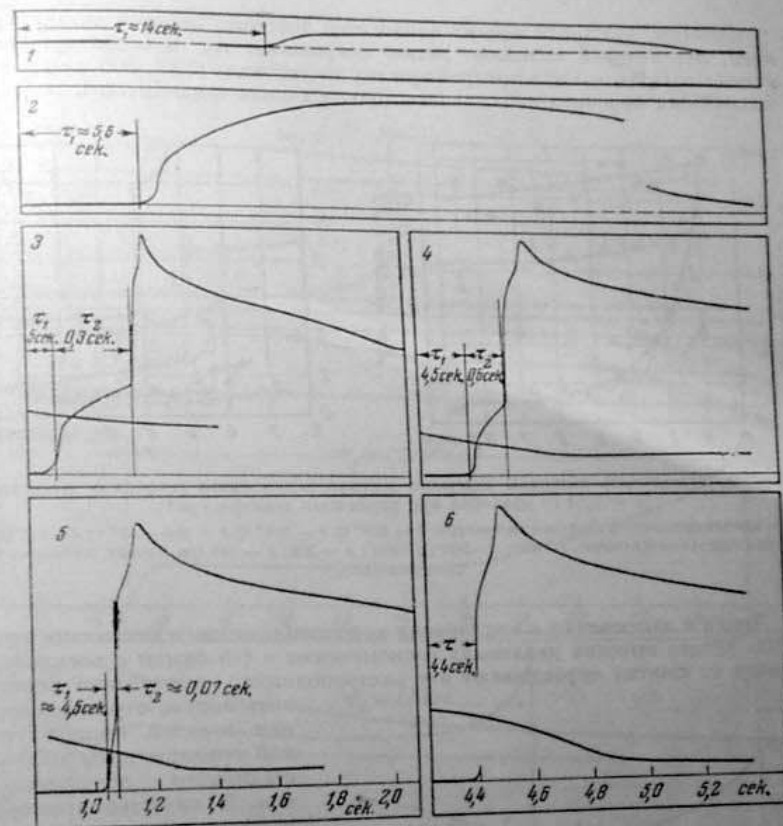


Рис. 58. Регистрации давления для точек 1-6 диаграммы рис. 57. Начальные давления в атм: 1-0,4; 2-1,7; 3-2,0; 4-2,8; 5-3,5; 6-4,1. (по Соколову и Янговскому [34])

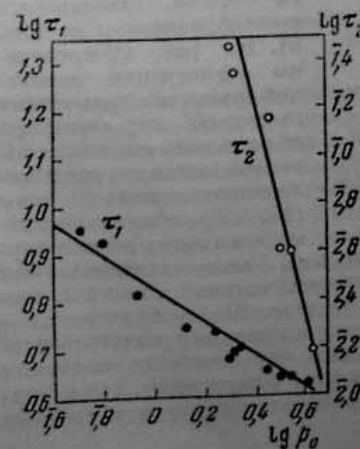


Рис. 59. Зависимость величин τ_1 и τ_2 от давления смеси воздуха с гептаном ($\alpha = 0,8$; 260°) (по Соколову и Янговскому [34]).

Заметим, что такой эффект аналогичен действию добавки диэтилперекиси, 3% которой вызывают резкое сокращение $\tau_{\text{хп}}$ и воспламенение в смеси $\text{н. С}_4\text{Н}_{10} + \text{О}_2$, в которой при тех же условиях (220° , 300 мм рт. ст.) без добавки перекиси наблюдалось только холодное пламя [25].

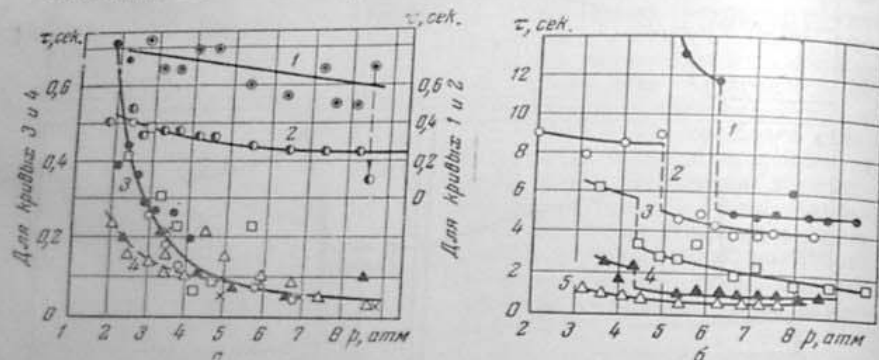


Рис. 60. Зависимость величины задержки воспламенения смеси гексана с воздухом ($\alpha = 0,6$) от давления при различных температурах:
а — при четырехкратной продувке аппаратуры: 1 — 320°C ; 2 — 350°C ; 3 — $380-400^\circ\text{C}$; 4 — 500°C ; б — при однократной откачке: 1 — 290° ; 2 — 295° ; 3 — 300° ; 4 — 320° ; 5 — 340° (по Кравцу, Янговскому, Соколову [22]).

Придя к заключению о сохранении холоднопламенного механизма при сколь угодно высоких давлениях (описываемые в § 9 опыты с воспламенением от сжатия оправдывают эту экстраполяцию), естественно поставить вопрос о расположении верхней температурной границы зоны многостадийного воспламенения. В качестве примера рассмотрим воспламенение диизопропилового эфира (ДИЭ). Границы областей воспламенения смеси состава, отвечающего $\alpha = 0,8$, показаны на рис. 61. На рис. 62 приведены регистрации изменений давления в трех точках

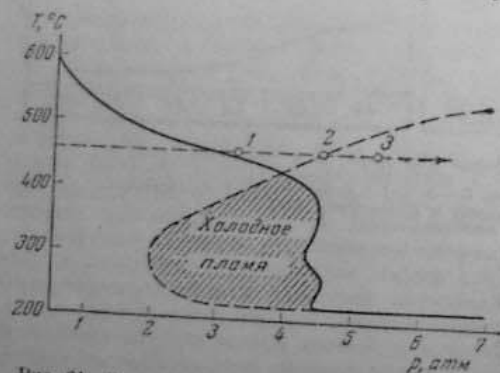


Рис. 61. Границы трехстадийного воспламенения смеси диизопропилового эфира с воздухом ($\alpha = 0,8$) (по Соколову и Янговскому [34]).

и медленной реакции, а внутри области, до $4,5 \text{ атм}$ — одностадийный взрыв. Но при дальнейшем повышении давления, начиная с точки 2, воспламенение приобретает двухстадийный характер. В этой точке $\tau_2 = 2,2 \text{ сек.}$ — величина, характерная для периода индукции голубого пламени, за которым следует предполагать очень малый период индукции собственно горячего взрыва. Эти и аналогичные наблюдения для н. гептана, изоктана и их смесей установили верхнюю температурную границу

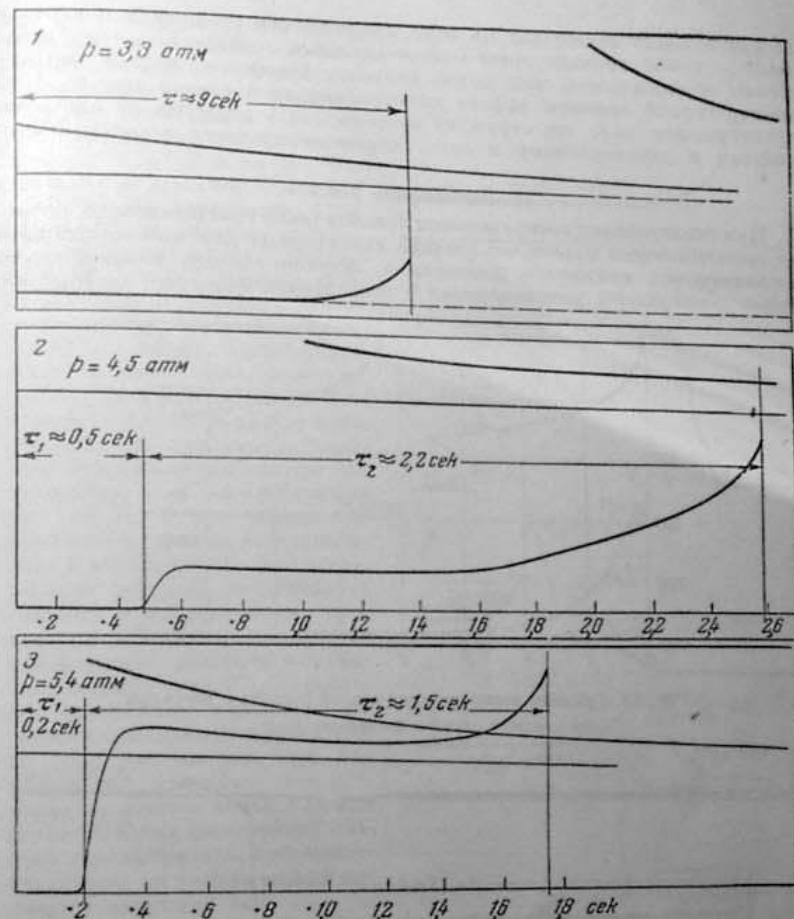


Рис. 62. Регистрации изменений давления в точках 1, 2, 3 диаграммы рис. 61 ($\alpha = 0,8$; 455°).

многостадийного воспламенения, как она намечена на обобщающей диаграмме рис. 30 и диаграммах воспламенения для конкретных горючих, [34]. Согласно данным этой работы, многостадийный характер воспламенения сохраняется до тем более высоких температур, чем выше давление, в чем снова проявляется стабилизирующий эффект давления в отношении накопления перекисей. Вместе с тем становятся условными термины — «низкотемпературное» и «высокотемпературное» воспламенение, поскольку при высоких давлениях «низкотемпературное» многостадийное воспламенение, происходящее при более высоких температурах, чем «высокотемпературное» одностадийное воспламенение при более низких давлениях. Объективным критерием для разграничения типов воспламенения является поэтому не абсолютное значение температуры, а кинетическая природа процесса — наличие или отсутствие холоднопламенной стадии, как стадии, инициирующей развитие высокотемпературного процесса. По роль

ее существенно ослабевает по мере продвижения от нижней к верхней температурной границе зоны многостадийного воспламенения и уменьшения интенсивности холодного пламени. Очевидно, вблизи верхней температурной границы эффект холоднопламенной стадии должен быть пренебрежимо мал, что отражает непрерывность перехода от многостадийного к двухстадийному и одностадийному процессу воспламенения.

Воспламенение бензола

При исследовании воспламенения бензола было констатировано, подобно воспламенению метана, отсутствие характерных для многостадийного воспламенения минимумов давления и, подобно метану, плавное понижение температуры воспламенения с повышением давления, по крайней

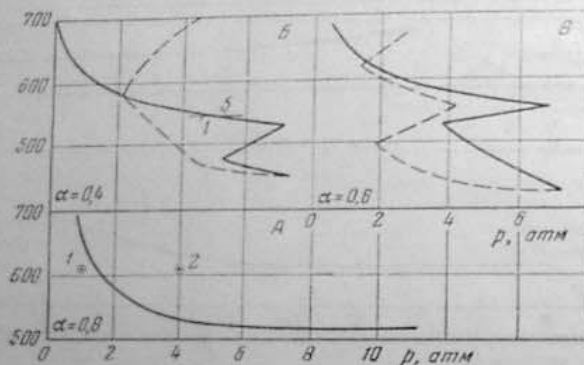


Рис. 63. Границы воспламенения смесей бензола с воздухом (по Соколинку, Гену и Янтовскому [35]).

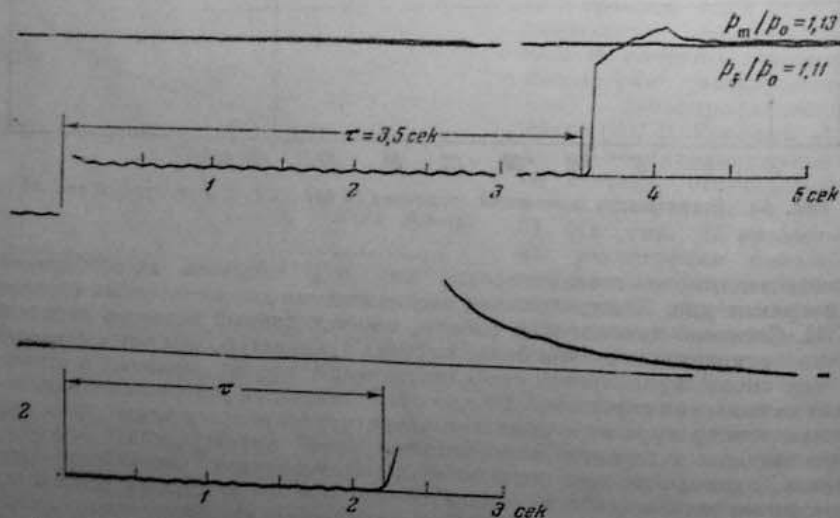


Рис. 64. Регистрации давления при воспламенении смеси бензола с воздухом ($\alpha = 0.8$; 606°) для точек 1 и 2 диаграммы А рис. 63; 1 — 1,5 атм; 2 — 3,6 атм (по Соколинку, Гену и Янтовскому [35]).

мере до 10 атм [102]. Это было подтверждено в работе [34]. На рис. 63 приведены измеренные в этой работе границы воспламенения смеси бензола с воздухом, состав которой отвечает величине $\alpha = 0.8$, а на рис. 64 регистрации давления для точек 1 и 2 той же диаграммы. При давлениях вне области воспламенения регистрируется вспышка типа голубого пламени, судя по высокому остаточному давлению; внутри области — одностадийный взрыв. Однако при исследовании воспламенения смесей с большим избытком бензола ($\alpha \geq 0.6$) были обнаружены характерные для многостадийного воспламенения «минимумы давления», как на диаграмме рис. 63, Б, а при повышении давления у границ воспламенения, в интервале 1—5 — постепенный переход от холодного пламени к двухстадийному процессу с холодным и голубым пламенами и, наконец, к горячему взрыву (рис. 65). Поскольку дальнейшее изменение задержки с давлением происходит по тому же закону, как для холодного пламени: $\tau \sim p^{-1}$, воспламенение в точке 5 (и при более высоких давлениях) следует рассматривать, как многостадийное, но с очень малым периодом индукции τ_2 .

Как видно из рис. 66, имеется резкий излом в зависимости $\lg \tau$ от величины $(1/T)$ — для температур выше $580^\circ E_{\text{эф}} \approx 60 \text{ ккал}$ и $E_{\text{эф}} \approx 18-21 \text{ ккал}$ для более низких температур. Первое значение близко к полученному по изменению с температурой средней скорости окисления и периода индукции медленной реакции — 50 ккал по Хиншельвуду и Форту [88]* и 57 ккал по Амиелю [42]. Второе значение $E_{\text{эф}}$, как отмечалось, соответствует холоднопламенному процессу с «альдегидным» механизмом вырожденных разветвлений. Заметим, что хотя полученные в опытах Хиншельвуда и Амиели значения $E_{\text{эф}} = 50-57 \text{ ккал}$ относятся к еще более низким температурам

* Это значение E получено для начальной стадии реакции $t_{0-10\%}$; более высокое значение $E = 81 \text{ ккал}$ рассматривается как фиктивное, отражающее увеличение с температурой длины цепи.

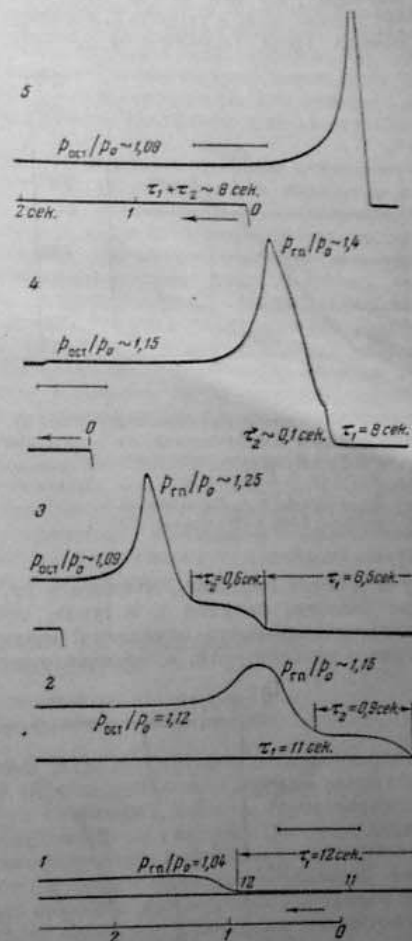


Рис. 65. Регистрации давления при медленной реакции и воспламенении в смеси бензола с воздухом при 550° , в интервале давлений 1—5 на диаграмме В рис. 63;

1 — 5,0 атм; 2 — 5,1 атм; 3 — 5,5 атм; 4 — 5,8 атм; 5 — 5,9 атм (по Соколинку, Гену и Янтовскому [35]).

500—420°, но эти опыты проводились и при более низких давлениях (< 1 атм), т. е. в условиях, заведомо выходящих за пределы холоднотемпературной зоны (ограничены пунктиром на рис. 63, В).

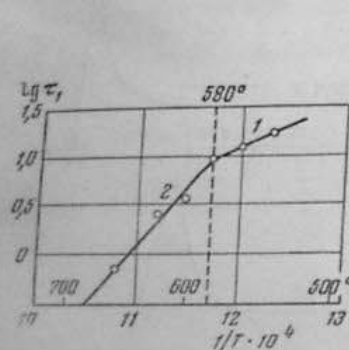


Рис. 66. Зависимость длительности первой стадии воспламенения смеси бензола с воздухом от температуры ($\alpha = 0,6$; 4 атм).
1 — $E_{эф} = 24$ ккал; 2 — $E_{эф} = 66$ ккал.
по Саводину, Генту и Янговскому [25].

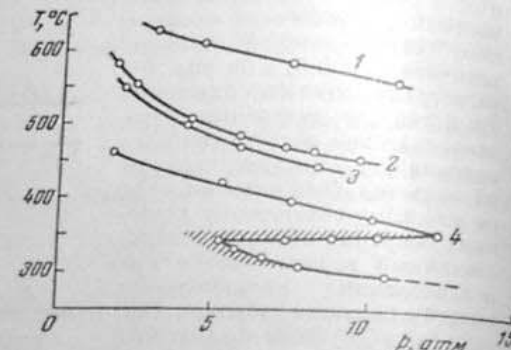


Рис. 67. Границы воспламенения смесей ароматических углеводородов с воздухом состава $\alpha = 1$.
Заштрихована зона холодных пламен. 1 — бензол; 2 — толуол; 3 — этилбензол; 4 — н. пропилбензол
(по Бергойну и др. [61]).

В работах Бергойна, Ньютта и др. [59, 61] для всех алкилпроизводных бензола, начиная с толуола, обнаружены характерные признаки низкотемпературного окисления: изменение эффективной энергии активации с температурой, а начиная с некоторой температуры выше 300° —

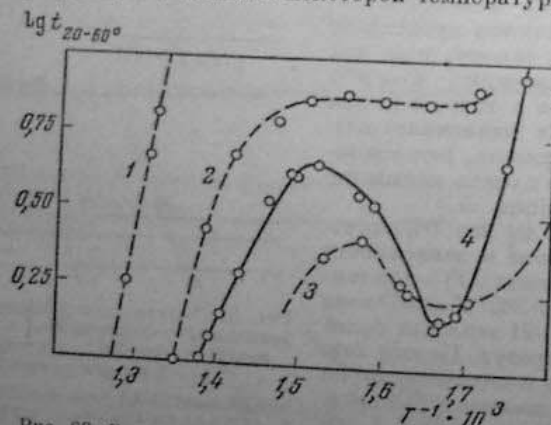


Рис. 68. Зависимость времени превращения от 20 до 60% в эквимолекулярных смесях от температуры:
1 — бензол; 2 — толуол; 3 — этилбензол; 550 мм рт. ст.; 4 — н. пропилбензол; 100 мм рт. ст. (по Бергойну и др. [61]).

отрицательный температурный коэффициент скорости реакции; накопление в продуктах реакции значительных количеств перекисей и альдегидов, особенно вблизи момента возникновения холодного пламени; для выс-

ших алкилпроизводных, начиная с диметилбензола и пропиленбензола, область воспламенения имеет, подобно области воспламенения алканов, зону холодных пламен и характерные «минимумы давления» (см. рис. 67). Вместе с тем, отмечается, что «в настоящее время не ясно, имеется ли соответствие в этом отношении бензола с его гомологами, для которых существование системы низкотемпературного окисления уже не оставляет сомнений» [61, стр. 403].

Необходимо, однако, учитывать, что опыты, в которых в воздушных смесях бензола, толуола и этилбензола не наблюдалась низкотемпературная зона самовоспламенения, были ограничены стехиометрической смесью, регистрация давления внутри области воспламенения не производилась, а длительность наполнения реакционного сосуда была сравнима с величиной задержки самовоспламенения бензола — 1—2 сек. [61, стр. 385]. Те же авторы считают также «недоказательным» и отсутствие отрицательного температурного коэффициента реакции окисления бензола (см. рис. 68), поскольку в данных пределах температур сама скорость реакции окисления бензола крайне низка, а время превращения (от 20 до 60%), избранное в качестве меры скорости, слишком велико, чтобы можно было заметить его увеличение с ростом температуры, как у этилбензола и бутилбензола.

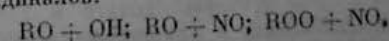
На основании приведенных наблюдений бензол можно отнести к промежуточному типу горючих, для которых в сильно обогащенных смесях воспламенение в определенных условиях представляет *трехстадийный* процесс, с последовательными — холодным, голубым и горячим пламенами, а в близких к стехиометрии и бедных смесях — *двухстадийный* (или *одностадийный*) процесс, с последовательными — голубым и горячим пламенами.

§ 8. ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

О влиянии свободных радикалов на низкотемпературное воспламенение

Представления о специфической роли перекисей в возникновении холодного пламени в значительной мере исходили из особенно резко выраженного промотирующего эффекта небольших добавок органических перекисей на холоднотемпературные процессы — сокращение до нуля периода индукции холодного пламени и инициирование горячего взрыва в опытах [25] (см. § 7, стр. 94); чрезвычайно интенсивный протонационный эффект в двигателях очень малых добавок органических перекисей и эфиров азотной и азотистой кислот, что также связано с усилением интенсивности холодного пламени.

По мнению Уббеллоде и Эджертона [136], этот эффект обусловлен способностью таких веществ к образованию при их распаде перекисных и оксидных радикалов:



Распад этих веществ происходит с энергией активации в среднем около 36—38 ккал [17, стр. 878—879], что не только меньше энергии, поглощаемой в обычных реакциях зарождения, но обеспечивает еще более быстрое образование перекисных радикалов благодаря замене бимолекулярных реакций 0—1 мономолекулярной реакцией распада.

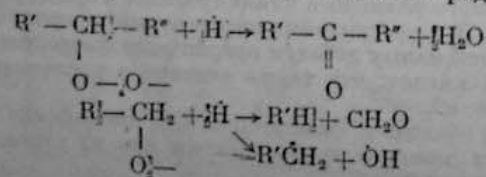
Имеется, однако, ряд наблюдений, показывающих, что эффект значительных начальных концентраций радикалов и атомов в условиях низкотемпературного окисления не исчерпывается облегчением образования перекисей. Так, в опытах Месса [101] при введении в смесь н. гептана

с кислородом и азотом радикалов CH_3 , получающихся при распаде азота метана ($\text{CH}_3 - \text{N} = \text{N} - \text{CH}_3$) отмечались следующие явления: а) ниже 200° — резкое увеличение (почти втрое) выхода CO_2 при незначительном (на 9%) увеличении выхода CO ; б) около 250° сильный взрыв при таких условиях давления и состава смеси, при которых без введения радикалов не наблюдалось даже тихой реакции. Этими опытами, во всяком случае, доказана принципиальная возможность инициирования взрыва углеводородокислородной смеси при низких температурах без предварительного повышения температуры, а только за счет создания достаточно высокой начальной концентрации активных центров. Но из-за отсутствия в этих опытах каких-либо характеристик предпламенного процесса остается не ясным, какие изменения в нем вызваны введением радикалов CH_3 и, в частности, является ли взрыв результатом повышения интенсивности холодного пламени или, наоборот, подавления холоднотемпературного процесса и непосредственного развития высокотемпературного окисления. Однако, судя по значительному увеличению выхода CO_2 в отсутствии взрыва, второе предположение представляется во всяком случае вероятным.

В опытах Вадина [46] окисление п. бутана в струе с кислородом при давлениях ниже 0,5 мм рт. ст. и 20° инициировали введением атомов Н, полученных в разрядной трубке. Непосредственно вблизи места смешения струй была обнаружена значительная концентрация органических гидроперекисей (до 7 мол. % от смеси). В дальнейшем перекиси исчезают, и появляются формальдегид и ацетон (до 10%)*.

В других опытах, описанных Вадимов [45], наблюдалось самовоспламенение кислородных смесей непредельных углеводородов — 1-бутена и 1,3-бутадиена при 20° в результате добавки около 5% металлоорганических соединений $Zn(CH_3)_2$, $Ni(CO)_4$, $V(C_2H_5)_3$, $Al(BH_3)_3$. Судя по тому, что при этом, наряду с длительными периодами индукции (десятки и сотни секунд), наблюдается и мгновенный взрыв (с бутеном и боргидридом алюминия) [57], можно предполагать, что и в этом случае развитие взрывного процесса происходит не через холоднопламенную стадию.

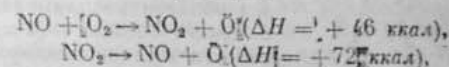
В условиях этих опытов, а также при фотохимическом зарожении радикалов наблюдается образование формальдегида и ацетона, наиболее вероятным источником которых являются экзотермические реакции: окисления радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \dot{\text{O}}\text{H}$ ($\Delta H = -47 \text{ ккал}$) (см. § 3, стр. 41); распада перекисных и оксикалькильных радикалов —



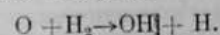
Таким образом, введение атомов и простейших радикалов приводит не только к синтезу перекисей при температурах, при которых термическое зарождение углеводородных радикалов невозможно, но и к усилению распада самих перекисей (по реакции 4 § 3), а также радикалов $\text{RO}\cdot$ и $\text{ROO}\cdot$, мономолекулярный распад которых идет с заметной скоростью только при температурах выше 350° . Этот эффект, который в условиях низкотемпературного окисления должен приводить к снижению интенсивности

* Эти концентрации соответствуют приведенным в работе данным: скорость реакции смеси — 0,8 мл/мин, концентрация обнаруженных формальдегида с ацетоном — 1,1 мл/мин, перекисей — 0,66 мл/мин и

холодного пламени, проявляется в своеобразном действии таких веществ, как NO — одного из наиболее эффективных промоторов воспламенения. Очень малые концентрации NO сильно расширяют пределы цепного воспламенения кислородных смесей CO и H₂ [30, стр. 305 и 345], [22 а, стр. 84], облегчают воспламенение метана, этана, ацетилена [92а, стр. 400, 416]. Согласно Норришу [111], этот эффект производят атомы O, образующиеся по одной из реакций:



так, что при цепном воспламенении СО или H_2 действие добавки эквивалентно прямому введению атомов О (см. § 2, стр. 26). Ускорение процесса высокотемпературного воспламенения углеводородов при введении атомов О таким способом может быть вызвано, в основном, двумя факторами — тем, что в стадии зарождения реакция распада углеводорода заменяется энергетически более выгодной реакцией NO или NO_2 (с затратой 46—72 вместо 90—100 ккал); и что замена углеводородных радикалов атомами О в качестве начальных центров, создает возможность развития реакции, вместо относительно медленных вырожденных разветвлений, через простые разветвления, как при воспламенении водорода:



Удельный вес в промотирующем эффекте реакции $\text{NO} + \text{O}_2$ и реакции распада NO_2 определяется равновесными концентрациями NO и NO_2 , отношение которых растет с повышением температуры, а также отношением скоростей бимолекулярных и мономолекулярных реакций, которое, если не учитывать отношение концентраций, убывает с повышением температуры.

Как было обнаружено в опытах Кейна [94], промотирующий эффект NO_2 ограничен областью высокотемпературного воспламенения углеводородов. Так, в кислородных эквимолекулярных смесях пропана и бутана суммарная задержка τ и предел непрерывно уменьшаются с увеличением концентрации $\text{NO}(\text{NO}_2)$ только для одностадийного воспламенения, например, при 430° , как показано на рис. 69. В зоне двухстадийного воспламенения при 347° для NO_2 вызывает, наоборот, удлинению, прогрессивное ослабление.

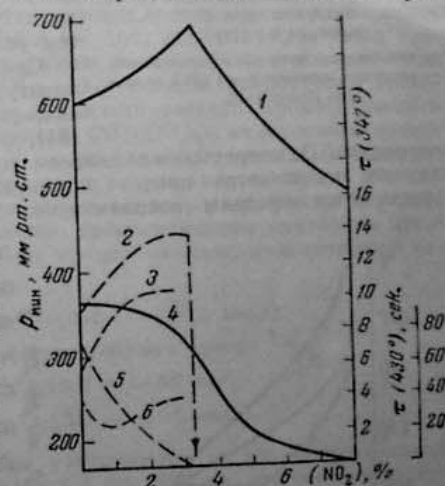


Рис. 69. Влияние NO_2 на величину минимального давления воспламенения (сплошные линии) и величину задержки воспламенения (штриховые линии) эквимолекулярной смеси пропана с кислородом в области низкотемпературного (347°) и высокотемпературного воспламенения (430°);

347^a: 1 — минимальное давление воспламенения;
2 — суммарная задержка воспламенения при 370 мм рт. ст.; 3 — период индукции холодного пламени;
430^a: 4 — минимальное давление воспламенения; 5 — суммарная задержка воспламенения при 370 мм рт. ст.
6 — период индукции горячего пламени
(по Кейли [94]).

вплоть до полного исчезновения, например, при добавке более 3% NO_2 к пропанокислородной смеси. Переход к одностадийному самовоспламенению происходит при этом с резким сокращением задержки от 14 сек. до долей секунды. Приведенные на рис. 70, I данные о влиянии добавок NO_2 на воспламенение смеси пропана с воздухом (при $\alpha \approx 0,6$) следует на основании диаграммы области воспламенения для смеси близкого состава ($\alpha \approx 0,5$) (рис. 70, A) отнести к низкотемпературной зоне, а именно к точке A этой зоны. При добавке 0,4% NO_2 задержка воспламенения возрастает с 1,8 до 4,2 сек., но уже при увеличении концентрации NO_2 до 1% происходит полное подавление холоднопламенного процесса с последующим сокращением задержки до долей секунды. Предел воспламенения по давлению при небольших концентрациях NO_2 несколько возрастает, а затем резко снижается.

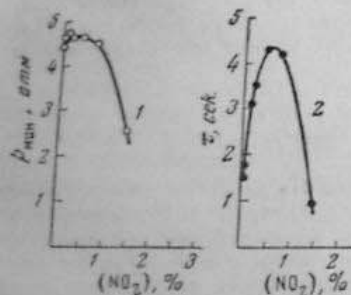


Рис. 70. Влияние NO_2 на величину минимального давления воспламенения и задержки воспламенения смеси пропана с воздухом при 370° (6,5% пропана в смеси):

1 — минимальное давление воспламенения; 2 — задержка воспламенения при 4,75 атм. (по Кейну [94]).

концентрации NO_2 непрерывно повышается предел возникновения холодного пламени и снижается предел для горячего пламени до точки A, где пересекаются пределы воспламенения холодного и горячего пламени,

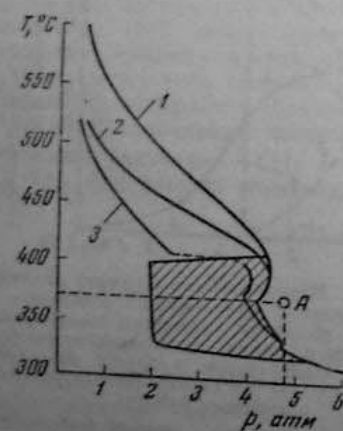
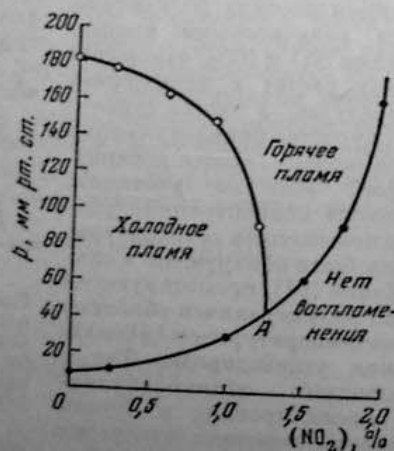


Рис. 70а. Изменение границ области воспламенения смеси пропана с воздухом (7,5% C_3H_8) под влиянием добавок NO_2 :

1 — смесь без добавок NO_2 ; 2 — 0,1% NO_2 ; 3 — 1,0% NO_2 (по Кейну [94]).

Рис. 71. Влияние NO_2 на пределы холодного и горячего пламени в 30%-ной смеси диэтилового эфира с кислородом при 240°

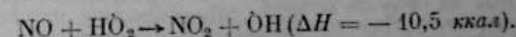
(по Чемберлену и Уолшу [64]).



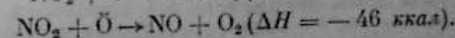
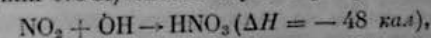
больших количеств NO_2 вызывает резкое возрастание и периода индукции холодного пламени.

Как заключают авторы: « NO_2 затрудняет (тормозит) образование холодного пламени, но промотирует вторую стадию перехода холодного пламени в горячее» [64, стр. 371]. Сложная природа действия NO_2 проявляется и в самой противоречивости наблюдений, относящихся к различным условиям. Так, предел воспламенения $p_{\text{пред}}$ с увеличением концентрации NO_2 переходит через максимум при 3,5% для кислородных и 0,7% NO_2 для воздушных смесей пропана (рис. 69 и 70); через минимум при 1,25% NO_2 для смеси эфира с кислородом, при 3% для смеси бутана с кислородом при 260° , а при 240° возрастает до 3,5% NO_2 так же, как для смеси пропана с кислородом. Задержка холодного пламени в этой смеси растет до 2% NO_2 (рис. 69), а по данным [1] для ($\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{O}_2$) уменьшается при добавке 0,004% NO — с 75 до 22 сек. при 318° и 210 мм рт. ст. и с 25 до 5 сек. при 340° и 140 мм рт. ст.*

Для объяснения специфического действия NO в низкотемпературной зоне Чемберлен и Уолш [64] предположили, что в этих условиях, в отличие от высоких температур, существует главным образом NO_2 , а не NO (из-за низкого значения константы диссоциации), и что «... молекула NO_2 имеет структуру радикала и стремится к соединению со свободными радикалами, образуя молекулу (NO_2) R» [64, стр. 373]. Эта точка зрения согласуется с результатами работы Ашмора [43], в которой при воспламенении гремучей смеси ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$), сенсibilизированной добавками NO , NO_2 , NOCl , наблюдалась различная степень промотирующего эффекта в зависимости от соотношения (NO)/(NO_2), изменяемого применением различных способов ввода NO в реакционную смесь. С повышением концентрации NO период индукции сокращался до нуля, а с повышением концентрации NO_2 он непрерывно возрастал. Таким образом, судя по этим наблюдениям, собственно промотирующим окисление агентом является NO , заменяющий, по предположению, малоактивный радикал HO_2 на активный OH :



Наоборот, NO_2 (или NOCl) способствует обрыву цепей:



Как видно, в этом объяснении не учитываются ни способность самой NO к обрыву реакционных цепей (см. § 3, стр. 39), ни, что особенно существенно, специфические особенности низкотемпературного воспламенения. Невозможность сведения действия NO на воспламенение этого типа к простому торможению процесса следует и из самого характера наблюдаемого эффекта.

Из приведенных на рис. 72 кинетических кривых видно, что добавка NO_2 в верхнетемпературной зоне (360°) ускоряет окисление диизопропилового эфира на всем протяжении реакции. Но при 210° NO_2 тормозит окисление только в начальной фазе, с последующим ускорением реакции (увеличением $d(\Delta p/\Delta t)$), начиная с $t > 1$ мин. при 1% NO_2 и с $t > 7$ мин. при 5% NO_2 **.

Как видно на рис. 69, при повышении концентрации NO_2 до 1% идет сокращение, хотя и слабое, τ_2 (преобладание промотирующего эффекта):

* Заключение авторов о заметном расширении области холодных пламен не следует из приводимых ими цифровых данных.
** Следует учитывать, что в данном случае уменьшение величины Δp может быть вызвано не только уменьшением скорости реакции, но и процессом нитрования.

после чего, с дальнейшим увеличением концентрации NO_2 , происходит повышение предела двухстадийного самовоспламенения. В той же 30%-ной смеси диэтилового эфира с кислородом ($\alpha \approx 0,4$) примесь не-

в пределах 1—3% удлинение τ_2 (результат подавления холоднопламенного процесса); наконец, при более высоких концентрациях — почти мгновенное воспламенение (тепловой взрыв без вырожденных разветвлений).

Многие детали в действии окислов азота на низкотемпературное воспламенение требуют дальнейшего исследования, например, то, что в смеси бутана с кислородом удлинение τ_2 и повышение $P_{пред}$ продолжается и при таких концентрациях NO_2 (выше 5%), при которых «... уже прекращается распространение холодных пламен» [94, стр. 261]; или что в тех же смесях при концентрациях NO_2 до 2—3%

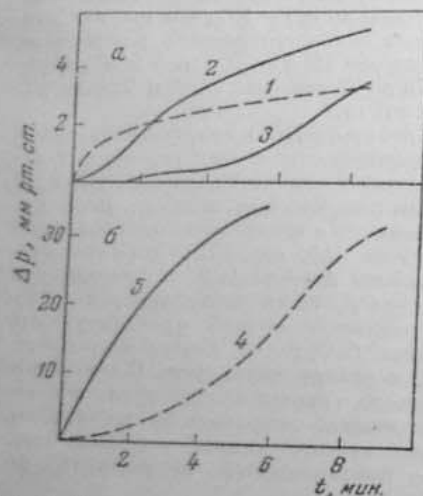
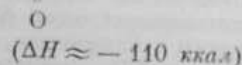
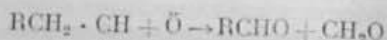


Рис. 72. Влияние NO_2 на скорость реакции окисления диизопропилового эфира кислородом (30% эфира в смеси):

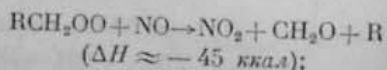
а — низкотемпературная область (240°), $P_0 = 95$ мм рт. ст.; 1 — без добавки NO_2 ; 2 — 1% NO_2 ; 3 — 5% NO_2 ; б — высокотемпературная область (360°), $P_0 = 73$ мм рт. ст.; 4 — без добавки NO_2 ; 5 — 1% NO_2 (по Чемберлену и Уолшу [63, 64]).

одновременно с удлинением τ_2 имеет место снижение $P_{пред}$. Однако несомненно, что сложный эффект окислов азота обусловлен и сложной природой многостадийного процесса и различными реакциями самих окислов, среди которых необходимо учитывать следующее:

а) стимулирование высокотемпературного окисления, связанное с образованием формальдегида в экзотермических реакциях: деградации высших альдегидов



или распада перекисных радикалов



б) ускорение распада перекисей (по реакции 4 § 3);

в) способность NO по приведенным выше реакциям схватывания влиять на развитие второй стадии процесса;

г) возможность развития при высокой начальной концентрации атомов O цепочно-тепловой взрыва с очень короткой задержкой.

Несомненно также, что различие эффектов окислов азота в двух температурных зонах, так же как различие эффектов от введения формальдегида, представляет практический критерий для различения двух кинетических типов воспламенения углеводородов.

При введении добавок, генерирующих активные центры, в условиях высокотемпературного воспламенения углеводородов следует ожидать снижения $E_{эф}$ от величины, соответствующей энергии связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле углеводорода, до величины E для реакции генерирования с участием добавки, например, при введении озона для реакции $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ с $E \approx 24 \text{ ккал}$. К сожалению, опытный материал по действию O_3 на воспламенение смеси бутана с кислородом относится к промежуточной области

температур — до излома прямых на рис. 4 (§ 1, стр. 13). По температурной зависимости пределов по давлению при помощи уравнения (1.19), в интервале $475-548^\circ$ в работе Каменецкой, Пшежецкого и Славинской [14а] было констатировано снижение $E_{эф}$ от 44 ккал для чистой смеси до 32 ккал для смеси с 0,8% O_3 и до 30 ккал для 2,5% O_3 . Но эффект добавки в этих условиях осложнен возможным торможением низкотемпературного процесса.

О действии антидетонаторов

Природа специфического эффекта подавления детонации в двигателях внутреннего сгорания очень малыми добавками некоторых веществ (1 молекула антидетонатора — АД на 65 000 молекул топливовоздушной смеси), естественно, связана с природой самого явления «стука». Однако помимо специального практического применения АД представляют общий интерес, как пример чрезвычайно сильного воздействия малых добавок на процессы воспламенения углеводородов.

Уже первые наблюдения обнаружили, что эффект АД отнюдь не сводится к общему торможению окисления углеводородов, независимо от природы этих процессов. Так, Мардлес [104] отметил, что два наиболее эффективных АД — «... пентакарбонил железа и тетраэтилсвинец (ТЭС), являющиеся антиокислителями для бензиновоздушной смеси, могут действовать как ускорители окисления метана, этана, этилена и водорода», снижая, например, температуру начала реакции окисления T_p метана (см. рис. 73). Но, как видно из тех же данных, ТЭС снижает T_p для пентана, но при более высоких температурах уменьшает процент израсходованного кислорода. По данным же Мардлеса [104] ТЭС удваивает выход альдегидов и CO_2 при окислении этилового спирта при 500° , а также значительно увеличивает выход продуктов окисления в воздушных смесях бензола и толуола при 700° . В то же время, в опытах Берля, Хайзе и Виннекера [51] добавка ТЭС тормозила окисление паров гексана и циклогексана в смесях с кислородом при 400° , в соответствии с влиянием ТЭС на окисление пентана выше 300° (рис. 73). В согласии с этими данными в опытах Пиджона и Эджертона [118] отмечено значительное ускорение реакций окисления пентана при низких температурах, например уменьшение для смеси $\text{C}_5\text{H}_{12} + 3\text{O}_2$ при 265° и 400 мм рт. ст. времени половинного превращения с 20 до 11 мин. при добавке ТЭС. Исходя из того, что после длительного предварительного нагрева ТЭС в кислороде добавка продуктов разложения приводит к значительному удлинению времени половинного превращения $t_{1/2}$ до 56 мин., авторы приходят к выводу, что «... ускоряющий реакцию эффект обязан этильным радикалам... и что необходимо предварительное окисление свинца для того, чтобы он стал эффективным ингибитором».

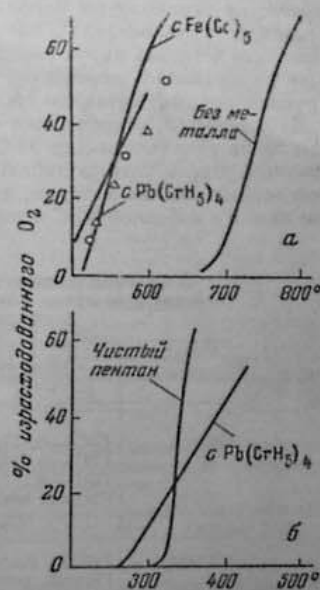


Рис. 73. Влияние тетраэтилсвинца и пентакарбонилжелеза на окисление метана (а) и пентана (б).

(по Мардлесу [104]).

Тот факт, что ни одно из многочисленных испытанных органических соединений, не содержащих металла, не оказалось сравнимым по антидетонационной эффективности с некоторыми металлоорганическими соединениями, представлялось, по-видимому, бесспорным основанием для того, чтобы приписать весь этот эффект действию металла. Роль органических радикалов или карбонильных групп сводилась с этой точки зрения лишь к тому, чтобы обеспечить растворимость антидетонатора в топливе, его испаряемость при введении в цилиндр двигателя. Однако несмотря на более чем 30-летнюю историю исследования и практического применения антидетонаторов, это основное положение, относящееся к механизму их действия, до сих пор нельзя считать экспериментально обоснованным.

Этот вопрос Эджертон и Гейтс [72] пытались решить сравнением того повышения температуры воспламенения бензина (измеряемой каплевым методом в струе воздуха), которое производит добавка к топливу ТЭС и введение в тигель паров свинца и других металлов. С этой целью струя азота пропускалась через дугу между подвижным угольным электродом и расплавленным металлом на дне графитового тигля.

Из измерений, относящихся к более чем 20 металлам, в табл. 5 приведены лишь результаты для ТЭС и паров свинца, железа, никеля, калия и таллия. Кроме того, в таблице добавлены из опытов Вирмена [139], проведенных тем же методом, температуры воспламенения бензина в чистом виде и с добавкой ТЭС и карбониллов железа и никеля.

Таблица 5

Повышение температуры воспламенения смеси паров бензина с воздухом при введении в смесь антидетонаторов и расплавленных металлов

Металл	В каком виде введен металл	Температура воспламенения бензина	
		без добавки	с добавкой
Свинец	ТЭС — 0,25% в топливе	$\Delta T = 160^\circ$	
	ТЭС — 0,07%	335	440
	ТЭС — 0,14%	335	465
	Распл. металл	460	560
	*	455	570
Железо	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 0,4%	335	505
	Распл. металл	460	480
Никель	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 0,14%	335	395
	Распл. металл	460	470
Таллий	То же	465	> 650
Калий	То же	435	500

Наибольшее повышение температуры самовоспламенения в этих условиях дают пары К и Тl, для которых вообще неизвестны соединения с антидетонационными свойствами.

Когда на основании этих опытов делается вывод о тождественности специфического эффекта антидетонаторов с действием металлов, то при этом не учитывается ни то, что наблюдаемые эффекты для АД и металлов относятся к различным зонам температур — низким для АД и высоким для металлов, ни то, что высокотемпературное воспламенение (выше 450° при 1 атм) вообще не связано с детонационным воспламенением (см. § 6, стр. 65).

Не касаясь многочисленных и важных для существа вопроса исследований действия антидетонаторов непосредственно в двигателях, мы ограничимся здесь рассмотрением тех из них, которые непосредственно относятся к попытке обосновать антидетонационную эффективность металлов. Согласно данным опытов Симса и Мардлеса [122], добавка к топливу солей металлов Pb, Fe, Ni давала повышение критической степени сжатия ($\epsilon_{кр}$), близкое к ее повышению при добавке АД с эквивалентной концентрацией металла.

Однако аналогичные опыты Олина и др. [114] в одновременно опубликованной работе указывали на полную неэффективность металлических солей, образующихся при нагревании бензина с растворенным в нем карбониллом никеля. Выяснению причин несоответствия этих результатов с наблюдениями Симса и Мардлеса специально посвящена работа [113], в которой были испытаны растворы $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при различных температурах — от температуры кипения 69° , при которой готовился золь в опытах Симса и Мардлеса, до 85° . Оказалось, что по мере повышения температуры и, соответственно, степени распада вещества АД, эффект снижался до нуля. Тот же результат был получен при постепенном повышении температуры приготовления солей свинца — от 250° , как в опытах Симса, до 300° .

Эджертон, Смит и Уббе-лоде [74, стр. 507 и сл.] для испытания антидетонационной эффективности самих металлов использовали устройство, схема которого показана на рис. 74. Пары металлов с потоком воздуха вводили в камеру сгорания двигателя через дополнительный клапан в отверстии 3. Эффективность двигателя в этих опытах, соответственно в 11 и 4 раза паров Ti и K, по данным этих опытов, соответственно с K и Ti не существует. Более высока, чем у ТЭС. Соответствующих АД с K и Ti не существует. В то же время таким способом не удалось ввести пары Pb, Fe, Ni так, что для них также не осуществлено сравнение действия АД с соответствующим металлом. Однако при данной методике выпуск паров металла с дополнительным воздушным потоком в ту часть камеры, в которой сгорание происходит в последнюю очередь (зашифрована на рис. 74), приводит к разбавлению смеси в детонирующей части заряда, что может существенно затормозить развитие предвспламенительных процессов и без какого-либо антидетонационного эффекта металла.

Известные в настоящее время данные опытов не дают, таким образом, оснований сводить специфический антидетонационный эффект содержащих металл соединений к действию собственно металлов.

Наиболее последовательно эта точка зрения развивалась в работах

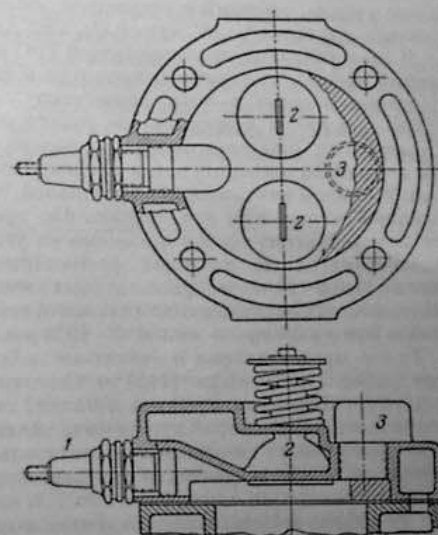


Рис. 74. Камера сгорания двигателя в опытах для испытания антидетонационной способности металлов:

1 — свеча; 2 — основные клапаны; 3 — место ввода паров металла (по Эджертону, Смит и Уббе-лоде [74]).

Эджертон и его школы, согласно взглядам которой распыленные частицы окислов металла вызывают при столкновении с молекулами перекисей их распад, обрывая реакционные цепи и предупреждая развитие детонационного самовоспламенения (см., например, [74, стр. 513]). Для проверки этого предположения был исследован распад в струе азота перекиси водорода, гидроперекиси этила (C_2H_5OOH) и диэтилперекиси ($C_2H_5OOC_2H_5$) под действием паров TaC , $Fe(CO)_5$ и распыленных продуктов их распада — свинца, железа и их окислов [73]. Температура струи поддерживалась на таком уровне, который в отсутствие добавок давал бы лишь слабое разложение перекисей — 18° для H_2O_2 , 150° для $ROOH$ и 170° — для $(R)_2OO$.

В этих условиях неразложившийся ТЭС при комнатной температуре дает слабый эффект, продукты его распада и те же вещества, получаемые распылением металла в дуге, вызывают сильный распад H_2O_2 при 18, ROOH при 150° и неэффективны только в отношении к диэтилперекиси. В отличие от ТЭС, пентакарбонил железа разлагает и H_2O_2 , и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OON}$ при комнатной температуре без предварительного разложения антидетонатора, и притом значительно эффективней, чем продукт его распада — распыленное железо или его окислы. По крайней мере, в отношении ТЭС эти опыты подтверждают возможность ускорения распада органических гидроперекисей на частицах распыленного свинца или его окислов. Минимальные размеры распыленных частиц, измеренные электронным микроскопом, составляют: для свинца и его окислов — около 10^{-6} мм, для железа и его окислов — около $5 \cdot 10^{-4}$ мм.

Те же представления о механизме действия АД были положены в основу работ Остерхоффа [115] и Семенова [31], посвященных расчету размеров распыленных частиц металла, определяющих их действующую поверхность, при которой может быть достигнуто необходимое для подведения детонации замедление окислительных реакций; оно, согласно Эджертону [74], создается в результате распада перекисей на частицах металла.

Обе работы весьма сходны не только по постановке задачи и исходным представлениям, но и по методу расчета (применение диффузионного уравнения цепной теории с учетом обрыва на стенках). Согласно Семенову, если представить весь объем состоящим из сфер, в центре которых находится по одной частице металла, задача сводится к расчету обрыва цепей в сферическом сосуде с неэффективными к обрыву, например стеклянными стенками и с металлическим шариком в центре, на котором происходит, по условию, распад перекисей. Семенов принимает, что для детонационного воспламенения необходима определенная степень цепного самоускорения φ предламинарного процесса, например в 100 раз за 1 мсек, так что $\exp(0,001 \cdot \varphi) = 100$, откуда $\varphi \approx 4,6 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$, а для подавления детонации уменьшение вдвое величины φ , т. е. чтобы коэффициент обрыва K в уравнении (2.19) на частицах распыленного металла был равен

$$K_e = \frac{1}{2}(f - g). \quad (8.1)$$

Решение уравнения (2.21) для сферической задачи, когда

$$\nabla^2 n = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (nr)}{\partial r^2} = \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \quad (8.2)$$

ДОСТ

$$|K_e| = \frac{12D}{\Delta^2} (\Delta/d)^3, \quad (8.3)$$

где D — коэффициент диффузии перекисей; Δ — средний диаметр частиц металла; d — средний диаметр сферы, окружающей частицу.

Вычисляя отношение объемов:

$$(\Delta/d)^2 = \frac{Q}{\rho} \cdot \frac{760}{273} \frac{T}{T_p} \quad (8.4)$$

по весовой концентрации свинца Q (ρ и δ плотности свинца и бензино-воздушной смеси), определяют диаметр частиц, обеспечивающий необходимое (согласно условию) для подавления детонации торможение преддетонационных реакций.

Остерхофф в качестве условия детонационного воспламенения также принимает достижение критического значения φ , а мерой действия АД такое его уменьшение до $(\varphi - K_c)$, для компенсации которого необходимо некоторое повышение критической степени сжатия $\Delta\epsilon$, с соответствующим повышением температуры заряда, принимая при этом такое значение $E_{0\phi}$, чтобы $E_{0\phi}/RT = 26$.^{*} Величина K_c определяется как число молекул перекиси, распадающихся в секунду на поверхности распыленного металла:

$$K_c = NS \left(\frac{\bar{V}\zeta}{4} \right) = \frac{\pi \Delta^2 \cdot N \bar{V}\zeta}{4} = \frac{\pi}{4} \Delta^2 N \bar{V}\zeta, \quad (8.5)$$

где S — поверхность частицы металла; N — их число в объеме; $\bar{v}$ — средняя скорость молекул перекиси, соответствующая температуре заряда при повышенной степени сжатия; ζ — эффективность их распада при столкновении с металлом.

Вычисленные значения для критического размера частиц: по Семенову — 10^{-5} м.м., по Остерхоффу — от $1,5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-5} м.м., в зависимости от принятого значения ξ (от 0,1 до 1,0), что достаточно близко к размерам частиц металла, определенным в опытах по изучению распада перекисей [73]. Однако такое сопоставление нельзя рассматривать как апробацию представлений о механизме действия АД не только из-за произвольности принятых условий расчета в обеих работах, но главным образом из-за того, что действие АД, по-видимому, не эквивалентно действию входящего в него металла.

Сравнение действия антидетонаторов
и металлов на воспламенение

О сложной природе действия АД говорит тот впервые отмеченный в работах Тауненда факт [109], что добавка ТЭС вызывает сдвиг границ области воспламенения, при котором в определенном интервале давлений происходит переход из нижней в верхнетемпературную зону, но без заметного повышения (а иногда и со снижением) $p_{\text{пред}}$ — в верхнетемпературной зоне (см. рис. 12). Это различие эффектов ТЭС в двух температурных зонах воспламенения наглядно видно на рис. 44 и 75. Проведенное в рамках работы [34] детальное исследование действия ТЭС при дозировке, близкой к применяемой в двигателях (около 2 мл ТЭС на килограмм топлива, что соответствует его концентрации в смеси $2 \cdot 10^{-2}$ мол%), показало также существенные различия в действии ТЭС на отдельные стадии многостадийного воспламенения. Как видно из рис. 76, добавка ТЭС вызывает незначительные изменения длительности $\tau_{\text{зд}}$ — либо увеличение, как при 293°, либо сокращение, как при 437—470°, и во всех случаях резкое увеличение длительности $\tau_{\text{с}}$. С этими результатами совпадают последующие наблюдения [66], согласно которым в 30%-ной смеси диэтилового эфира

* При изложении результатов Остерхорфа приняты общие обозначения, с соответствующим изменением написания формул.

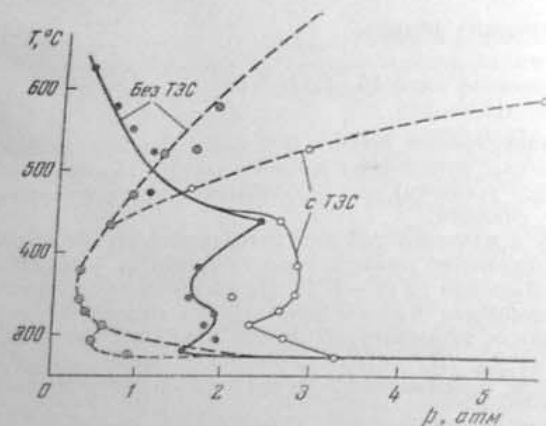


Рис. 75. Сдвиг границ воспламенения при добавке ТЭС к смеси 60% изооктана + 40% н. гептана.
(по Соколову и Янговскому [34]).

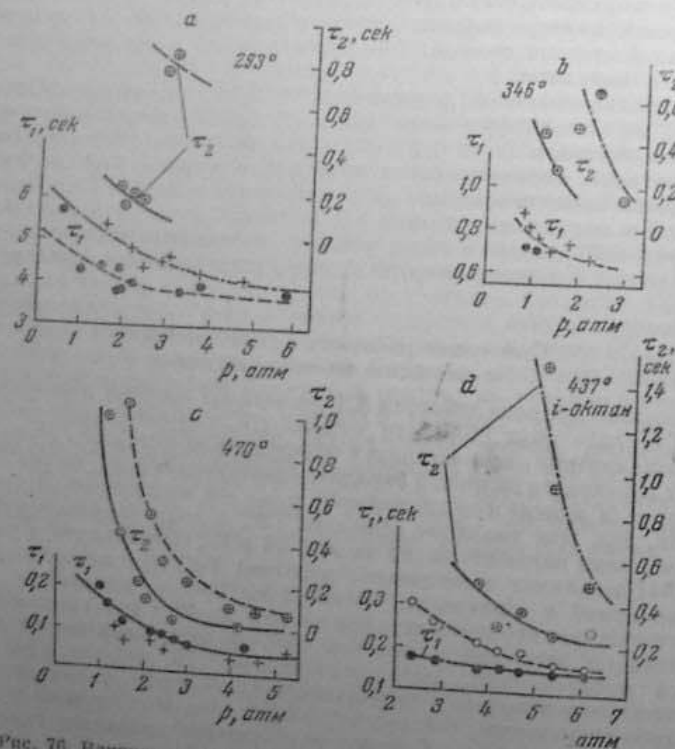


Рис. 76. Влияние на задержки холодного и горячего пламени в воздушных смесях с $\alpha = 0,8$ —(60% изооктана + 40% н. гептана) (а, б, с) изооктана (d). $\odot$ —без ТЭС; $+\oplus$ —с ТЭС; для графиков d: $\circ$ —без ТЭС; $\bullet$ —с ТЭС.
(по Соколову и Янговскому [34]).

с кислородом при 210° ТЭС не изменяет $\tau_{\text{хл}}$, но заметно снижает связанный с ним скачок давления, а так же приводимые в § 9 данные опытов с воспламенением от сжатия. При незначительном изменении длительности $\tau_{\text{хл}}$ ТЭС резко снижает интенсивность холодных пламен, вплоть до их исчезновения. Например, в зоне температур выше 500°, при которых при повышенных давлениях внутри области воспламенения, добавка ТЭС приводит к замене многостадийного воспламенения одностадийным, т. е. к снижению верхней температурной границы многостадийного воспламенения (см. рис. 75). Уменьшение интенсивности холодного пламени при добавке ТЭС отмечается и по снижению интенсивности холоднопламенного свечения (см. § 9, стр. 142). Именно этим основным действием ТЭС в холоднопламенной стадии вызвано и удлинение периода индукции горячего пламени, и сдвиг границ низкотемпературного воспламенения к более высоким давлениям. В области же одностадийного воспламенения ТЭС не вызывает заметных изменений ни периода индукции, ни границ воспламенения, даже несколько снижая $p_{\text{пред}}$.

При сравнении действия на воспламенение углеводородов АД и металлов мы используем наблюдения в условиях статической методики, свободные от той неопределенности, которая свойственна капельному методу, особенно в отношении фактической температуры в паровоздушной смеси.

Приведенные на рис. 77 данные Андреева и Неймана [4] показывают значительное повышение пределов по давлению и удлинению периода индукции воспламенения атакислородной смеси при введении в нее тонких проволок из золота и особенно из железа. В книге Налбандяна и Воеводского [22а] приведены опытные данные, показывающие сильное повышение нижнего предела воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при введении в реакционный сосуд графитовых и окисленных железных стержней. Этот эффект объясняется рекомбинацией на их поверхности атомов H, с соответствующей каждому веществу вероятностью рекомбинации, например для золота около 0,1 (рекомбинация в одном из десяти столкновений), а для графита и окисленного железа — 1,0 (рекомбинация при каждом столкновении). Значительно большая эффективность железных (окисленных) проволок, по сравнению с золотыми, в торможении высокотемпературного воспламенения углеводородов дает основание предполагать, что и здесь действие металлов связано с рекомбинацией атомов H. Это предположение отнюдь не относит последний какой-либо исключительной роли в развитии высокотемпературного окисления углеводородов, а только учитывает значительно большую, по сравнению с другими активными центрами, скорость диффузии атомов H.

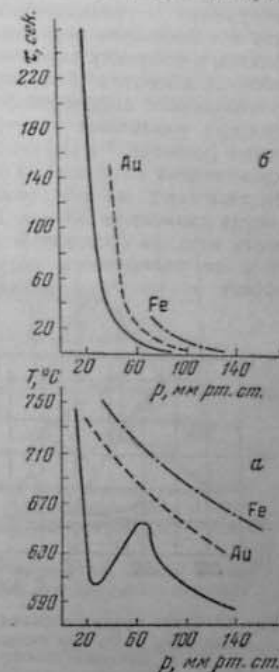


Рис. 77. Влияние поверхности металлов (Fe и Au) на пределы воспламенения (а) и период индукции воспламенения при 703° (б) смеси состава $\text{C}_8\text{H}_{18} + 3,5\text{O}_2$.

Сплошные линии — данные, полученные в отсутствие металла, штриховые и штрих-пунктирные линии — данные, полученные при введении золотых или железных проволок (по Андрееву и Нейману [4]).

Можно предполагать, что и действие металлов на низкотемпературное воспламенение также обусловлено больше «отсасыванием» из объема атомов Н и легких радикалов, как ОН, СН₃, а не медленно диффундирующих перекисей. На примере NO можно было видеть, как одни и те же реакции производят различные эффекты в условиях высокотемпературного и низкотемпературного воспламенения. Можно ожидать, что и одинаковое первичное действие металла приведет к различным эффектам в условиях различных типов воспламенения. Для выяснения этого вопроса в опытах Тихомировой было исследовано действие на границы и отдельные стадии воспламенения при различных температурах смеси (пропан* + О₂) фольги или проволоки из никеля, подвешенных по оси кварцевого сосуда диаметром 38 мм. Поверхность металла составляла до 30—40 % от поверхности сосуда, но эффект от введения металла со-

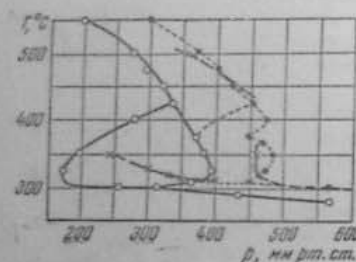


Рис. 78. Сдвиг границ воспламенения смеси $C_3H_8 + O_2$ при введении никеля:

○ — сосуд без никеля; □ — никелевая спираль; ● — никелевая фольга.

хранился, хотя и в ослабленной степени, и с полоской Ni, поверхность которой составляла 3% от общей поверхности. Приводим основные результаты этих опытов.

1. Как видно из рис. 78, введение никеля сдвигает к высоким давлениям и границы высокотемпературного воспламенения, и границы холодных и горячих пламен в низкотемпературной зоне.
2. В присутствии никеля резко удлиняются периоды индукции холодного пламени, что на рис. 79 показано для температур от 308 до 350°.
3. Никель удлиняет период индукции одностадийного воспламенения этана, и сокращает, хотя и незначительно, вторую стадию в области низкотемпературного воспламенения (рис. 80).
4. Как видно из рис. 81, изменение τ_2 с температурой для данной смеси повторит приведенные ранее (рис. 53) кривые для воздушных смесей н. гептана и изоктана с минимумом около 300° и максимумом около 370°, что связано с уменьшением интенсивности холодного пламени выше 300°.

* «Пропан» — смесь пропана и пропилена. См. стр. 51.

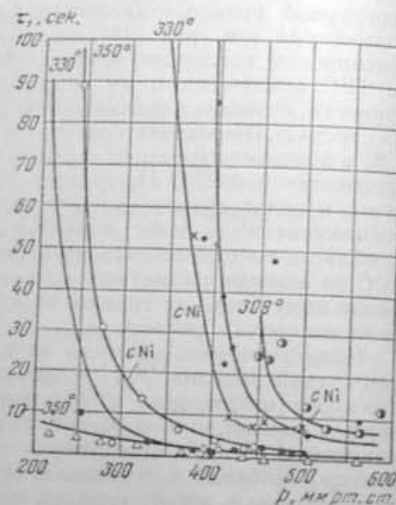


Рис. 79. Влияние никеля на задержку воспламенения смеси $C_3H_8 + O_2$.

На том же рис. 81 наглядно видно отмеченное в п. 3 различие действия никеля на период индукции горячего пламени в зонах многостадийного (ниже 370°) и одностадийного (выше 380°) воспламенения.

Если принять, что металлы, входящие в состав металлоорганических АД, действуют подобно никелю*, то следует признать, что между действием металла и соответствующих АД имеется существенное различие: металлоорганический АД мало изменяет длительность τ_1 , но сильно удлиняет τ_2 в низкотемпературной зоне; наоборот, металл очень сильно удлиняет τ_1 и, хотя и слабо, но сокращает τ_2 ; АД практически не смещает границ воспламенения в высокотемпературной зоне; наоборот, металл резко

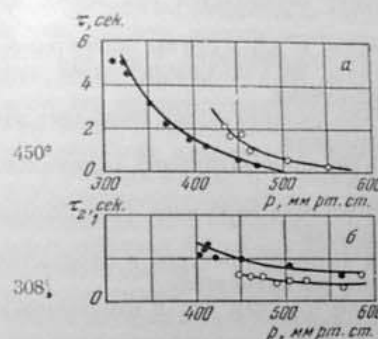


Рис. 80. Зависимость величины задержки горячего пламени от давления в зоне одностадийного (а) и многостадийного (б) воспламенения в отсутствие (темные кружки) и в присутствии (светлые кружки) никеля.

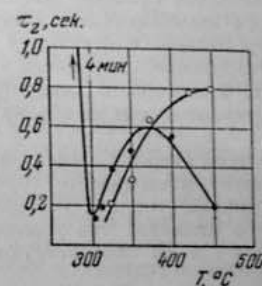


Рис. 81. Зависимость задержки горячего пламени в смеси пропан + O_2 от температуры. $p_0 = 500$ мм рт. ст.

Темные кружки — без никеля; светлые кружки — в присутствии никеля.

сдвигает их к повышенным давлениям. Это различие может быть объяснено, по-видимому, только тем, что в металлоорганическом АД имеет место совместное действие и металла и освобождающихся при распаде АД свободных радикалов. При обычно применяемой концентрации — 1 мл ТЭС на 1 кг топлива, после полного распада АД в 1 мл бензино-воздушной смеси образуются 2 частицы свинца диаметром около 10^{-6} мм и около 10^{15} этильных радикалов. Для сравнения заметим, что при термическом зарождении углеводородных радикалов по обычной бимолекулярной реакции с $E = 50$ ккал, в условиях конца сжатия ($\varepsilon = 5$ и $p_c = 8$ атм, $T_c = 600^\circ K$) может быть создано лишь 10^8 радикалов в 1 мл** смеси, что несомненно мало по сравнению с их концентрацией, вводимой с ТЭС.

Рассмотрим последовательно возможное действие металла и металла в сочетании со свободными радикалами на развитие высокотемпературного и низкотемпературного воспламенения.

При высокотемпературном воспламенении единственно возможным действием частиц металла является рекомбинация на их поверхности активных центров, особенно, легко диффундирующих атомов Н и легких радикалов, что приводит к уменьшению коэффициента умножения активных

* Ni(CO)₄ является антидетонатором, эффективность которого примерно в 3 раза меньше, чем у ТЭС [62].

** Если принять, что реакция идет в течение 3 мсек, — время, соответствующее 30° поворота коленчатого вала двигателя при 1800 об/мин.

центров $\varphi = (f - g - K)$ в уравнении (2.19). Для восстановления критического значения (φ^*), соответствующего условию взрыва (2.25), необходимо либо повышение давления или температуры, либо удлинение τ , как это и наблюдается в опытах, результаты которых приведены на рис. 77, 80 и 81.

По мере возрастания с повышением температуры роли стадии зарождения (см. § 6, стр. 70), действие металла все больше сводится к уменьшению не величины φ , а скорости генерирования активных центров n_0 . При введении АД этот эффект металла с избытком компенсируется образующимися при распаде АД свободными радикалами. В этом случае АД, в противоположность металлам, может даже облегчать высокотемпературное воспламенение, как это, например, наблюдается при воспламенении бензола (см. § 24, стр. 403).

Значительно сложнее действие и металла и АД в случае низкотемпературного воспламенения. Влияние металла на холоднопламенный процесс обусловлено следующими обстоятельствами.

1. Разрушением перекисей и перекисных радикалов, что замедляет накопление критической концентрации перекисей.

2. «Отсасыванием» из объема атомов и низкомолекулярных радикалов, что:

а) с одной стороны, замедляет процесс распада перекисей, способствуя увеличению интенсивности холодного пламени;

б) с другой стороны, ускоряет гибель активных центров в продуктах холодного пламени, что тормозит горячее воспламенение.

Эффект 1 и 2а способствуют удлинению $\tau_{\text{хл}}$, как это и наблюдается (см. рис. 79).

Эффекты а) и б) прямо противоположны по действию на горячее воспламенение и если предположить, что преобладает эффект а), можно объяснить наблюдаемое небольшое сокращение τ_2 в присутствии металла (см. рис. 80 и 81).

Заметим, что при введении никеля всегда наблюдались одиночные пламена вместо периодических холодных пламен, что свидетельствует о некотором возрастании их интенсивности (см. § 5, стр. 51).

Введение металла не только повышает предел холодного пламени (рис. 78), что естественно ввиду затруднения распада перекисей, но и пределы горячего пламени, что указывает на преобладающее действие ускорения гибели активных центров при осуществлении критических условий воспламенения. Это не противоречит отмеченному выше влиянию замедления распада перекисей на длительность τ_2 ; наоборот, само это влияние становится возможным именно благодаря тому, что повышение давления усиливает этот эффект, замедляя скорость диффузии ($D \sim p^{-1}$).

Наблюдающееся при действии АД незначительное изменение (иногда сокращение) $\tau_{\text{хл}}$ может быть вызвано только ускорением распада перекисей при взаимодействии со свободными радикалами, что неизбежно ослабляет интенсивность холодного пламени. Этот эффект, вместе с непосредственным действием металла во второй стадии, приводит к затруднению горячего воспламенения. При воздействии свободных радикалов на холодной стадии высокотемпературного окисления. Это, по-видимому, подтверждается опытами, — в которых добавка ТЭС в различных топливно-окислительных смесях приводила к исчезновению задержки предпламенной реакции, регистрируемой по появлению полос поглощения формальдегида [141].

Приведем некоторые выводы, вытекающие из общих представлений о механизме действия антидетонаторов:

1. О действии органических антидетонаторов. В той части, в которой антидетонаторный эффект металлоорганических соединений основан на действии радикалов, он воспроизводит такое же

торможение холоднопламенного процесса, которое производит, например, NO. Существует предположение, что действие ароматических аминов основано на образовании продуктов их окисления [62, стр. 3025]. Согласно данным опытов работы [34], действие анилина на низкотемпературное воспламенение подобно действию ТЭС и NO — наблюдается повышение граничного воспламенения по давлению, незначительное изменение $\tau_{\text{хл}}$ и сильное удлинение τ_2 . В то же время имеется ряд наблюдений, согласно которым ароматические амины, так же как NO, резко облегчают высокотемпературное воспламенение (см. § 9). С точки зрения приведенной концепции значительно меньшей эффективностью неметаллических АД обусловлена не только отсутствием металла, как действующего компонента, но и тем, что при распаде металлоорганического АД образуется несравнимо более высокая концентрация свободных радикалов, чем в результате окисления аминов. С этой точки зрения важная функция металла, помимо его непосредственного эффекта, заключается в возможности введения таких концентраций свободных радикалов, которые никакими другими способами практически неосуществимы.

2. Об основном эффекте антидетонаторов. Тот факт, что АД не вызывают заметного удлинения периода индукции холодного пламени, а иногда даже сокращают его, часто истолковывается, как вообще отсутствие действия АД на холоднопламенное окисление. Так, Эджертон писал: «Тетраэтилсвинец, по-видимому, оказывает значительно больший эффект на торможение реакций, следующих за возникновением холодного пламени и идущих в холодном пламени (ведущих к горячему воспламенению), чем начальных реакций, приводящих к возникновению холодного пламени. Именно, исходя из этого, можно предполагать, что ТЭС является неэффективным в начальных стадиях процесса, когда он еще не полностью распался и не распылен в виде частиц окиси свинца, производящих ингибирующий эффект» [71].

На этом же основании Чемберлен и Уолш [66] заключают, что «окись свинца (действие которого ими отождествляется с действием ТЭС) отличается от ароматических ингибиторов отсутствием воздействия на цепи, ведущие к образованию холодных пламен».

Однако в толковании такого рода совершенно не учитывается, что главный эффект ТЭС, как, вероятно, всякого антидетонатора, заключается в снижении интенсивности холодного пламени, что не может быть достигнуто без глубокого воздействия на развитие холоднопламенного процесса. В то же время подавление периода индукции $\tau_{\text{хл}}$, если только оно вызвано не замедлением образования перекисей и не уничтожением их на поверхности металла, а ускорением распада их в объеме.

Действие антидетонаторов на низкотемпературное воспламенение создается из сочетания нормальных эффектов свободных радикалов, способствующих развитию высокотемпературного окисления, и металла, способствующего гибели активных центров реакции. Специфичность окончательного эффекта обусловлена самой природой многостадийного процесса — особенностью холоднопламенной стадии и ее влиянием на развитие последующих стадий. Но именно поэтому всякое исследование действия антидетонаторов или их компонентов в условиях высокотемпературного окисления, например действия окиси свинца на окисление метана, как в [66], не может иметь непосредственного отношения к природе антидетонаторного эффекта.

3. Об антидетонаторной эффективности металлоорганических соединений. Исходя из представлений о механизме действия АД, состоящем в совместном действии металла и связанных с ним радикалов, антидетонаторная эффективность соединений будет определяться

тем, в какой мере и них обеспечено выполнение следующих условий:
а) одновременный распад — в условиях двигателя, в фазе, в которой, в основном, развивается преддетонационный процесс;

б) выделение металла в достаточно дисперсном состоянии и с окислительной поверхностью, как наиболее эффективной к рекомбинации атомов и радикалов;

в) выделение радикалов, способных промотировать высокотемпературное окисление и распад перекисей и не способных к образованию стабильных перекисных радикалов и перекисей.

Из представлений, сводящих действие АД к распаду перекисей на частицах расплавленного металла, вытекают те же требования, что и в пунктах а) и б), с тем различием, что предполагается эффективность металла к разрушению перекисей, а не к реакциям рекомбинации; в противоположность пункту в) отсутствуют какие-либо требования к реакционным свойствам радикалов, связанных с металлом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айвазов Б. В., Нейман М. Б. Ж. физ. химии, 8, 88 (1936); Z. phys. Chem. B 33, 349 (1936).
2. Айвазов Б. В. Ж. физ. химии, 11, 702 (1938).
3. Айвазов Б. В., Нейман М. Б., Ханова И. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 307 (1938).
4. Андреев Е. А., Нейман М. Б. Ж. физ. химии, 4, 33 (1933).
5. Андреев Е. А. Ж. физ. химии, 10, 859 (1937).
6. Вах А. Н. Перекисная теория окисления. Проблемы кинетики и катализа, вып. IV, стр. 18. Л., Госхимиздат, 1940.
7. Блат Е. Я., Гербер М. И., Нейман М. Б. Ж. общ. химии, 9, 732 (1938).
8. Блумберг Э. А., Васильев В. И., Эмануэль Н. М. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 10, 1172 (1958).
9. Воеводский В. В., Кондратьев В. Н. Успехи химии, 19, 673 (1950).
10. Гербер М. И., Нейман М. Б. Ж. физ. химии, 29, 533 (1955).
11. Герварт Ю. Г., Франк-Каменецкий Д. А. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 4, 210 (1942).
12. Гиммельман Г. А., Нейман М. Б. Ж. физ. химии, 9, 716 (1937).
13. Добринская А. А., Нейман М. Б. Ж. физ. химии, 25, 1169 (1951).
14. Загули А. В. Ж. физ. химии, 4, 92 (1933).
- 14а. Каменецкий С. А., Пшежецкий С. Я., Славинская Н. А. Ж. физ. химии, 32, 2430 (1958).
15. Кармилова Л. В., Ениколопан Н. С., Налбандян А. Б. Ж. физ. химии, 30, 798 (1956).
16. Кармилова Л. В., Ениколопан Н. С., Налбандян А. Б. Ж. физ. химии, 31, 851 (1957).
17. Кондратьев В. Н. Успехи химии, 26, 861 (1957).
18. Ковальский А. А., Садовников П. Я. Ж. физ. химии, 3, 272 (1932).
19. Ковальский А. А., Садовников П. Я., Чирков Н. М. Ж. физ. химии, 4, 50 (1933).
20. Кондратьев В. Н. Acta physicochim. URSS, 4, 556 (1936).
21. Кондратьев В. Н. Z. Phys., 63, 322 (1930).
22. Кравец Б. А., Янтовский С. А., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 13, 1742 (1939).
- 22а. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М., Изд-во АН СССР, 1949.
23. Нейман М. Б., Егоров Л. Н. Ж. физ. химии, 3, 61 (1932).
24. Нейман М. Б., Сербинов А. И. Ж. физ. химии, 4, 41 (1933).
25. Нейман М. Б., Тутакин П. М. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 329 (1938).
26. Нейман М. Б. Успехи химии, 7, 341 (1938).
27. Нейман М. Б., Луковников А. Ф. Сб.: Ценные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 140.
28. Поляк С. С., Штерн В. Я. Там же, стр. 5.
29. Садовников П. Я. Phys. Z. Som., 4, 743 (1933).
30. Семенов Н. Н. Ценные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
31. Семенов Н. Н. Acta Physicochim. URSS, 18, 93 (1943).

32. Семенов Н. Н. Сб.: Проблемы окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 14—39.
- 32а. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики. М., Изд-во АН СССР, 1954.
33. Соколик А. С. Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 4, 37 (1946).
34. Соколик А. С., Янтовский С. А. Ж. физ. химии, 20, 13 (1946); Acta Physicochim. URSS, 19, 329 (1944).
35. Соколик А. С., Ген М. Я., Янтовский С. А. Ж. физ. химии, 21, 1263 (1947).
36. Фок Н. В., Налбандян А. Б. Сб.: Ценные реакции окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 118.
37. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Изд-во АН СССР, 1947.
38. Чирков Н. М. Acta Physicochim. URSS, 6, 915 (1937).
39. Чирков Н. М., Эitelis С. Г. Сб.: Кинетика ценных реакций окисления. М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 118.
40. Штерн В. Я., Кравец Б. А., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 12, 69 (1938).
41. Штерн В. Я. Сб.: Ценные реакции окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 37.
42. Amiel J. Compt. rend., 197, 984 (1933).
43. Ashmore P. G. Trans. Faraday Soc., 51, 1090 (1955).
44. Axford D. W. E., Norrish R. G. W. Proc. Roy. Soc. A, 192, 518 (1948).
45. Badin E. J. Third Symposium on Combustion. N. Y., 1949, p. 386.
46. Badin E. J. J. Amer. Chem. Soc., 72, 1550 (1950).
47. Bailey H. C., Norrish R. G. W. Proc. Roy. Soc. A, 212, 311 (1952).
48. Baldwin R. R., Corney N. S., Simmons R. F. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, p. 502.
49. Bardwell J., Hinshelwood C. N. Proc. Roy. Soc. A, 205, 375 (1951).
50. Behrens H. Naturwissenschaften, 36, 374 (1949).
51. Berl E., Heise R., Winnacker K. Z. phys. Chem., A, 139, 453 (1928).
52. Bodenstein M. Z. phys. Chem. B, 12, 151 (1931); Recueil trav. chim., 59, 480 (1940).
53. Bone W. A., Allum R. E. Proc. Roy. Soc. A, 134, 578 (1932).
54. Bone W. A., Gardner J. B. Proc. Roy. Soc. A, 154, 297 (1936).
55. Bone W. A., Hills J. Proc. Roy. Soc. A, 129, 434 (1930).
56. Bone W. A., Townsend D. T. A. Flame and Combustion in Gases. London, 1927.
57. Brokaw R. S., Badin E. J., Pease R. N. J. Amer. Chem. Soc., 72, 1793 (1950).
58. Burgess R. H., Robb J. C. Trans. Faraday Soc., 54, 1015 (1958).
59. Burgoyne J. H. Proc. Roy. Soc. A, 175, 539 (1940).
60. Burgoyne J. H., Hirsch H. Proc. Roy. Soc. A, 227, 79 (1954).
61. Burgoyne J. H., Tang T. L., Newitt D. M. Proc. Roy. Soc. A, 174, 379, 394 (1940).
62. Calingaert G. Science of Petroleum. Oxford, 1938, p. 3024.
63. Chamberlain G. H. N., Walsh A. D. Colloque International sur la Cinétique. Paris, 1948, p. 301.
64. Chamberlain G. H. N., Walsh D. A. Third Symposium on Combustion. N. Y., 1949, p. 368.
65. Chamberlain G. H. N., Walsh A. D. Third Symposium on Combustion. N. Y., 1949, p. 375.
66. Chamberlain G. H. N., Walsh A. D. Proc. Roy. Soc. A, 215, 175 (1952).
67. Cullis C. F., Hinshelwood C. N., Mulcahy M. F. R. Partington R. G. Disc. Faraday Soc., № 2, 411 (1947).
68. Destriau M., Laffitte P. Compt. rend., 244, 1200 (1957).
69. Dugleux P., Fréling E. Colloque International sur la cinétique. Paris, 1948, p. 459.
70. Dugleux P., Fréling E. Compt. rend., 238, 349 (1954).
71. Egerton A. C. Bull. Soc. Chim., 62, 255 (1953).
72. Egerton A., Gates S. F. J. Inst. Petrol. Techn., 13, 256 (1927).
73. Egerton A. C., Jain B. D. Fuel, 31, 62 (1952).
74. Egerton A., Smith F., Ubbelohde A. R. Philos. Trans. Roy. Soc. London A, 433 (1935).
75. Emeléus H. J. J. Chem. Soc., 2948 (1926).
76. Frank Ch. E., Blackham A. U. Industr. and Engng. Chem., 46, 212 (1954).
77. Franze C. Z. phys. Chem., Neue Folge, 10, 161 (1957).
78. Garner W. E., Ham A. J. Proc. Roy. Soc. A, 170, 80 (1939).

79. Gaydon A. G. Spectroscopy and Combustion Theory. London, 1948. Русский перевод: Гейдон А. Г. Спектроскопия и теория горения. Под ред. В. Н. Кондратьева М., ИЛ, 1953.
80. Gaydon A. G., Moore N. P. Proc. Roy. Soc. A, 233, 184 (1955).
81. Gray J. A. J. Chem. Soc., 741 (1953).
82. Gray P. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, p. 535.
83. Harding A. J., Norrish R. G. W. Proc. Roy. Soc. A, 212, 291 (1952).
84. Harris E. J. Proc. Roy. Soc. A, 175, 254 (1940).
85. Harris E. J., Egerton A. C. Chem. Revs., 21, 287 (1937).
86. Harris E. J., Egerton A. C. Proc. Roy. Soc. A, 168, 1 (1938).
87. Hinshelwood C. N. The kinetics of chemical change. Oxford, 1942.
88. Hinshelwood C. N., Fort R. Proc. Roy. Soc. A, 127, 218 (1930).
89. Hoare D. E., Walsh D. A. Proc. Roy. Soc. A, 215, 454 (1952).
90. Hoare D. E., Walsh D. A. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, p. 467, 474.
91. Hsieh M. S., Townend D. T. A. J. Chem. Soc., 337, 341 (1939).
92. Hunter E. Proc. Roy. Soc. A, 144, 386 (1934).
- 92a. Jost W. Explosions und Verbrennungs-Vorgänge in Gasen. Berlin, 1939.
93. Kane G. P. Proc. Roy. Soc. A, 167, 62 (1938).
94. Kane G. P. Proc. Roy. Soc. A, 171, 251 (1939).
95. Kane G. P., Chamberlain E. A. C., Townend D. T. A. J. Chem. Soc., 436 (1937).
96. Knox J. H., Norrish R. G. W. Proc. Roy. Soc. A, 221, 151 (1954).
97. Levedahl W. J. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, p. 372.
98. Levy A. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, p. 495.
99. Lewis B., v. Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases. N. Y., 1951.
100. Lindars F. J., Hinshelwood C. N. Proc. Roy. Soc. A, 231, 162, 178 (1955).
101. Maass B. R. Oel und Kohle, 15, 299, 326 (1939).
102. MacCormac M., Townend D. T. A. J. Chem. Soc., 238 (1938).
103. MacCormac M., Townend D. T. A. J. Chem. Soc., 151 (1940).
104. Mardles E. W. J. Trans. Faraday Soc., 27, 681 (1931); Science of Petroleum, 4, 333 (1938).
105. Naylor C. A., Wheeler R. W. J. Chem. Soc., 2456 (1931).
106. Naylor C. A., Wheeler R. V. J. Chem. Soc., 1240 (1933).
107. Naylor C. A., Wheeler R. N. J. Chem. Soc., 1426 (1935).
108. Newitt D. M., Thornes L. S. J. Chem. Soc., 1656, 1665, 1669 (1937).
109. Newitt D. M., Townend D. T. A. Science of Petroleum, 4, 2958 (1938).
110. Norrish R. G. W. Colloque International sur la Cinétique. Paris, 1948, p. 288.
111. Norrish R. G. W., Griffiths I. G. A. Proc. Roy. Soc. A, 139, 147, 162 (1933).
112. Norrish R. G. W., Wallace J. Proc. Roy. Soc. A, 145, 307 (1934).
113. Olin H. L., Lebens W. J. Industr. and Engng. Chem., 21, 43 (1929).
114. Olin H. L., Read C. D., Goos A. W. Industr. and Engng. Chem., 18, 1316 (1926).
115. Oosterhoff L. J. Recueil trav. chim., Pays-Bas 59, 811 (1940).
116. Pease R. N. Equilibrium and Kinetics of Gas Reactions. Princeton, 1942.
117. Peshard M. Mémoire sur l'énergie d'activation des hydrocarbures et l'indice d'octane. Publ. Scient. et techn. du Ministère de l'Air. Paris, 1938.
118. Pidgeon L. M., Egerton A. C. J. Chem. Soc., 661 (1932).
119. Prettre M. L'inflammation et la Combustion Explosive en Milieu Gazeux. 2-de partie. Les Hydrocarbures. Paris, 1934.
120. Prettre M. Third Symposium on Combustion. N. Y., 1949, p. 397.
121. Scheer M. D. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, p. 435.
122. Sims S. J., Mardles E. W. T. Trans. Faraday Soc., 22, 363 (1926).
123. Small N. J. H., Ubbelohde A. R. J. Appl. Chem., 3, 193 (1953).
124. Spence K., Townend D. T. A. Third Symposium on Combustion. N. Y., 1949, p. 404.
125. Steacie E. W. R., Plewes A. C. Proc. Roy. Soc. A, 146, 583 (1934).
126. Thomas I. R., Crandall H. W. Industr. and Engng. Chem., 43, 2761 (1951).
127. Tiggelen van, A. Colloque International sur la Cinétique. Paris, 1948, p. 316.
128. Topps J. E. C., Townend D. T. A. Trans. Faraday Soc., 42, 345 (1946).
129. Townend D. T. A. Chem. Revs., 21, 259 (1937).
130. Townend D. T. A. Chemistry and Industry, 346 (1945).
131. Townend D. T. A., Chamberlain G. H. N. Proc. Roy. Soc. A, 154, 95 (1936).
132. Townend D. T. A., Mandlekar M. R. Proc. Roy. Soc. A, 141, 484, (1933).
133. Townend D. T. A., Mandlekar M. R. Proc. Roy. Soc. A, 143, 168 (1933).
134. Townend D. T. A., Mandlekar M. R., Cohen L. L. Proc. Roy. Soc. A, 146, 113 (1934).
135. Ubbelohde A. R. Proc. Roy. Soc. A, 152, 354 (1935).
136. Ubbelohde A. R., Egerton A. Nature, 135, 67 (1935).
137. Vanpée M. Compt. rend., 243, 804 (1956).
138. Vanpée M., Grand F. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, p. 44.
139. Weerman R. A. J. Inst. Petrol. Techn., 13, 300 (1927).
140. White A. G. J. Chem. Soc., 498 (1927).
141. Yamazaki Kiroku, Yamada Monoru. Repts. Inst. Sci. and Technol. Univ. Tokyo, 6, 93 (1952); Chem. Abstr., 47, 30 (1953).

Глава 3

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

§ 9. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ОТ СЖАТИЯ

Особенности воспламенения от сжатия

Выделение в особый раздел явлений воспламенения при высоких давлениях оправдывается двумя обстоятельствами. Во-первых, данные о воспламенении при высоких давлениях, полученные преимущественно в условиях адиабатического сжатия, относятся к области таких давлений и температур, которые близки к условиям в двигателях внутреннего сгорания. Во-вторых, здесь мы получаем возможности фактической проверки тех заключений, которые были сделаны в порядке экстраполяции на основании опытов при низких давлениях.

При воспламенении от сжатия перепад температуры между реагирующим газом и холодными стенками значительно больше, чем в условиях статического метода, а увеличенная теплоотдача в стенки сокращает время, в течение которого остаются практически неизменными температура и давление газа. Так, например, в аппарате быстрого сжатия [34] с длительностью сжатия около 6 мсек давление и, соответственно, температура заряда после остановки поршня снижаются за 0,01 сек. на 2%, за 0,05 сек. — на 8,7%. При степени сжатия $\varepsilon = 10$ непосредственно измеренные давление и температура конца сжатия составляют: $p_c = 25,3 \text{ кг/см}^2$, $T_c = 830^\circ \text{K}$, так что снижение температуры от охлаждения за 0,01 сек. $\Delta T_{0,01} = 16,6^\circ$; за 0,05 сек. $\Delta T_{0,05} \approx 72^\circ$. При $E_{эф} = 40 \text{ ккал}$ (как, например, для н. гептана на основании данных § 7) такое снижение температуры снижает скорость реакции: за 0,01 сек. в ε раз, а за 0,05 сек. в $\varepsilon^{1,6} \approx 100$ раз. В этих условиях измерение задержек должно быть поэтому ограничено значениями $\tau \ll 0,05 \text{ сек}$. Это совпадает с заключениями авторов, что «... для задержек... около 50 мсек в условиях (данного) аппарата быстрого сжатия полученные значения оказываются ненадежными и... неустойчивыми, вследствие охлаждения топливовоздушной смеси после сжатия» [34, стр. 2804].

В условиях периодического сжатия, при непрерывно движущемся поршне, как в двигателе внутреннего сгорания, понижение температуры заряда после ВМТ (верхней мертвой точки) усиливается адиабатическим (точнее, политарпическим) расширением. Например, при 1800 об/мин за 22° поворота коленчатого вала (ПКВ), что отвечает примерно 2 мсек,

поршень проходит приблизительно 0,04 хода расширения*, что вызывает дополнительно снижение температуры на $830 (1,4^{0,2} - 1) \approx 8,3^\circ$.

При оценке периода индукции за начало отсчета времени обычно принимают ВМТ, пренебрегая развитием реакции в ходе сжатия. Но, как следует из приведенного примерного расчета, соответствующая 20° ПКВ разница температур слишком мала, чтобы можно было принять для этой фазы пренебрежимо малую скорость реакции. Это означает, что измеряемый от ВМТ период индукции всегда составляет лишь часть фактической его величины и тем меньшую, чем больше длительность сжатия. Соответственно, при данной температуре сжатия измеренная задержка воспламенения оказывается тем меньшей, чем меньше скорость поршня, как это видно из рис. 82 [46].

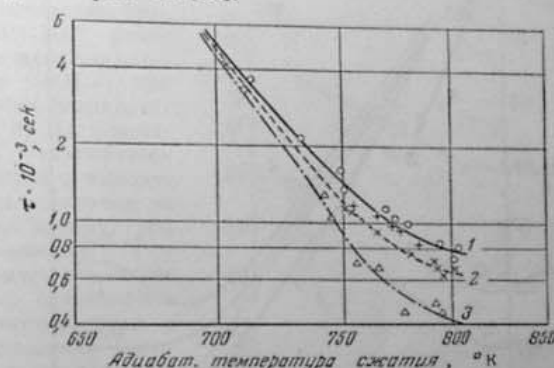


Рис. 82. Зависимость величины задержки воспламенения смеси н. гептана с воздухом от скорости сжатия смеси поршнем при максимальной скорости поршня
1 — 52—46 м/сек; 2 — 35 м/сек; 3 — 16 м/сек (по Шойермейеру и Штейнвальду [46]).

Исследования воспламенения углеводородовоздушных смесей от сжатия имели целью получение либо количественной оценки кинетических свойств топлив, определяющих их антидетонационную стойкость, как в пионерских работах Тизара и Пая [54], либо количественной характеристики состояния заряда в цилиндре двигателя при возникновении «стука», как в работах Иоста [23]; либо, наконец, выяснение влияния на возникновение «стука» физических условий давления и температуры заряда и химических свойств топлива, как в работах Шмидта [48]. Исключая рассмотрение этих работ в той части, которая имеет непосредственное отношение к явлению «стука» в двигателе, мы здесь ограничимся их обобщением лишь в связи с кинетической природой самовоспламенения в условиях высоких давлений и коротких периодов индукции.

Тизар и Пай при выводе соотношения между величиной задержки и температурой исходили из представления о воспламенении, как явлении теплового взрыва, в котором самоускорение реакции, приводящее к воспламенению, вызвано только возрастанием для скорости тепловыделения. В последующих исследованиях представлений о природе явления не формулировали. Однако сами опытные данные по изменению с температурой задержки самовоспламенения углеводородовоздушных смесей при высоких

* Эта величина зависит от величины отношения длины хода к радиусу кривошипа и возрастает с уменьшением этого отношения.

давлениях свидетельствуют о том, что мы здесь имеем дело не с простым явлением теплового взрыва, а со сложным многостадийным процессом.

На рис. 83 сопоставлены в координатах $\lg \tau - \frac{1}{T}$ данные о воспламенении н. гептана, полученные в адиабатических аппаратах различной конструкции. Здесь снова подтверждается отмеченное выше сокращение

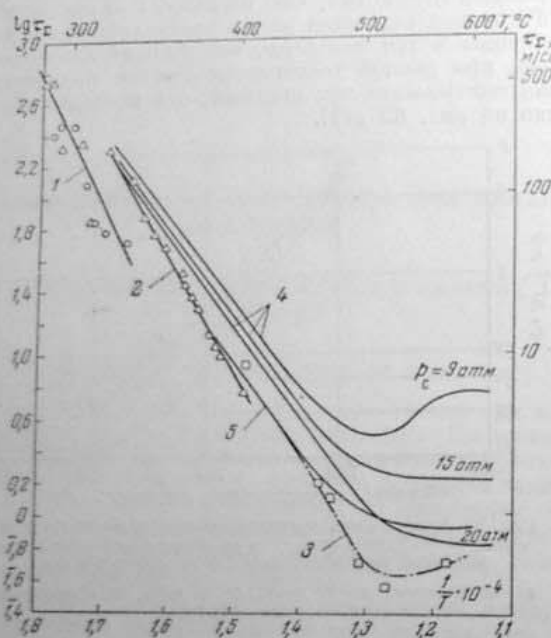


Рис. 83. Зависимость величины суммарных задержек воспламенения смесей воздуха с н. гептаном от адиабатической температуры сжатия:

1 — $\alpha = 0.6$; $p_c = 10.6 - 11.6$ атм (Δ), $p_c = 12$ атм ($\square$), $E_{эф} = 38$ ккал (по Тизару и Пай [54]); 2 — $\alpha = 1.0$; $p_c = 12 - 27$ атм, $E_{эф} = 34$ ккал (по Тайхману [53]); 3 — $\alpha = 1.0$; $p_c = 13.2$ атм (по Тейлору с соотр. [52]); 4 — $\alpha = 1.0$; $p_c = 9 - 20$ атм, $E_{эф} = 25.4$ ккал (по Шейермейеру и Штейервальду [46]); 5 — вычислено для $\alpha = 1.0$ и $p_c = 13$ по формуле Рёгенера [45].

наблюдаемой задержки при уменьшении времени сжатия и соответствующем увеличении скорости поршня, которое составляет: в опытах Тизара и Пай [54] 3 м/сек (прямая 1), Тайхмана [53] — 10 м/сек (прямая 2), Шейермейера [46] — 50 м/сек (кривые 4).

Величина $E_{эф}$ для суммарной задержки воспламенения в уравнении

$$\tau = A \cdot e^{E_{эф}/RT} \quad (9.1)$$

оказывается постоянной только в относительно узком интервале температур*. Кроме отмеченного ранее уменьшения $E_{эф}$, связанного с увели-

* См., например, у Тайхмана: «Это соотношение $\tau = A e^{E_{эф}/RT}$ может служить интерполяционной формулой только для не очень большого интервала температур, в котором не изменяются характеристические стадии изучаемой реакции» [53, стр. 304].

чением скорости поршня, что видно на рис. 82, величина $E_{эф}$ понижается и по мере повышения температуры, а начиная с температур около 500° переходит к нулевым или отрицательным значениям.

При низких температурах (ниже 400°) величина τ практически не зависит от давления, что видно из того, что величины задержек, относящиеся к давлению от 12 до 27 атм в опытах Тайхмана, ложатся на одну резко выраженную зависимость τ от давления.

На рис. 84 представлены результаты обработки данных Шмидта [49] по самовоспламенению бензиново-воздушной смеси, полученных в той же аппаратуре, в которой проведены опыты Шейермейера [46]. В интервале температур 420—500° удовлетворяется соотношение: $\tau \sim p^{-1.5} \exp(5000/T)$; при более высоких температурах $E_{эф} \leq 0$. На основании этих результатов Шмидт пришел к выводу, что «влияние давления на реакционный процесс (при самовоспламенении от сжатия) имеет решающее значение по сравнению с влиянием температуры» в противоположность выводам других исследователей (имея в виду Носта и Тайхмана), согласно которым «скорость реакции (в этих условиях) зависит непосредственно только от температуры, а влияние давления представляет в основном лишь косвенное влияние температуры» [49, стр. 45].

Как нетрудно видеть, это противоречие мнимое и целиком объясняется тем, что сопоставляемые результаты различных авторов относятся к различным интервалам температур. Это означает, что зависимость задержек воспламенения от температуры и давления при высоких давлениях изменяется с изменением температурного диапазона точно так же, как это было установлено для многостадийного воспламенения при низких давлениях.

Как видно из рис. 83 и 84, наблюдаемое различие в зависимости $\tau(p, T)$ относится к различным интервалам температур. При относительно низких температурах — в опытах Тизара и Пай и Тайхмана, где основную часть задержки составляла холоднопламенная стадия, зависимость $\tau(T)$ определяется зависимостью $\tau_{хл}(T)$, например, с $E_{эф} = 40$ ккал для н. гептана, при почти полной независимости величины задержки от давления. Наоборот, при более высоких температурах — в опытах Шмидта или Шейермейера, когда значительную или даже основную часть задержки должен составлять τ_2 , наблюдается относительно слабое сокращение, а иногда и увеличение τ с ростом температуры — область нулевого или отрицательного температурного коэффициента, при очень сильной зави-

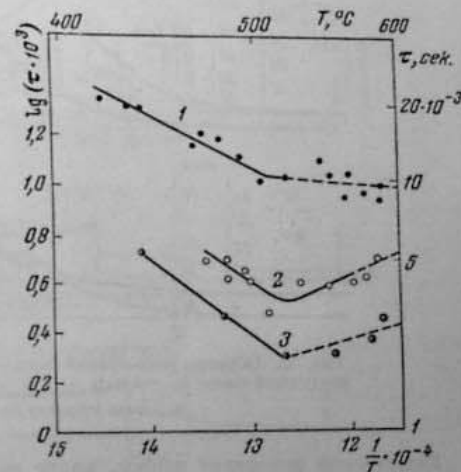


Рис. 84. Зависимость задержек воспламенения смеси бензина с воздухом от температуры сжатия: 1 — $p_c = 8$ атм; 2 — $p_c = 15$ атм; 3 — $p_c = 22.5$ атм (по данным Шмидта [49]).

симости τ от давления, также свойственной второй стадии. Таким образом, замеченные Шмидтом резкие различия в зависимости $\tau(p, T)$ по данным отдельных авторов, непосредственно связаны с природой многостадийного воспламенения. Однако первые экспериментальные данные о двухстадийном воспламенении смесей алканов с воздухом были опубликованы только в 1949 г., если не считать предварительного сообщения [25], в работах Регенера [45] и Поста [25a]. Образцы регистраций давления показаны на рис. 85.

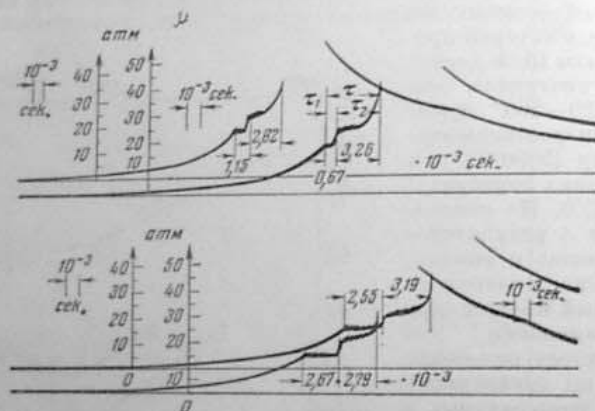


Рис. 85. Образцы регистраций воспламенения от сжатия воздушной смеси п. гептана + 2% мол. тетраэтилсвинца [$\alpha = 1$ (по Рёгенеру (45))].

Естественно возникает вопрос, какие же отличия от условий прежних опытов по адиабатическому воспламенению (например, опытов Тизара и Пая, Шмидта и др.)* дали возможность в опытах Регенера зарегистрировать на диаграммах давления две отдельные стадии. По-видимому, это может быть объяснено двумя следующими специфическими особенностями опытов Регенера.

1. В этих опытах двухстадийное самовоспламенение наблюдалось в интервале температур конца сжатия от 380 до 530°**, в то время как опыты Тизара и Пая были ограничены температурами сжатия 280—330° (см. рис. 83), при которых интенсивность холодного пламени столь велика, что воспламенение должно осуществляться с очень коротким τ_2 даже при относительно невысоких давлениях сжатия ($p_c \approx 12$ атм). Регистрируемая в этих условиях задержка самовоспламенения состоит практически целиком из периода индукции холодного пламени — вывод, к которому мы пришли ранее на основании численной величины температурного коэффициента и независимости τ от давления. Как видно из приведенной на рис. 86 регистрации давления из опытов Тейлора и других, даже при $T_c \approx 370^\circ$ холоднопламенный скачок давления отмечается лишь в самом

* В работе Тайхмана [53] самовоспламенение ретригировалось прямым фотографированием пламени на движущуюся пленку, что исключало возможность наблюдения характера предпламенного процесса.

Значения T_c не приведены в оригинальной статье, но их можно оценить по давлению конца сжатия p_c и начальным значениям давления p_0 и температуры T_0 по формуле $T_c = T_0 (p_c / p_0)^{\frac{n-1}{n}}$.

конец периода индукции, непосредственно перед возникновением горячего пламени, так что и здесь $\tau_2 \ll \tau_1$.

И только в условиях значительно более высоких температур (до 480°), когда интенсивность холодного пламени резко снижается, длительность τ_2 возрастает настолько, что при $p_c \approx 10$ атм она становится сравнимой с τ_1 , как это видно из сопоставления значений τ_1 и τ_2 на рис. 87*.

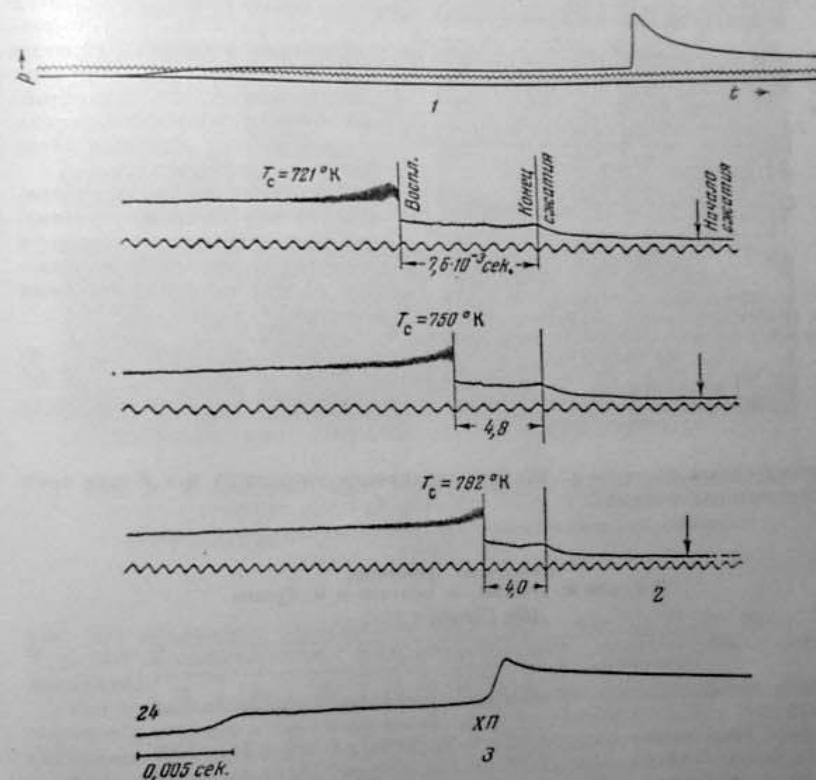


Рис. 86. Образцы регистраций воспламенения от сжатия:
1 — н. гептан [54]; 2 — бензин [48]; 3 — н. гептан [52].

При более высоких давлениях сжатия (например, при $p_0 > 25 \text{ атм}$) τ_2 сокращается до 10^{-4} сек., что на приведенных регистрациях давления лежит у предела различения. Мы приходим, таким образом, к заключению, что сам переход к более высоким температурам облегчал в опытах Рёггера возможность разграничения обеих стадий предпламенного процесса.

2. Из сопоставления на рис. 86 регистрации давлений при сжатии от адиабатического сжатия видно, что в опытах Регенера была применена значительно более чувствительная схема регистрации давлений, при которой более отчетливо регистрировалась холоднопламенная

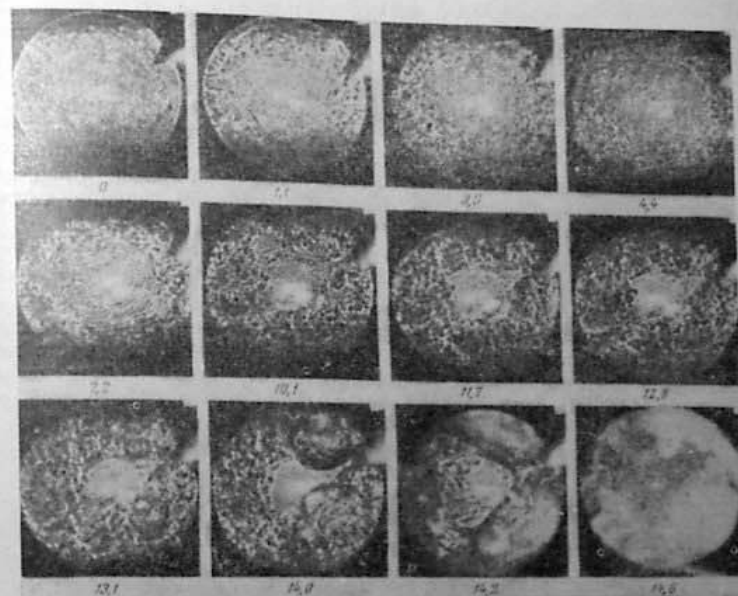
* Фактическое возрастание τ_2 с повышением T_c и P_c непосредственно вытекающее из приведенных на рис. 87 экспериментальных данных, в значительной мере сглажено линейной аппроксимацией, особенно для $T_a = 120^\circ$.

$\square \} 160^\circ \text{ C}; \bigcirc \} 120^\circ \text{ C}; \triangle \} 60^\circ \text{ C}$
 $\blacksquare \} \bullet \} \blacktriangle \}$
 (по Рёзнеру [45]).

Таблица 6

Углеводород	τ_1			τ_2		
	A_1	n_1	E_1	A_2	n_2	E_2
н. Гептан	11,02	0,70	30 000	0,27	1,8	-1500
н. Пентан	8,52	0,70	23 000	-0,58	1,5	-3000
н. Бутан	5,41	1,3	17 000	-4,28	3,0	-5000

524

$$\lg \tau_1(\tau_2) = A_1 - n \lg p + \lg e \cdot \frac{E}{RT} \quad (9.2)$$


Цифры показывают время от конца свития в миллисекундах (по Лайвенгуду и Лири [34]).

Тожественность кинетических характеристик воспламенения углеводородов в сосудах с горячими стенками и от сжатия означает, что многостадийное воспламенение представляет по существу гомогенный процесс. Аналогично явлению так называемой «активации» или «тренировки» стенок при воспламенении в горячих сосудах Регенер отмечает постепенное сокращение периода индукции в ходе последовательных опытов в бомбе адиабатического сжатия. Поскольку заведомо исключено участие холодных стенок в реакции, этот эффект может быть вызван только накоплением в пристеночном слое активных продуктов окисления (см. § 7). Поэтому именно вблизи стенок следует предполагать появление первых очагов холоднопламенного окисления и возникновения горячего пламени, откуда оно распространяется по остальному объему. Локальный характер воспламенения от сжатия был отмечен еще в работе Тизара и Пая, исходя из того, что на некоторых диаграммах воспламенению предшествует заметное снижение давления. Как пишут по этому поводу авторы, «самовоспламенение может возникать даже тогда, когда основная часть газа непосредственно после сжатия охлаждена значительно ниже средней температуры. Отсюда следует, что воспламенение, как правило, возникает в весьма малой части газа» [54, стр. 1101].

О локальном характере воспламенения от сжатия свидетельствуют и фотографические регистрации, полученные методом непрерывной раз-

вертки в стеклянных бомбах при воспламенении смесей $\text{CO} - \text{O}_2$ в опытах Диксона [16] и смесей углеводородов с воздухом в опытах Дюшена [19, 20].

Наконец, приведенные на рис. 88 серии фотографий из работы Лайвенгуда и Лири [34], полученные шпирен-методом, показывают, что возникновению пламени (в кадре — 13,1 мсек) предшествует появление оптической неоднородности у стенок цилиндра, откуда она распространяется к центру. Очаг пламени возникает до охвата начальной стадией предпламенного процесса всего заряда, за фронтом первичной реакции, также вблизи стенок.

Три стадии низкотемпературного воспламенения от сжатия

Основной экспериментальный материал по многостадийному воспламенению от сжатия получен в аппаратах периодического сжатия, с использованием либо стандартных одноцилиндровых установок для испытания топлив (ASTM), либо специальных цилиндров с прокруткой от

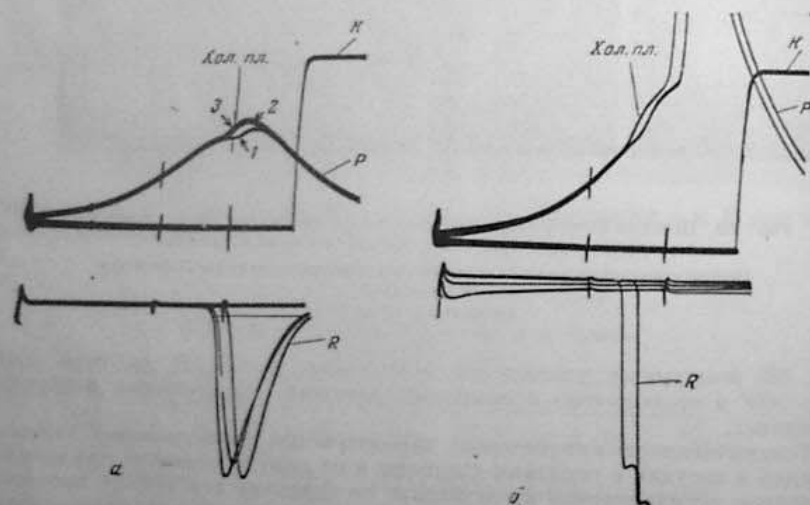


Рис. 89. Регистрации давления (P) и свечения (R) при воспламенении от сжатия смеси n -гексана с воздухом; $\alpha = 2$:
а — $P_0 = 11,7$ атм; б — $P_0 = 15,8$ атм. К — калибровочная отметка давления (по Ливенгуду и Говарду [33]).

электромотора. Для исключения прогрессивного разогрева цилиндра от самовоспламенения в процессе установки заданного режима применяется либо ограничивающий давление клапан, так что заданное давление сжатия и воспламенение получаются только в одном или немногих последовательных циклах [33], либо одиночный перепуск топливо-воздушной смеси из резервуара при помощи автоматически управляемого клапана, как в работе [3].

Приведенные на рис. 89 одновременные регистрации давления и свечения, полученные при помощи фотоэлектронного умножителя — метод, широко используемый в этих исследованиях, демонстрируют переход от холодного пламени к двустадийному воспламенению при повышении степени сжатия.

Существенные детали этого перехода были выявлены в работе [13], проводившейся при постоянной степени сжатия $\epsilon = 6,7$. Для обеспечения постоянного состава остаточных газов, независимо от характера предпламенного процесса, смесь в каждом цикле воспламенялась искрой в 20°

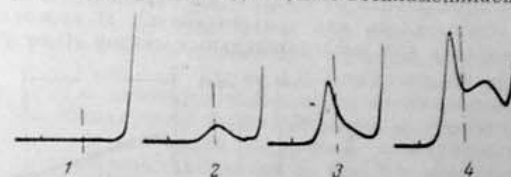


Рис. 90. Усиление свечения холодного и голубого пламени с увеличением содержания n -гептана в смеси с изооктаном.

Октановое число 1 2 3 4
100 99 98 70

после MBT так, что только свечение, регистрируемое до зажигания, относится к предпламенным реакциям.

С возрастанием содержания n -гептана в смеси с изооктаном данные условия все больше приближаются к условиям воспламенения. При этом возрастает интенсивность свечения холодного пламени, возникает и усиливается свечение второго пламени, предшествующего воспламенению (рис. 90). Как отмечают авторы, «... в этих условиях именно 70-октановая смесь находится на пределе воспламенения, возникновение которого сопровождается резким возрастанием интенсивности свечения второго холодного пламени» [13, стр. 498]. Его усилению способствует также изменение любого другого фактора, приближающего условия к пределу воспламенения, например увеличение плотности заряда, его температуры или приближение к стехиометрическому составу смеси.

Изменение характера и интенсивности свечения по мере приближения к границе воспламенения в широком диапазоне состава смеси исследовалось также в работе Даунса и др. [18], наблюдения которых приведены на рис. 91. Как следует из этих данных, пределы холодного пламени по величине степени сжатия значительно ниже пределов горячего пламени; в области бедных смесей двух пиков холоднопламенного свечения наблюдается возникновение близкой к границе воспламенения, при степени сжатия, с сильным звуковым эффектом вблизи наблюдаются голубые пламена, с сильным звуковым эффектом вблизи стехиометрического состава и беззвучные в бедных смесях.



Рис. 91. Характеристики свечения при сжатии смесей n -октана с воздухом различного состава
(по Даунсу, Стриту, Уэлсу [18]).

Приведенные свойства второго холодного пламени (возникновение в бедных смесях, резкое усиление интенсивности перед горячим воспламенением) совпадают с известными свойствами голубого пламени. Весь процесс воспламенения от сжатия для углеводородных топлив следует поэтому представлять как трехстадийный. В отдельных случаях удастся разграничить три последовательных стадии и по регистрациям

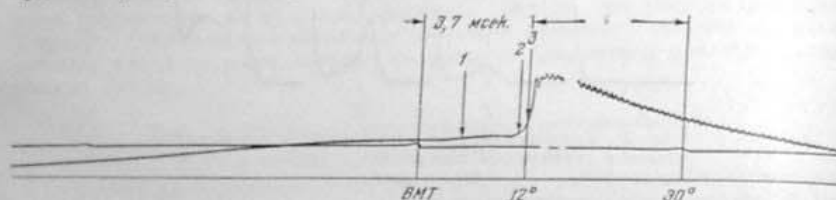


Рис. 92. Регистрация давления трехстадийного воспламенения от сжатия смеси гексана с воздухом.

1 — холодное пламя; 2 — голубое пламя; 3 — горячее пламя. $\alpha = 1$; $\alpha = 9,8$ (по Басевичу [1]).

давления, как на приведенной на рис. 92 из опытов Басевича [1]. Поскольку весь процесс, предшествующий воспламенению, которое возникает в 12° после ВМТ, занимает здесь менее 4 msec, то выделение отдельных стадий оказывается возможным только благодаря применению достаточно большой скорости временной развертки.



Рис. 93. Регистрации свечения при сжатии гексановоздушной смеси; $\alpha = 9,3$: 1 — без светофильтра; 2 — голубой светофильтр; 3 — красный светофильтр (по Басевичу [1]).

В тех же опытах стадии холодного и голубого пламени были выделены на регистрациях свечения, полученных при помощи фотоэлектронного умножителя, с применением светофильтров, пропускающих либо красную часть спектра с $\lambda > 6000 \text{ \AA}$, либо голубую часть с $\lambda = 3300-5000 \text{ \AA}$. Поскольку окно камеры и трубка фотоумножителя пропускают лучи с $\lambda > 3200 \text{ \AA}$, регистрации свечения без фильтра и с голубым фильтром оказались тождественными (рис. 93). На них четко различается пик свечения холодного пламени, который полностью исчезает при наличии красного фильтра. Но, как видно из сравнения осциллограмм 2 и 3, при этом исчезает и начало подъема на кривой интенсивности непосредственно перед горячим взрывом, что указывает на отличный от горячего пламени спектральный состав свечения в этой стадии. Если учесть, что шкала времени на осциллограмме свечения сдвинута влево приблизительно на 4° по сравнению с осциллограммой давления*, то поглощаемое красным фильтром излучение должно быть отнесено к началу резкого подъема давления, соответствующего моменту возникновения голубого пламени.

* Особенности двухлучевого осциллографа.

На рис. 94 воспроизведены в общей шкале времени регистрации давления, $\Delta p / \Delta t$ и интенсивности свечения по соответствующим регистрациям, приведенным в работе Ливедаля в различных масштабах времени (см. фиг. 2 оригинала [31]). Здесь видно, как после затухания свечения и снижения до нуля величины $\Delta p / \Delta t$ при завершении холоднопламенной стадии возобновляется и усиление свечения и увеличение $\Delta p / \Delta t$ в интервале от -11 до -4° (около 1,3 msec), с появлением ступеньки на кривой давления непосредственно перед воспламенением.

Хотя вторая стадия часто бывает отделена от горячего пламени, как это и полагается, очень малой задержкой, совокупность приведенных наблюдений не оставляет сомнений в том, что воспламенение от сжатия алканов и родственных топлив представляет всегда трехстадийный процесс с последовательным возникновением холодного, голубого и горячего пламени.

Отметим, что во всех приведенных примерах трехстадийное воспламенение сопровождается, судя по сильным вибрациям, образованием ударной волны. При обсуждении природы «стука» в двигателе будет показано, что возникновение ударной волны по существу связано с природой многостадийного процесса.

Несмотря на очевидные трудности, связанные с крайне слабым свечением холодных пламен, удалось, помимо их качественной спектральной характеристики, исследовать спектр испускания холодных пламен в условиях периодического сжатия. В работе Ливедаля и Бройда [32] это было осуществлено фотографированием спектра холодного пламени смеси н. гексана с воздухом ($\alpha \approx 1,3$) с 5-часовой экспозицией. При этом были выбраны такие давление и температура сжатия ($p_c = 9,3 \text{ атм}$; $T_c = 400^\circ$), при которых процесс завершается образованием только холодного пламени без горячего взрыва, как на осциллограммах а. рис. 89, что контролировали при помощи фотоумножителя и осциллографа визуальным наблюдением.

В работе Даунса и др. [18] спектральная характеристика холоднопламенного свечения определялась в условиях периодического сжатия воздушной смеси диэтилового эфира (состава $\alpha = 1,7$) по осциллограммам тока фотоумножителя, передвигаемого по спектру. В отличие от фотографического метода, дающего спектральную характеристику интегрального свечения холоднопламенного процесса, осциллографический метод дает возможность дифференцированного излучения спектральной характеристики для различных стадий процесса, в частности, и перед возникновением горячего пламени. Обе серии опытов привели к выводу о тождественности этих спектров со спектром формальдегида (см. § 3), окончательно подтверждающая холоднопламенную природу свечения в первой стадии процесса воспламенения от сжатия углеводородовоздушных и эфировоздушных смесей.

Осциллографический анализ обнаружил, кроме того, появление в более поздней стадии полос с $\lambda > 4700 \text{ \AA}$.

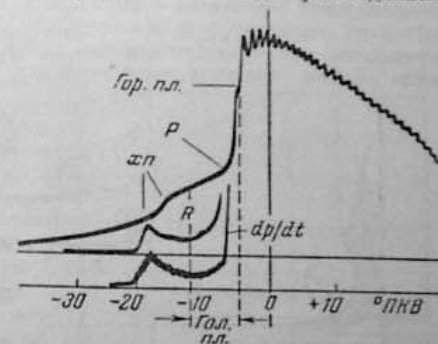


Рис. 94. Изменение давления (P), dp/dt и свечения (R) при воспламенении от сжатия смеси н. гексана с воздухом; $\alpha = 2$.

По оси абсцисс угол поворота (град.) коленчатого вала двигателя (по Ливедалю [31]).

Наконец, полученные в работе Нипенберга и Пайке [42] спектрограммы в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра свечения холодного и горячего пламени при сжатии очень бедных смесей н. гептана с воздухом ($\alpha > 2$) показывают, во-первых, тождественность спектра холодного пламени со спектром CH_2O^* ; а, во-вторых, наличие в спектре горячего пламени, наряду с полосами формальдегида, также интенсивных полос HCO^* (от 3300 до 3590 Å), при отсутствии полос OH^* , CN^* , C_2^* .

Границы низкотемпературного воспламенения

Когда определяется минимальная степень сжатия, необходимая для возникновения холодного и горячего пламени при некоторых начальных значениях температуры и давления, это дает возможность приблизительно оценить, по соответствующим значениям давления и температуры конца сжатия, границы возникновения холодного и горячего пламени.

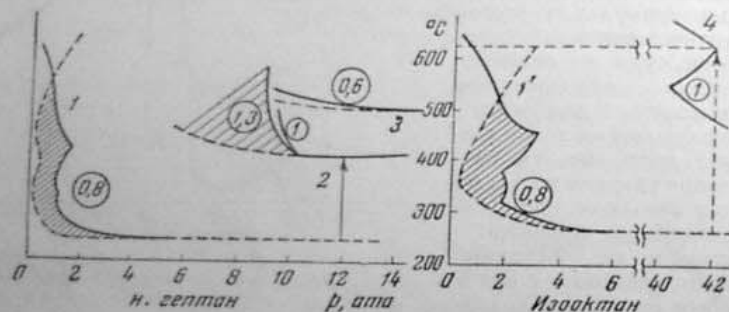


Рис. 95. Границы холодных (пунктир) и горячих пламен в смесях н. гептана и изооктана с воздухом.

1, 1' — минимальные границы, по (9-а); 2, 3, 4, — при 1800 об/мин по (14). В кружках значения α .

На рис. 95 приведены определенные таким образом границы холодного и горячего пламени в воздушных смесях н. гептана и изооктана при постоянной длительности хода сжатия около $1/600$ сек (соответственно скорости вращения двигателя 1800 об/мин на режиме прокрутки), т. е. при суммарной задержке, значительно меньшей $1/600$ сек. Сопоставляя эти границы с границами холодного и горячего пламени, соответствующими воспламенению при максимальной задержке в условиях статической бомбы, мы приходим к следующим заключениям:

а) границы воспламенения при коротких задержках сдвинуты по сравнению с минимальными к значительно более высоким температурам и давлениям, так что, например, минимальная температура воспламенения н. гептана повышается с 240 до 400° ;

б) очертания границ воспламенения при высоких давлениях подобны границам минимальным в низкотемпературной области воспламенения, что особенно наглядно видно на примере изооктана, для которого при $550-620^\circ$ имеет место характерное повышение предела по давлению при повышении температуры (так называемый «минимум давления»).

Наблюдаемый сдвиг пределов холодного и горячего пламени вообще обязан двум факторам: 1) резкому сокращению задержки, например с $7-8$ сек до $\tau < 1/600$ сек; 2) изменению условий теплоотдачи при переходе от нагрева смеси от стенок к нагреву от сжатия.

Для оценки значения первого фактора необходимо учитывать, что в низкотемпературной зоне, особенно вблизи низкотемпературной ее границы, повышение давления лишь в очень малой степени может способствовать сокращению $\tau_{\text{хп}}$ (с показателем $n_1 \ll 1$ при давлении); наоборот, $\tau_{\text{хп}}$ сильно сокращается с повышением температуры в соответствии, например, со значением $E_{\text{эф}} = 36-20$ ккал для н. гептана и изооктана. Поэтому, в условиях, когда предлаженный процесс ограничен временем меньше $0,002$ сек, возникновение холодного пламени у нижней температурной границы, где периоды индукции измеряются секундами, [невозможно при любом повышении давления]; для этого необходимо значительное повышение температуры. Это также означает, что наблюдаемое повышение границ низкотемпературной области по давлению обусловлено не требованиями сокращения периодов индукции холодного и горячего пламени, а самым способом повышения температуры посредством повышения степени сжатия, т. е. неизбежным повышением давления сжатия, когда требуется повышение температуры сжатия. При повышении температуры таким способом, при котором возможно было бы изменять p_c и T_c в широких пределах независимо друг от друга, границы низкотемпературного самовоспламенения по давлению были бы, вероятно, значительно приближены к их положению в статических условиях.

Для непосредственной оценки влияния временного фактора рассмотрим приведенные на рис. 96 из работы Даунса и др. [18] данные опытов по влиянию скорости вращения двигателя на предельную степень сжатия, необходимую для возникновения холодного и горячего пламени в смесях гептана и изооктана. Как заключают авторы, «... возрастание скорости (вращения двигателя) повышает предел горячего пламени (за исключением гептана) и понижает предел холодного пламени». Однако из этих опытных данных еще не следует, что переход к более коротким задержкам (соответственно увеличению числа оборотов) приводит к снижению действительных пределов возникновения холодных пламени, а для н. гептана и горячего пламени, поскольку при вычислении значений p_c и T_c необходимо учитывать возрастание показателя политропы сжатия с увеличением числа оборотов, отражающее снижение теплоотдачи от газа к стенкам, т. е. приближение процесса сжатия к адиабатическому. Так, при повышении числа оборотов с 750 до 2000 показатель политропы сжатия для воздуха в условиях дизеля возрастает с 1,35 до 1,4 [2, стр. 85]. Если принять такие же показатели для топливовоздушных смесей*, то расчет по данным рис. 96 дает значения p_c и T_c для возникновения горя-

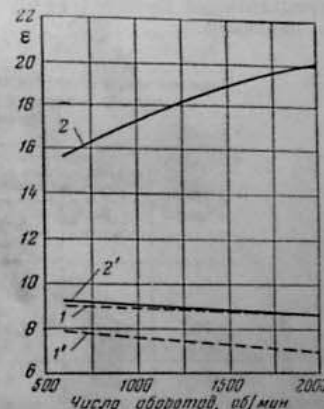


Рис. 96. Изменение степени сжатия, необходимой для возникновения холодного и горячего пламени в воздушных смесях н. гептана и изооктана, с числом оборотов двигателя:

1 — н. гептан (горяч. пл.); 1' — то же (хол. пл.); 2 — изооктан (горяч. пл.); 2' — то же (хол. пл.) (по Даунсу, [Страту, Уилеру] [18]).

* При сжатии топливовоздушных смесей в условиях холодного цилиндра абсолютные значения показателя будут значительно меньше (из-за уменьшения c_p/c_v и усиления теплоотдачи в стенку), а относительное их изменение при увеличении числа оборотов больше.

чего и холодного пламени, приведенные в табл. 7, из которой следует, что пределы и холодного и горячего пламени по температуре *возрастают*, а пределы по давлению либо остаются неизменными, либо также *возрастают* с сокращением длительности хода сжатия.

Расположение и форма границ области самовоспламенения при коротких задержках представляет решающее подтверждение того сделанного ранее вывода (§ 7), что верхняя температурная граница низкотемпературного многостадийного самовоспламенения непрерывно повышается с повышением давления. Это также означает, что в зоне относительно высоких температур (500—600°) воспроизводятся характерные особенности окислительного процесса низкотемпературной зоны, в частности, отрицательный температурный коэффициент предела самовоспламенения по давлению.

Таблица 7

Влияние числа оборотов двигателя на пределы возникновения холодного и горячего пламени в смесях н. гептана и изооктана с воздухом

Число оборотов	Степень сжатия, необходимая для возникновения пламени		Холодное пламя		Горячее пламя	
	холодного	горячего	p_c , атм	T_c , °K	p_c , атм	T_c , °K
					н. гептан	
750	7,8	8,9	16,0	677	19,0	710
2000	6,9	8,5	17,4	710	20,0	775
					изооктан	
750	9,1	16,5	19,6	710	42,5	875
2000	8,5	20,0	20,0	775	66,0	1096

Примечание. Принято при расчете: $T_0 = 330^\circ\text{K}$, показатель политроны сжатия: для 750 об/мин — 1,35, для 2000 об/мин — 1,4.

По расположению этой же характерной части низкотемпературной области при коротких задержках можно приблизительно оценить температуру, при которой можно ожидать резкого уменьшения $E_{\text{эф}}$ для τ_1 в этих условиях самовоспламенения. Так, например, в условиях сжатия, соответствующих приведенным на рис. 95 границам самовоспламенения, эта часть области для изооктана лежит, по-видимому, около 550° , а для н. гептана — между 400 и 500° . В соответствии с этим можно также полагать, что резкое уменьшение температурного коэффициента для суммарной задержки (до $\gamma \leq 0$), которое для н. гептана наблюдается около 500° (см. рис. 83), обусловлено не только возрастанием τ_2 с увеличением температуры, но и, в определенной мере, снижением при этих температурах $E_{\text{эф}}$ для τ_1 . К сожалению, мы до сих пор не располагаем измерениями периода индукции холодного пламени в условиях сжатия во всем температурном диапазоне низкотемпературной области самовоспламенения — от нижней до верхней ее температурной границы, и можем про- верить сделанные заключения лишь по отрывочным и большей частью косвенным данным. Так, на основании приведенных в табл. 7 значений T_c для двух чисел оборотов 750 и 2000 можно оценить $E_{\text{эф}}$ для τ_1 , поскольку для обоих скоростных режимов значения p_c оказались одина-

ковыми. Приняв, что значения τ_1 обратны числам оборотов, определяем $E_{\text{эф}}$ из уравнения:

$$2000/750 = \exp \left[(E_{\text{эф}}/R) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right],$$

где T_1 и T_2 — значения T_c для 750 и 2000 об/мин. Полученные таким способом значения $E_{\text{эф}}$ приведены в табл. 8, вместе с ее значениями из

Таблица 8

Эффективные энергии активации периодов индукции холодного пламени в смесях н. гептана и изооктана с воздухом

Метод	Интервал температур, °C	р. атм	$E_{\text{эф}}$, ккал	Ссылка на литературу
Сжатия	400—440	н. гептан 17	19 400	[18]
	380—500	7—25	30 000	[45]
	283—330	11—12	38 000	[54]
Статический	240—330	1	36 000	[9a]
Сжатия	440—500	изооктан 29	16 400	[18]
	290—370	3	20 000	[9a]

других определенных методами сжатия и статическим. Учитывая небольшую точность графического определения $E_{\text{эф}}$, можно принять, что ее значения для интервала температур $380—500^\circ$ и высоких давлений близки к значениям $E_{\text{эф}}$ для интервала температур $240—370^\circ$ и низких давлений, т. е. что в условиях высоких давлений сжатия и коротких задержек сохраняется *постоянное* значение $E_{\text{эф}}$ для τ_1 , по крайней мере, до температур около 440° для н. гептана и около 500° для изооктана. Это означает, что точка излома для $E_{\text{эф}}$ лежит в данных условиях *выше* этих температур, как это и следовало предполагать.

Химическая природа и интенсивность холодного пламени при воспламенении от сжатия

В одном из первых наблюдений холоднопламенного окисления в условиях сжатия, в работе Пелетье и других [41] было отмечено заметное повышение давления на линии расширения по сравнению с расширением чистого воздуха, голубоватое свечение, повышение на $20—40^\circ$ температуры выхлопа и, наконец, появление в конденсированных продуктах выхлопа значительных количеств перекисных соединений. Более детальное обследование химического состава продуктов окисления, образующихся при сжатии в цилиндре двигателя бензинвоздушной смеси, было предпринято Дамкёлером и Эггерсглюссом [15]. Они использовали бензин, состоящий из 77% парафиновых и 20% нафеновых углеводородов с молекулярным весом около 100 (эквивалентным гептану) и октановым числом 43. При степени сжатия $\varepsilon = 5$ предпламенная реакция проявлялась и в значительном повышении температуры выхлопа — на 60° , и в появлении в выхлопе продуктов неполного окисления — перекисей, в том числе алкилгидроперекисей ($1,2 \cdot 10^{-4}$ моля); альдегидов, в том числе формальдегида ($8 \cdot 10^{-2}$) и высших альдегидов ($5,6 \cdot 10^{-2}$); кислот и спиртов.

Вычисленная по повышению температуры на выходе теплота предпламенной реакции составляет около 30 ккал на 1 кг бензина, т. е. около 2,6% от его теплоты сгорания. Отметим, что эта величина составляет лишь часть полной теплоты, выделившейся в предпламенной реакции, поскольку, вводя поправку на теплопотери, в то же время совершенно не учитывали работы, совершенной газом за счет теплоты реакции (см. ниже).

В кратком сообщении Бюро Стандартов США* описаны результаты опытов, проведенных в аппарате одиночного сжатия со смесью гексана с воздухом. Измерялось

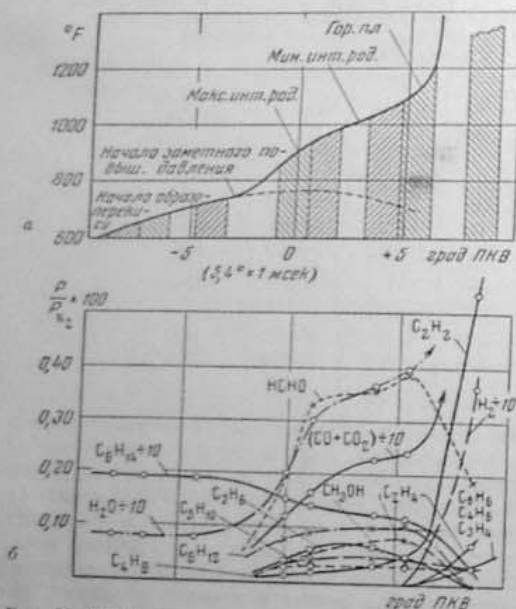


Рис. 97. Изменение «средней температуры» газа (а) и концентраций продуктов окисления (б) при сжатии воздушной смеси н. гексана. $5,4^\circ \text{ ПНВ} = 1 \text{ мсек}$

H_2O , а также непредельных углеводородов от гексана до этилена. Непосредственно перед возникновением горячего пламени отмечается резкое возрастание концентрации CO , а также C_2H_2 и H_2 . Так же как регистрируемая у ВМТ максимальная интенсивность свечения связана с холоднотопламенной стадией, резкое возрастание концентрации CO и вторичное усиление свечения при угле поворота $+5^\circ$ должно быть отнесено к стадии голубого пламени.

По мнению авторов, образование C_2H_2 , наблюдаемое в процессе многостадийного воспламенения даже в очень бедных смесях, представляет возможный источник выделения свободного углерода, и, в частности, образования дыма при «стук» в двигателях. Не рассматривая здесь вопрос о механизме дымления (см. § 30), отметим лишь, что само образование непредельных углеводородов, в последовательном порядке от гексана до этилена и ацетилена, следует представлять как результат распада углеводородных радикалов до их окисления. С этим распадом так же как с рас-

падом алкоксильных радикалов RO , связано развитие высокотемпературного окисления в многостадийном процессе. В ходе предпламенного процесса в химическое превращение вовлекается около одной трети исходного гексана. При этом «средняя температура» газа повышается приблизительно на 230° . По мнению авторов, роль холоднотопламенного процесса и сводится к дополнительному подогреву углеводородовоздушной смеси до некоторого критического и одинакового для различных углеводородов значения — около 600° , необходимого

для воспламенения. В § 7 (стр. 78 и сл.) был приведен ряд соображений, показывающих необоснованность этого утверждения. Мы вернемся к обсуждению этого вопроса после рассмотрения методов оценки термического эффекта предпламенных реакций в условиях адиабатического сжатия.

Приравняв в качестве меры этого эффекта повышение температуры на выходе — ΔT_e , Шмидт и Мюльнер [47] подробно исследовали, как влияют на эту величину разнообразные факторы — свойства топлива, состав смеси, степень сжатия и пр. Однако при этом они не учитывали, что ΔT_e зависит не только от самого термического эффекта реакции, но и от распределения тепловыделения по ходу расширения, именно, и то, что ΔT_e тем меньше, чем раньше по ходу расширения выделяется данная порция тепла, т. е. чем больше для нее эффективная степень расширения. Поэтому, например при повышении степени сжатия, должно иметь место, с одной стороны, усиление предпламенного процесса и тепловыделения, что повышает ΔT_e , а с другой — увеличение степени расширения, что понижает ΔT_e . В результате, как это видно на рис. 98, при пересечении серии кривых в координатах $\Delta T_e - \beta (1/\alpha)$ при каком-либо постоянном составе, например при $\alpha = 1$, величина ΔT_e переходит через максимум — в интервале $\varepsilon = 6,25 - 6,5$.

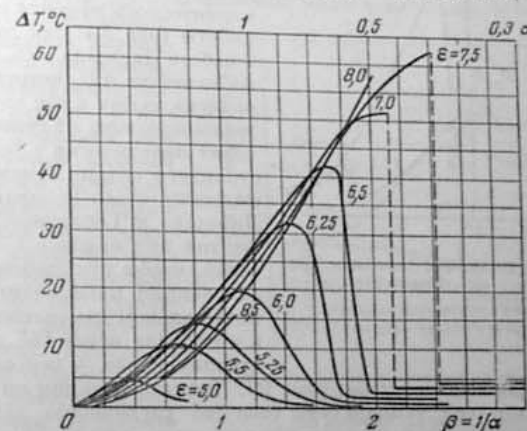


Рис. 98. Изменение повышения температуры выхода с изменением состава смеси и степени сжатия; 1800 об/мин, $T_a = 140^\circ$ (по Шмидту и Мюльнеру [47]).

Так как полное тепловыделение от реакции равно

$$dQ = dA + dU,$$

(9.3)

* New data on automotive combustion. Natl. Bureau of Standards, Technic. News Bull. 37, № 8, 113—115 (1953).

то оценка изменения термического эффекта по величине dU может быть оправдана только при условии:

$$dU/dQ = 1 - dA/dQ = \text{const}, \quad (9.4)$$

что эквивалентно сформулированному выше условию фиксированной фазы тепловыделения и вытекающему отсюда постоянству отношению dA/dQ . Выполнение этого же условия необходимо и при оценке термического эффекта по величине работы газа dA , как это делается в работе Пастелла [40]. Оценка dQ по величине dU может быть оправдана также в том случае, когда тепловыделение от реакции происходит практически в условиях постоянного объема. Именно для выполнения этого условия в работе Ливедаля и Говарда [33] степень сжатия подбиралась с таким расчетом, чтобы повышение давления от реакции происходило бы при минимальном изменении объема — в интервале менее 15° до ВМТ, а воспламенение — непосредственно

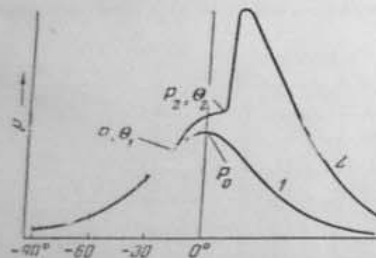


Рис. 99. Схема регистрации давления при воспламенении от сжатия (2); 1 — линии сжатия в отсутствие реакции; (по Ливедалю и Говарду [33]).

вблизи ВМТ, как на диаграмме рис. 99. Теплота реакции определяется по повышению средней температуры газа, по увеличению давления по сравнению с давлением в нереагирующем топливе и принятому значению c_v для данной смеси.

Отмеченные элементы условности отпадают при определении полного термического эффекта предпламенной реакции по уравнению (9.3), как это сделано в работах Уолкотта и Рифкина [44, 55]. Подставляя в (9.3)

$$dU = c_v dT = c_v \frac{pdr + rdp - TRdn}{nR} \quad (9.5)$$

и

$$dA = pdr, \quad (9.6)$$

можно по индикаторным диаграммам определить — из цикла с нереагирующим топливом ndQ — теплоту, отданную стенкам, и из цикла с реагирующим топливом $n'dQ'$ — теплоту предпламенной реакции без учета теплотер. Тогда теплота, выделенная в предпламенной реакции:

$$\Delta H_p = n' dQ' - ndQ. \quad (9.7)$$

На рис. 100 приведены примерные кривые изменения ndQ и $n'dQ'$ по циклу и схема определения ΔH_p . Так же как в работе [113], стр. 100, здесь произошло воспламенение заряда искрой в 30° после ВМТ, когда прекращается тепловыделение от реакции.

При оценке термического эффекта предпламенной реакции по уравнению (9.7) и в условиях постоянного объема по [33] холоднопламенный процесс рассматривается как гомогенная реакция, одновременно охватывающая весь объем заряда, так что относительная скорость тепловыделения — теплота, выделяющаяся в холодном пламени, отнесенная к теплоте сгорания — ΔH_c и к длительности холоднопламенного процесса t , $(Q) - \Delta H_c \cdot t$, представляется как «... средняя скорость реакций, протекающих в первой стадии». Именно на этом основании определяются

и повышение средней температуры газа и его теплоемкость в уравнении (9.5), а в работе Ливедаля [31] и температура газа, при которой происходит воспламенение после холоднопламенного процесса, вычисляемая по величине p_2 на диаграмме рис. 99 из уравнения состояния, отнесенного ко всему объему камеры сжатия.

Необходимо, однако, заметить, что определение температуры газа по давлению возможно только в условиях реакции, развивающейся одновременно по всему объему, и неприменимо к условиям освобождения лодного и голубого пламени в многостадийном воспламенении. Даже после охвата холодным пламенем всего объема заряда, в нем создаются градиенты температур с более высокой температурой в части заряда, сгорающей в первую очередь (см. § 16). Особенно велико различие между средней температурой, вычисленной по давлению — T_p , и фактической температурой продуктов холодного и голубого пламени, когда в них возникает воспламенение до охвата этими пламенями всего

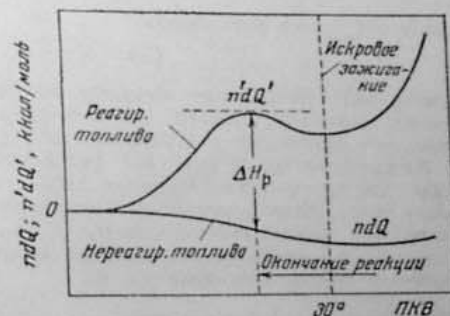


Рис. 100. Схема определения начала и конца тепловыделения от реакции (по Рифкину, Уолкотту, Ветнеру [44]).

заряда. По этой же причине являются совершенно не обоснованными выводы в заметке Бюро Стандартов США (стр. 136) «... об отсутствии заметных различий температур возникновения горячих пламени для различных горючих», вычисленных как средние температуры T_p . Эти общие для всех углеводородов значения T_p изменяются от 560 до 600° при изменении состава смеси в пределах $\alpha = 0,6 - 2,0$.

Как отмечалось в § 7 (стр. 77), регистрируемая в процессе распространения холодного пламени скорость повышения давления не может служить для непосредственной оценки скорости химической реакции. В этом отношении поучителен пример работы Рейцера и Лемба [43], в которой по скорости повышения давления при холоднопламенном окислении циклопентана и 2,2,4-триметилпентана, при сжатии в цилиндре двигателя, вычисляют величины A и φ в формуле для ценного самоускорения реакции (2.13) и получают лишние смысла количественные соотношения, например для изоктана:

$$A = 5,39 \cdot 10^{-33} p^{21,7} e^{20000/T};$$

$$\varphi = 1,99 \cdot 10^2 p^{-1,18} e^{-2910/T}.$$

Аналогичным способом по измеренным значениям dp/dt определяется в работе Беккера [10] порядок реакции по отдельным компонентам при воспламенении от сжатия бензозовоздушных смесей.

Исходя из приведенных соображений, которые вытекают из природы многостадийного воспламенения, наблюдаемые зависимости термического эффекта холодного пламени от различных факторов следует рассматривать лишь как сравнительные качественные характеристики, а не количественные соотношения.

Согласно приведенному в работе [33] графику, термический эффект холодного пламени для некоторых топлив, главным образом алканов, повышается с возрастанием давления сжатия, необходимого для воспламенения, согласно линейному уравнению

$$Q_{xp} = a - b \cdot p_c. \quad (9.8)$$

Подстановка сюда зависимости:

$$p_c \sim T_c^{\frac{n}{n-1}} \quad (9.9)$$

при $n = 1,3$ дает зависимость:

$$Q_{xp} = a - b' T_c^{4,3} \quad (9.10)$$

Однако ряд топлив резко выпадает из приведенной зависимости, например, гексанол, 1-гексен, циклогексен; для последнего Q_{xp} в 3 раза ниже, чем это следует из уравнения (9.8).

Из приведенных на рис. 101 результатов Рифкина и других [44] видно, что для различных топлив ΔH_{xp} уменьшается с ростом октанового числа, однако однозначной величины связи ΔH_{xp} и ОЧ нет так же, как ее нет между величинами Q_{xp} и (p_c, T_c) . Данному октановому числу могут соответствовать резко различные значения ΔH_{xp} для топлив различной химической природы.

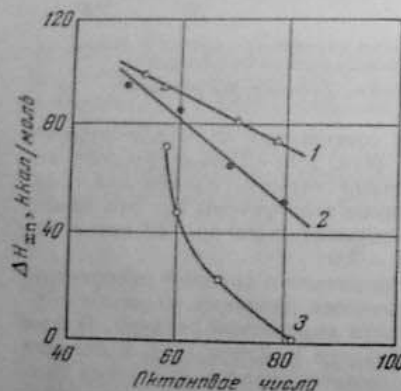


Рис. 101. Изменение теплоты предпламенной реакции в зависимости от октанового числа:

1 — 40% изопентана + 60% н. гептана + ТЭС; 2 — смеси изопентана с н. гептаном; 3 — смеси диизобутилена с н. гептаном (по Рифкину, Уолкотту, Ветнеру [44]).

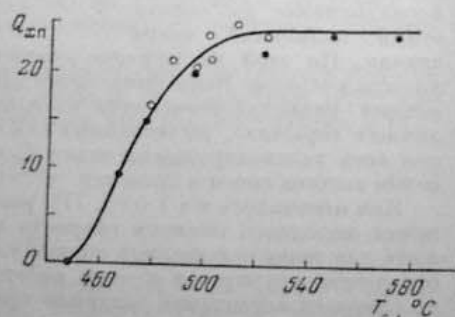


Рис. 102. Влияние температуры сжатия на термический эффект предпламенной реакции:

● — изменение температуры всасывания при $\varepsilon = 7$; ○ — изменение степени сжатия (по Пастеллу [40]).

Из приведенных выше данных следует, что для непредельных углеводородов термический эффект холодного пламени всегда значительно меньше, чем для алканов с одинаковой характеристикой по воспламенению. Это соответствует приведенным в § 7 (стр. 89) данным о резко сниженном для непредельных углеводородов коэффициенте ускорения накопления перекисей в холоднотламенном процессе. Приведенные в работе Пастелла [40] данные по изменению Q_{xp} , вычисленные по величине dA с повышением температуры на всасывании, показывают возрастание Q_{xp} в интервале 105—120° и неизменяемость этой величины

при повышении T_a до 170°. Сопоставляя эти результаты с изменением Q_{xp} при повышении степени сжатия с 6 до 7, автор приходит к заключению, что «...повышение температуры конца сжатия посредством повышения степени сжатия дает меньшее увеличение термического эффекта, чем от повышения температуры на всасывании, что, возможно, указывает на торможение реакций повышением давления». Однако это заключение решительно не соответствует фактическим данным самих опытов: как видно из рис. 102, на котором значения Q_{xp} , определенные при изменении T_a и ε , сопоставлены в общей шкале $T_c = T_a \varepsilon^{0,33}$, не обнаруживается каких-либо различий, выходящих за пределы разброса измерений;

само повышение давления на всасывании и, соответственно, p_c при неизменной степени сжатия, как видно на рис. 103, дает возрастание не только наблюдаемой величины термического эффекта, но и приведенного к постоянной плотности значения $Q_{xp} = Q_{xp} p_0 / P$, в соответствии с влиянием давления на интенсивность холодного пламени.

Следовало бы поэтому ожидать более быстрого возрастания Q_{xp} с повышением T_c при повышении степени сжатия (при $T_a = \text{const}$), чем при повышении T_a (при $\varepsilon = \text{const}$). Это могло бы быть обнаружено, если бы изменение T_a было проведено при наименьшей из двух крайних степеней сжатия, $\varepsilon = 6$.

Влияние тетрагидевина на воспламенение от сжатия

При исследовании влияния ТЭС на воспламенение воздушных смесей н. гептана от сжатия Иост и Регенер [27] отметили, что «...к удивлению, вообще нельзя однозначно установить тормозящее действие ТЭС...», поскольку длительность суммарной задержки при добавке ТЭС либо не изменялась, как при $T_c = 422^\circ$ (26 и 25 мсек.) либо даже сокращалась, изменялась, как при $T_c = 439^\circ$ (21 и 13,5 мсек.). На основании опытов в статической бомбе [9а] такое действие ТЭС получило естественное объяснение в том, что удлинение τ_2 , как основной эффект ТЭС, компенсируется, иногда с избытком, сокращением τ_1 . В настоящее время это объяснение многократно подтверждено опытами не только в статических условиях, но и при воспламенении от сжатия. Так, Иост на основании полученных Регенером данных о длительности отдельных стадий при воспламенении н. гептана (рис. 85), приходит к заключению, что «...ТЭС не оказывает заметного влияния на первую стадию индукционного периода... в то время как второй период индукции удлиняется при этом в 6 и более раз [25].

На основании опытов в аппарате быстрого сжатия [34], также отмечается, что «...ТЭС может увеличивать или уменьшать или не оказывать

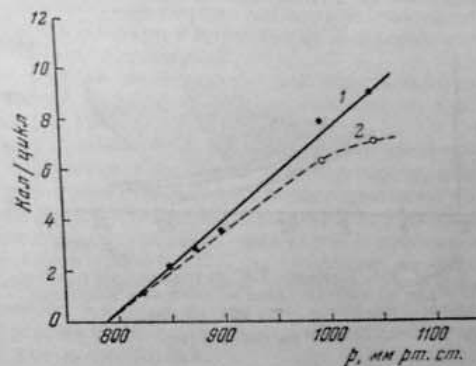


Рис. 103. Влияние давления на всасывание на термический эффект предпламенной реакции: $\varepsilon = 6$, 1800 об/мин, $T_a = 150^\circ$, $\alpha = 1$, ОЧ = 60 (по Пастеллу [40]).

влияния на первую стадию воспламенения и. гептана, но он всегда удлиняет вторую стадию. В итоге этих двух эффектов суммарная задержка может при добавке ТЭС либо возрастать, либо уменьшаться» [34, стр. 2802].

Чтобы понять, как при таком влиянии ТЭС на две стадии может быть получено постоянное значение суммарной задержки $\tau = \tau_1 + \tau_2$ или даже ее сокращение, необходимо учитывать, что в этих условиях воспламенения от сжатия для и. гептана обычно $\tau_2 \ll \tau_1$, например $\tau_1 = 10$ —

20 мсек, $\tau_2 = 0,2$ мсек. При таком их соотношении даже увеличение τ_2 в несколько раз может быть компенсировано или перекрыто относительно небольшим сокращением τ_1 .

Так же как в статических условиях, ТЭС мало изменяет границы холодного пламени, но сильно сдвигает к большим давлениям границы воспламенения, как это видно на рис. 104.

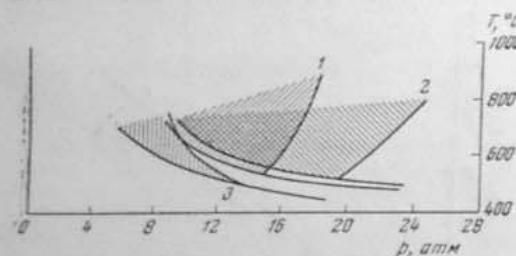


Рис. 104. Влияние ТЭС на границы воспламенения от сжатия смеси и. гептана с воздухом; 1 — 1800 об/мин; 2 — 1800 об/мин. (по Пастелу [30]).

«...ТЭС приводит к расширению диапазона физических условий, в которых может существовать холодное пламя так, что для перехода холодного пламени в воспламенение требуется значительно более жесткий режим двигателя» [40 стр. 580].

На основании аналогичных наблюдений Мильбай заключает, что «...основные химические реакции, через которые осуществляется подавление ТЭС воспламенения и «стук», происходит в течение холодного пламенного процесса» [36, стр. 967].

Как отмечалось в § 8, основным эффектом ТЭС при подавлении многостадийного воспламенения, является снижение интенсивности холодного пламени. Это подтверждается снижением термического эффекта предпламенных реакций в условиях политропического сжатия при добавке ТЭС. Существенно, однако, что снижение повышения давления от реакции, вызванное ТЭС, при данном увеличении октанового числа оказывается значительно меньшим, чем при разбавлении топлива, например изоктаном. Так, по данным опытов Корнелиуса и Каплана [13], при повышении ОЧ с 80 до 90,5, Δp снижается при добавке ТЭС с 1,15 до 1,0 кг/см², а при соответствующем увеличении содержания изоктана — до 0,4 кг/см². Аналогичные наблюдения приводятся и в работе Рифкина и др. [44] (стр. 477).

Различие в механизме торможения низкотемпературного воспламенения изменением свойств самого углеводорода и добавкой к нему ТЭС проявляется и в том, как в этих двух случаях изменяется выход продуктов неполного окисления. В работе Пауке и др. [39] определение концентраций таких продуктов в выхлопе при постепенном повышении степени сжатия и соответствующей максимальной температуры показало следующее.

1. Переход от и. гептана к изоктану сопровождается снижением приблизительно в 10 раз максимальных выходов всех продуктов неполного окисления, несмотря на более высокие температуры при окислении изоктана. Этот результат, очевидно, соответствует значительному снижению величины Δp от реакции, наблюдаемому при переходе от и. гептана к его смесям с изоктаном [32], [44].

2. Единственным резко выраженным эффектом от добавки ТЭС к

и. гептану является исчезновение в продуктах окисления H_2O_2 , при уменьшенном уменьшении выхода формальдегида (приблизительно на 38%), на 10% выхода непредельных углеводородов и при увеличении результат соответствует незначительному уменьшению величины Δp при добавке ТЭС к и. гептану.

3. Добавка ТЭС к изоктану приводит к резкому подавлению всего окислительного процесса, уменьшает выход высших альдегидов (примерно в 5 раз), непредельных (примерно в 2,5 раза) и практически полностью подавляет образование формальдегида и перекисей.

4. ТЭС повышает степень сжатия, необходимую для воспламенения и. гептана, одновременно повышая T_c с 385 до 440°, но снижает эту температуру для изоктана с 520 до 497°.

Эффект ТЭС, указанный в п. 2, может быть понят на основе представлений, согласно которым в механизме подавления низкотемпературного воспламенения антидетонатором существенную роль играет промотирование высокотемпературного окисления, благодаря создаваемой при распаде антидетонатора высокой концентрации свободных радикалов. Значительно трудней объяснить противоречивые эффекты ТЭС на окисление изоктана — с одной стороны, резкое снижение выходов типичных продуктов высокотемпературного окисления, а с другой стороны, снижение температуры воспламенения. Мы ограничимся здесь лишь констатацией этого противоречия, как предмета для исследования.

Влияние состава смеси на многостадийное воспламенение углеводородов

Механизм влияния химического состава на воспламенение углеводорода воздушных смесей, несмотря на очевидное техническое его значение, относится к числу наименее изученных вопросов прикладной химической кинетики. Определенный ответ на этот вопрос дается только для явления

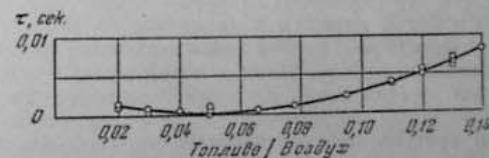


Рис. 105. Зависимость задержки воспламенения от состава смесей и. гептана с воздухом; $\epsilon = 12,3$; $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 65^\circ$

(по Тейлору, Э. Тейлору, Лайвенгууду, Ресселу, Лири [52]).

теплового взрыва в чистом виде, для которого предельные параметры непосредственно зависят от скорости тепловыделения и, следовательно, от изменения с составом смеси скорости и теплоты реакции.

При изучении изменения задержки самовоспламенения по составу смеси необходимо учитывать соответствующее изменение показателя адиабатического сжатия $\gamma = c_p/c_v$. Так, приведенное в работе Тейлора и др. [52] изменение τ с составом смеси при неизменных условиях (рис. 105) отнюдь не означает сокращения задержки самовоспламенения (рис. 105) отнюдь не означает сокращения задержки самовоспламенения с обеднением смеси, поскольку при изменении отношения воздух/топливо от 0,14 ($\alpha = 0,47$) до 0,05 ($\alpha = 1,32$) T_c повышается с 452 до 540°, а p_c — с 26,3 до 29,5 атм.

Однако, как показали дальнейшие исследования, этот вывод оправдывается только в отдельных частных случаях.

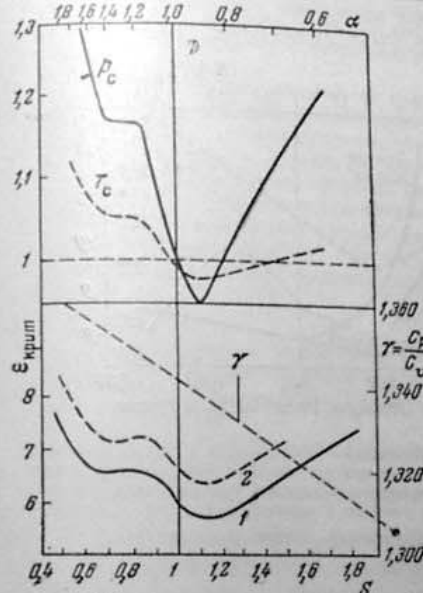
$$\tau_2 \sim (c/c_{\text{crex}})^{-0.6}, \quad (9.11)$$

В противоположность этим данным, приведенные в недавней заметке Поста и др. [26] результаты измерений для тех же гептановоздушных смесей показывают с обогащением смеси непрерывное уменьшение τ_1 , возрастание τ_2 , так что суммарная задержка τ , как видно на рис. 10б, переходит через пологий минимум в диапазоне $\alpha = 0.9-1.2$.

С изменением степени сжатия может изменяться и относительная роль в холоднотламенном процессе двух механизмов возникновения холодного пламени, которым соответствуют различные оптимальные составы смеси: более бедный — для процесса, идущего через ацильные гидроперекиси, (см. § 7, стр. 88). Однако, исходя из зависимости стационарной концентрации гидроперекисей обоих типов от состава смеси, а также из экспери-

* Во всяком случае, до $\alpha = 1$.

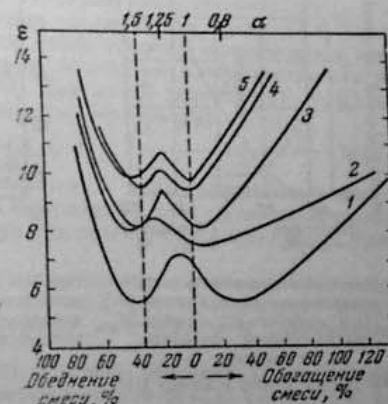
В работе Ливедаль и Говарда [33] было обнаружено своеобразное изменение критической степени сжатия для воспламенения гекса- и окта-метилциклопентанов с изменением молекулярных масс. Наряду с режимом минимума



1 — $T_2 = 105^\circ$; 2 — $T_2 = 67^\circ$. По данным (33).

у $\alpha = 0,9$ они обнаружили заметный перегиб кривой в пределах $\alpha = 1,25 - 1,5$ (рис. 107). Аналогичная зависимость $\bar{\epsilon}_{\text{крит}}$ от α наблюдалась и для некоторых других топлив в опытах Кинга и сотрудников [29, 30], проводившихся на испытательной топливной установке при пониженных числах оборотов и температурах всасывания. Как видно на рис. 108, в этих условиях наблюдаются два минимума для $\bar{\epsilon}_{\text{крит}}$ — при $\alpha = 0,9$ и $1,5$. Расчет изменения T_c и p_c применительно к кривым рис. 107 с учетом изменения отношения c_p/c_v показывает, что в интервале $\alpha = 1,2 - 1,4$ действительно происходит замедление возрастания пределов воспламенения, которое должно быть еще более резко выражено в условных опытах, результаты которых приведены на рис. 108. Поскольку с разбавлением смеси воздухом уменьшается теплотворность смеси, это означает, что в определенном диапазоне состава — начиная с $\alpha = 1,25$, объединение приводит к значительному облегчению воспламенения углеводородных и родственных топлив. Минимум для T_c и p_c у $\alpha = 0,9$, естественно, объясняется максимальной величиной теплового эффекта. Что касается второго минимума, который получается, несмотря на охлаждение и термического фактора и интенсивности холодного пламени, то он может быть вызван лишь возрастанием с избытком воздуха ин-

143



1 — диэтиловый эфир; 2 — ацетальдегид;
3 — н. гексан; 4 — гексан; 5 — пентан. 400 об/мин.
 $T_a = 16^\circ$ (по Кингу с погр. 29, 30).

Как в опытах, результаты которых приведены на рис. 4, так и в опытах других авторов, с обеднением смеси отмечается снижение предела возникновения холодного пламени, критической степени сжатия и фактических

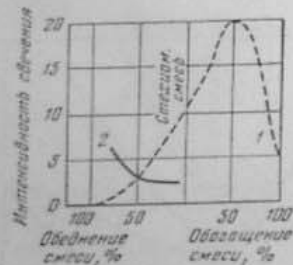


Рис. 109. Зависимость интенсивности свечения холодного (1) и голубого (2) пламени от состава смесей изопентана с воздухом

(по Даунсу, Стриту и Уилеру [18])

значений T_c и p_c . Такое же снижение предела холодного пламени для н. гептана наблюдается и при увеличении отношения $\frac{N_2}{O_2}$ при неизменном стехиометрическом соотношении (O_2 : топливо) [14]. Как видно на рис. 110, здесь также происходит понижение не только $\varepsilon_{\text{взр}}$, но и значений T_c и p_c , вычисленных с учетом изменения $\frac{c_p}{c_v}$, т. е. эффект, внешне аналогичный снижению пределов взрывного распада перекисей при разбавлении азотом в опытах Неймана (§ 3). Поскольку, однако, в условиях высоких давлений уже нельзя сводить действие разбавителя к затруднению диффузии активных центров к стенкам, объяснение эффекта следует искать в каком-то взаимодействии инертного разбавителя с продуктами окисления в объеме.

§ 10. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ СЖАТИЯ

Воспламенение от горячей поверхности

Переход в область высокотемпературного воспламенения соответствующим повышением степени сжатия на практике затрудняется из-за того, что с повышением давления повышается и верхняя температурная граница многостадийного воспламенения. Поясним это примером. Как видно на рис. 95, положение низкотемпературного мыса ($p_{\text{мин}}$) для изоктана при $\tau < 1/600$ сек соответствует $p_c = 42$ атм и $T_c = 600^\circ$. При $p_a = 1$ атм для получения такого значения p_c необходима степень

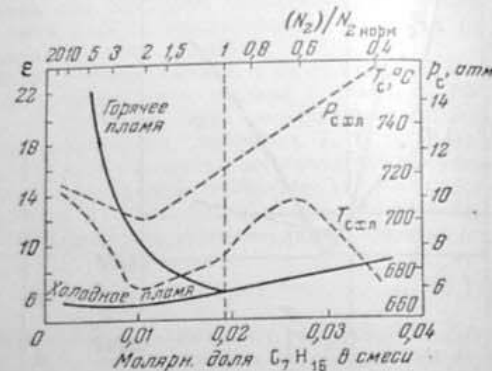


Рис. 110. Изменение критической степени сжатия, давления и температуры сжатия для возникновения холодного и горячего плазмен при разложении азотом смеси н. гентана с кислородом; $\alpha = 1$, $p_0 = 1 \text{ атм}$ (по Корнблассу, Дуггсу, Пастеллу [14]).

[7] на основе общей стационарной теории теплового взрыва (§ 1), примененной к условиям плоскопараллельного сосуда, в котором одна из стенок нагрета, а другая холодная. Температурный интервал: $T_1 - T = RT_1^2/E_{\text{эф}}$, в котором скорость реакции понижается в n раз, при большом значении $E_{\text{эф}}$ будет соответствовать очень тонкому пограничному слою газа, непосредственно прилегающему к горячей поверхности, как это схематически показано на рис. 41. При малой величине $(T_1 - T)$ для этого слоя можно принять постоянную температуру, т. е.

$$(dT/dx)_0 = 0. \quad (10.1)$$

«...На пределе зажигания обращается в нуль количество тепла, отдаваемое накаленной поверхностью зажигаемому газу путем теплопроводности, так как градиент температуры (в реагирующем слое) равен нулю» [7, стр. 1533].

Как отметил Семенов [7а], этот вывод совпадает с качественным определением условия воспламенения по Вант-Гоффу, как сведения к нулю разности между температурами горячей поверхности и реагирующего газа.

В стационарном случае поток тепла от зоны реакции к холодной стенке равен количеству тепла, генерируемому реакцией $Q(T)$, кал/см³·сек, т. е.

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + Q(T) = 0, \quad (10.2)$$

Интегрирование уравнения (10.2) в граничных условиях $T = T_1$ при $x = 0$ и (10.1), а также в предположении, что скорость реакции спадает до нуля в очень малом интервале температур*, дает:

$$dT/d\epsilon = \sqrt{\frac{2Q(T_D)RT_1^2}{kE}}. \quad (10.3)$$

По условию, соответствующий этому градиенту температур тепловой поток должен быть равен потоку, который отвечает градиенту температуры между горячей и холодной стенками сосуда:

$$dT/dx = \sqrt{2Q(T_1)RT_1^2/\lambda E} = \frac{T_1 - T_0}{d}, \quad (10.4)$$

где d — расстояние между стенками. Это условие поджигания, как показал Семенов, может быть распространено и на поджигание от горячего шара с радиусом r , значительно превышающим ширину зоны реакции, с заменой в уравнении (10.4) d на r . Ширина зоны может быть также приближенно определена интегрированием (10.2), как расстояние от горячей поверхности, на котором скорость реакции уменьшается вдвое

$$\delta = \sqrt{2RT_1^2/k/EQ(T_1)}. \quad (10.5)$$

* Это лежит в основе использованного Франк-Каменецким приема [95, стр. 206 и 235] замены: $\exp(-E/RT) = \exp(-E/RT_1) \cdot \exp[-E(T_1 - T)/RT_1^2]$ — первым членом разложения в ряд.

Примерные расчеты Зельдовича [17] для реакции с $E_{эф} = \Delta H = 80 \text{ ккал}$ дали для $T_1 = 1500^\circ\text{K}$, $\delta \approx 0,04 \text{ мм}$. Высокое значение $E_{эф}$ представляет специфическую особенность высокотемпературного воспламенения углеводородных топлив. Как показывают многочисленные наблюдения в цилиндре двигателя, воспламенение от горячей поверхности (так называемой «горячей точки») всегда осуществляется в очень узкой зоне, аналогично

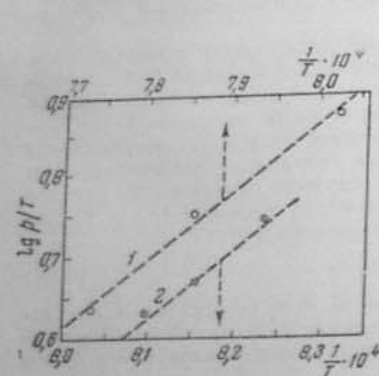


Рис. 111. Зависимость температуры воспламенения от «горячей точки» от давления сжатия:

1 — $p_0 = 750 \text{ мм рт. ст.}$; 2 — переменн.; $z = 4,6$; $p_0 = \text{переменн.}$ (по данным Серрюиса [50]).

воспламенению от такого «точечного» источника поджигания, как искра (см. § 24). Условие (10.4) дает либо зависимость температуры воспламенения от линейных размеров, определяющих тепловой поток, например повышение T_1 с уменьшением радиуса шарика r , либо при данной величине d или r , зависимость температуры воспламенения от давления, точной плотности, определяющей скорость тепловыделения $Q(T) \sim (p/T)^n$. Таким образом, уравнение (10.4) оказывается эквивалентным общему соотношению для теплового взрыва (4.19) [7а, стр. 288]. Используя экспериментальные данные по воспламенению от горячей точки в цилиндре двигателя, можно поэтому при помощи уравнения (4.19) определить соответствующее значение $E_{эф}$.

В опытах Серрюиса [50] в двигателе, работающем на режиме прокрутки, определяли температуру введенного в цилиндр металлического стержня с электрическим подогревом, регулируемым так, чтобы воспламенение возникало вблизи ВМТ. Зависимость температуры воспламенения $T_{гт}$ от давления сжатия p_c может быть прослежена либо при изменении давления на всасывании при неизменной степени сжатия, либо изменением z при постоянном p_0 . Сопоставление полученных в таких двух сериях опытов значений $p_c - T_{гт}$ в координатах $\lg(p/T) - 1/T$ дает, как это видно на рис. 111, прямые линии с одинаковым наклоном, отвечающим $A = 8500$, что при $n = 2$ дает

$$E_{эф} = \frac{AR_0}{\lg e} = 78000 \text{ кал.}$$

Такая обработка экспериментальных данных, произведенная в работе [8], подтвердила высокотемпературную природу воспламенения от горячей точки при высоких давлениях. Ввиду свойственной высокотемпера-

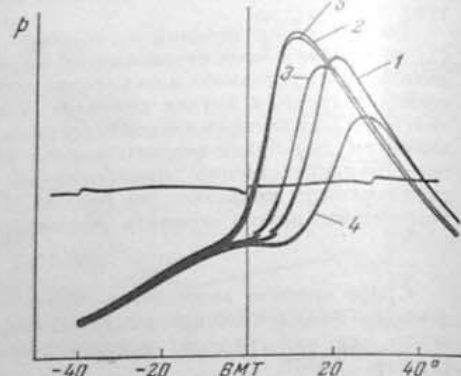


Рис. 112. Регистрации давления в пяти последовательных циклах воспламенением диэтилобутилена от «горячей точки» $z = 1$;

$z = 7, 6$, $T_{гт} = 847-852^\circ$

(по Войнову [4]).

турному воспламенению сильной зависимости периода индукции от давления поджигание при минимальной температуре горячей точки должно происходить при наивысшем давлении цикла — вблизи ВМТ, что также подтверждается приведенной на рис. 112 серией осциллограмм последовательных циклов, полученных Войновым [4].

При сжатии смеси, вместе с повышением температуры и давления газа, может происходить и существенное изменение кинетических свойств в результате низкотемпературного окисления. Влияние предварительного окисления на воспламенение от горячей точки следует рассматривать по аналогии с воздействием холодного пламени на последующие высокотемпературные стадии процесса воспламенения в объеме. В опытах Серрюиса этот эффект проявлялся в снижении требуемой для воспламенения температуры горячей точки с усилением предпламенного процесса, вследствие повышения октанового числа при неизменной степени сжатия, как это видно в табл. 8а.

Таблица 8а

Влияние октанового числа на температуру «горячей точки» (по Серрюису [50])

Топливо	Октановое число	Температура «горячей точки», $^\circ\text{C}$
Бензин Б-59 + этилнитрат	21	948
Б-59	59	976
Б-59 + ТЭС	75	1057

В опытах Мильбая и др. [37] этот эффект проявлялся в уменьшении частоты преждевременных самовоспых в работающем двигателе при повышении антидетонационной стойкости топлива, например с 22 до 1—2 самовоспых при переходе с 88-октановой эталонной смеси к той же смеси с добавкой ТЭС, или к изоктану. Этот эффект, естественно, отсутствует при достаточно низких степенях сжатия или применении особо стойких топлив. В частности, об отсутствии такого эффекта в опытах Серрюиса, использованных для определения $E_{эф}$, говорит сам факт точного совпадения $E_{эф}$ из опытов при неизменной z (переменном p) и при повышении z .

Для исследования влияния предпламенного окисления на воспламенение от горячей точки Войнов [5] измерял минимальные температуры поджигания от нихромовой пластинки с электроподогревом в цилиндре аппарата одиночного цикла (см. § 22), при изменении в широких пределах T_c при постоянном p_c . Приведенные на рис. 113 результаты показывают, что температура поджигания снижается при возрастании T_c по-разному, в зависимости от того, идут или не идут в заряде предпламенные реакции. При их отсутствии, что контролируется по диаграмме давления, снижение T_1 идет почти линейно в довольно широком диапазоне увеличения T_c . При возникновении в ходе сжатия холоднопламенной реакции наблюдается прогрессирующее снижение температуры поджигания с повышением T_c . Влияние T_c на поджигание может быть выражено при помощи уравнения (10.4), через изменение $E_{эф}$. Для применения этого соотношения в условиях турбулентной теплопередачи, выравнивающей температуру по диаметру цилиндра, расстояние d было заменено толщиной приведенной пленки $\delta_{пл}$ из равенства:

$$\lambda(T_1 - T_c)/\delta_{пл} = z(T_1 - T_c). \quad (10.6)$$

Учитывая, кроме того, эмпирическую зависимость коэффициента теплопередачи:

$$\alpha = c \lambda \nu^{-0.5}, \quad (10.7)$$

где ν — кинематическая вязкость, заменяют уравнение (10.4) соотношением

$$\frac{T_1}{T_1 - T_c} \sqrt{\frac{\nu p_c^n \exp(-E_{эф}/RT_1)}{\lambda E_{эф}}} = \text{const}, \quad (10.8)$$

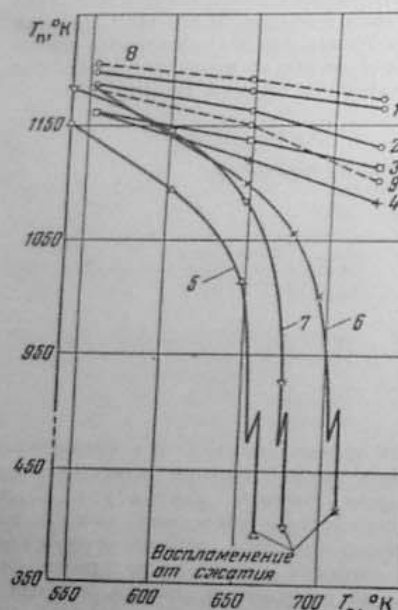


Рис. 113. Зависимость необходимой для воспламенения температуры «горячей точки» от температуры сжатия:

1 — бензол; 2 — изооктан; 3 — триптан; 4 — диизобутилен; 5 — п. гентан; 6 — 50% п. гентана + 50% изооктана; 7 — п. гентан + Fe(CO)₅; 8 — изооктан + Fe(CO)₅; 9 — изооктан + изометилнитрит (по Воинову [6]).

сложения активных центров может осуществляться забросом их из зоны холодных пламен.

Нельзя, однако, исключить полностью и возможность некоторого повышения температуры окружающего горячую поверхность газа за счет тепловыделения в холодном пламени. Уменьшая теплоотвод из зоны реакции, это, согласно тому же соотношению (10.7), должно привести к снижению T_1 , что соответствует точке зрения, развиваемой в работе Воинова [6]. Но так же, как невозможно отделить термический и кинетический эффекты холодного пламени, невозможно и определить, какая часть наблюдаемого снижения T_1 должна быть отнесена за счет каждого из этих эффектов.

из которого по наблюдаемой зависимости $T_1 = f(T_c)$ и с учетом изменения величины λ и ν с температурой определяется $E_{эф}$. Как видно из табл. 9, в отсутствие предпламенного окисления величина $E_{эф}$ составляет 60—80 ккал, что соответствует высокотемпературному типу воспламенения от горячей поверхности.

Если принять, что и при наличии холодного пламени процесса температура газа, непосредственно окружающего реакционную зону, остается неизменной, равной T_c , то прогрессирующему снижению T_1 на кривых 5, 6 и 7 рис. 113 соответствует, согласно уравнению (10.7), резкое снижение $E_{эф}$ — примерно до 10—20 ккал. В этом предположении эффект холодного пламени заключается в создании в зоне высокотемпературной реакции некоторой начальной концентрации активных центров, благодаря чему воспламенение уже не лимитируется стадией зарождения. Данные непосредственного наблюдения в цилиндре двигателя подтверждают, что очаги холодного пламени развиваются на значительном расстоянии от горячей поверхности. В этих условиях проникновение в реакционную зону пограничного

Таблица 9
Значения $E_{эф}$, вычисленные по уравнению (10.7) при неизменном составе смеси ($\alpha = 1$) и давлении сжатия ($p_c = 8,25 \text{ атм}$)

Топливо	Эффективная энергия активации, ккал		Топливо	Эффективная энергия активации, ккал	
	550—650° К	650—725° К		550—650° К	650—725° К
Бензол	77 (1198) 1180	77 (1180) 1164	Триптан	56 (1162) 1137	56 (1137) 1113
Изооктан	60 (1187) 1163	42 (1163) 1130	Диизобутилен	37 (1162) 1121	37 (1121) 1083
Коксовый газ	73 (1159) 1140	73 (1140) 1122	Кумол	36 (1179) 1134	36 (1134) 1098
Авиабензин с ОЧ-70	70 (1165) 1140	60 (1140) 1117	50% изооктана + 50% п. гентана	21 (1183) 1098	19 (1098) 1053

Примечание. В скобках — значения T_1 на границах данного интервала T_c (по Воинову [6]).

*В интервале $T_c = 650—680^\circ \text{К}$.

Кроме свойств топлив, влияющих на высокотемпературное воспламенение косвенно, необходимо учитывать и непосредственную склонность топлив к воспламенению этого типа. Приведем относящиеся сюда наблюдения.

1. Относительная стойкость к воспламенению от горячей точки, оцениваемая по температуре поджигающей поверхности для ряда топлив, минимальна у изопропилбензола (кумола) и метанола и максимальна у изооктана, ксилола и 1,2,4-триметилбензола — соответственно 0 и меньше 0; 100 и больше 100 в условной шкале [17]. Это соотношение характеристик по высокотемпературному воспламенению соответствует и значениям $E_{эф} = 36 \text{ ккал}$ для кумола и 60 ккал для изооктана, по данным табл. 9. Наоборот, антидетонационная стойкость для кумола выше, чем для изооктана.

2. При оценке стойкости к воспламенению от горячей точки статистическим методом [39] она оказалась значительно более низкой у бензола, чем у толуола, ксилола, триметилбензола — топлив с более низкой антидетонационной стойкостью.

3. Добавка ароматических аминов понижает стойкость к высокотемпературному воспламенению, одновременно подавляя низкотемпературное воспламенение [17].

Таким образом, в ряде случаев оказываются диаметрально противоположными характеристики топлив по склонности к высокотемпературному и низкотемпературному воспламенению.

Необходимо также отметить случаи, в которых склонность к высокотемпературному воспламенению не соответствует прочности связи $\text{C}—\text{H}$ в молекуле горючего, например у изопропилбензола с максимальной склонностью к воспламенению и изомерных триметилбензолов с минимальной склонностью к воспламенению прочность связи $\text{C}—\text{H}$ ($Q_{\text{C-H}} = 74—77 \text{ ккал}$) приблизительно одинакова; в то же время у бензола при $Q_{\text{C-H}} = 100 \text{ ккал}$ наблюдается повышенная прочность связи $\text{C}—\text{H}$ ($Q_{\text{C-H}} = 100 \text{ ккал}$) наглядно отражается недостаточность общих представлений о роли химического строения углеводородной молекулы в развитии процесса высокотемпературного воспламенения.

До 40-х годов текущего столетия метан и бензол рассматривали как типичных представителей класса горючих, для которых возможно только высокотемпературное воспламенение. Приведенные в § 8 данные показывают, что в отношении бензола эта точка зрения должна быть пересмотрена и что в сильно обогащенных смесях бензола с воздухом, по-видимому, возможно и низкотемпературное воспламенение. В условиях сжатия двухстадийное воспламенение бензоловоздушных смесей наблюдалось в опытах [33] при $\alpha = 1,3$, $p_c = 46$ атм, $T_c = 630^\circ$ (рис. 114). Как специально

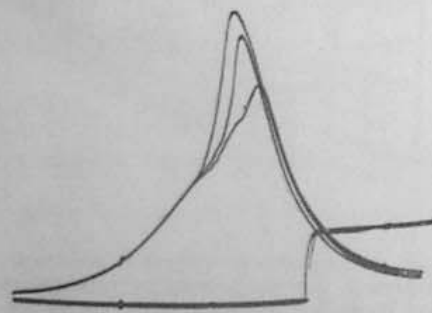


Рис. 114. Регистрация трех последовательных пиков воспламенения смеси бензола с воздухом $\alpha = 1,3$; $p_c = 45,8$ атм (по Ливедалу и Говарду [33]).

Отмечается авторами, «... энергия, выделяемая в первой стадии процесса воспламенения бензола, исключительна велика, а скорость реакции, по-видимому, так же высока, как во второй стадии». Здесь, как отмечалось в § 9, скоростью реакции названа скорость выделения энергии в процессе распространения пламени. Таким образом, воспламенению бедных бензоловоздушных смесей предшествует пламя с большой скоростью распространения и с выделением значительной доли химической энтальпии, что дает основание рассматривать его как стадию голубого пламени в двухстадийном высокотемпературном воспламенении.

и др. [18], в которых при воспламенении бедных бензоловоздушных смесей до $\alpha = 1,5$ регистрировались яркие голубые пламена (рис. 115). Как следует из рис. 115, в этом отношении имеется сходство воспламенения бензола и метана. Эджерсон и др. [21] наблюдали при сжатии бедной метанооздушной смеси с $\alpha = 1,4$ при $\varepsilon = 16,8$ голубые всплески и замедленное повышение давления от реакции, а при $\varepsilon = 20,2$ — двухстадийное воспламенение. По опытам в статической бомбе [12] было установлено, что при соответствующих давлениях и температурах сохраняется высокотемпературный механизм воспламенения метана. Это вытекает из следующих фактов:

- а) в диапазоне $\alpha = 0,4-2,0$ и давлений до 45 атм границы воспламенения не обнаруживают изломов ($p_{мин}$), характерных для низкотемпературного воспламенения;
- б) в продуктах выхлопа, а также в пробах, взятых в периоде индукции, содержатся значительные количества формальдегида, добавка которого к свежей смеси резко облегчает воспламенение;
- в) при снижении вдоль пограничной кривой температуры с 430 до 420° период индукции удлиняется с 30 до 90 сек, несмотря на одновременное повышение давления с 17 до 45 атм, что соответствует весьма высокому значению $E_{эф}$.

Существенно иная характеристика предпламенного процесса в метанооздушных смесях дается в работе Гейдона и др. [22] (см. также [38] и [35]) на основании опытов в условиях периодического сжатия при $\varepsilon = 14,7$ и повышении температуры на всасывании. На рис. 116 показана область составов смеси ($\alpha > 2$), в которых наблюдается голубое свечение. Оно сопровождается ярким звуковым эффектом и значительным по-

вышением давления до $p_2/p_c = 1,5$, как на диаграмме рис. 117, а. Начиная с бедной границы зоны, в точках 1, 5 и 6 на рис. 116, а, в спектре появляются полосы НСО* (так называемый спектр Вайды), интенсивность которых возрастает вплоть до перехода в «нормальные» горячие пламена желто-оранжевого цвета, когда в спектре появляются полосы сначала ОН*, а затем СН* (в точках 3, 9 и 11 рис. 116, а). Внутри зоны голубого свечения на спектр НСО* накладываются полосы СН₂O*, интен-

сивность которых ослабевает с приближением к границам горячих пламен. Частичное сходство спектра голубого свечения со спектром холодных пламен (полосы СН₂O*), в сочетании со звуковым эффектом и значительным повышением давления, привело к выводу, что «... в зоне бедных смесей (метана) имеет место одновременное свечение холодного и горячего пламени, в отличие от других углеводородов... для которых области холодных пламен и нормального воспламенения четко отделены друг от друга и дифференцированы по спектру излучения». Для объяснения одновременного появления холоднопламенного свечения и «нормального» сгорания предполагается затухание горячего пламени, вследствие охлаждения в ходе расширения, закалка пламени у стенок, распределение в объеме под действием завихрения. различных стадий воспламенения. Однако сама характеристика рассматриваемых пламен, как «нормального» горячего воспламенения, не соответствует наблюдаемому повышению давления. Так, для случая, соответствующего рис. 117, а и точке 1 на диаграмме рис. 116, б, расчетное повышение температуры после полного сгорания 4%-ной смеси: $\Delta T = 1170^\circ$, что при $T_c = 715^\circ$ дает температуру после сгорания $T_c \approx 2160^\circ$ К и $T_c/T_c \approx p_2/p_c \approx 2,2$ вместо наблюдаемого $p_2/p_c \approx 1,5$. Это означает, что в данном случае освобождается всего 0,5/1,2 $\approx 0,4$ от полной теплоты сгорания смеси. Вывод о том, что выделение химической энтальпии в зоне голубого свечения далеко не полно, следует и из данных химического анализа выхлопного газа при различных температурах сжатия, приведенных для 3,7%-ной смеси на рис. 118. При $T_c = 700^\circ$ в выхлопном газе имеет место максимальная концентрация СО и очень малая СО₂. В этих условиях, соответствующих точке 2 на диаграмме рис. 116, б, освобождается заведомо малая часть энтальпии смеси. Измеренное максимальное давление сгорания для этой точки $p_2 = 45$ атм. Относительное повышение давления $p_2/p_c \leq 1,5$. Лишь при повышении температуры сжатия до 750°, соответственно в точке 3, непосредственно вблизи границы «нормальных» желто-оранжевых пламен, происходит резкое возрастание концентрации СО₂ и снижение концентрации СО.

Таким образом, и величина освобождаемой в зоне голубого свечения энергии и состав продуктов показывают, что мы имеем здесь дело не с «голубыми» пламенами. Природе голубых пламен соответствует и последовательное образование максимальных концентраций СН₂O

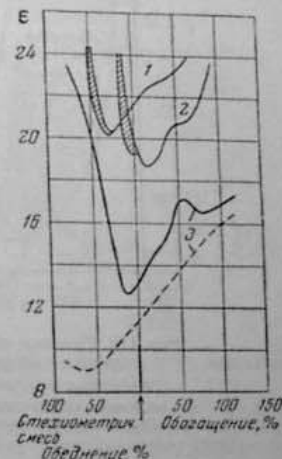


Рис. 115. Границы холодных, голубых и горячих пламен бензола, метана, кумола. Сплошные линии — граница области горячих пламен; штриховая линия — граница области холодных пламен; 1 — бензол; 2 — метан; 3 — кумол (по Даунсу, Страту, Уилеру [18]).

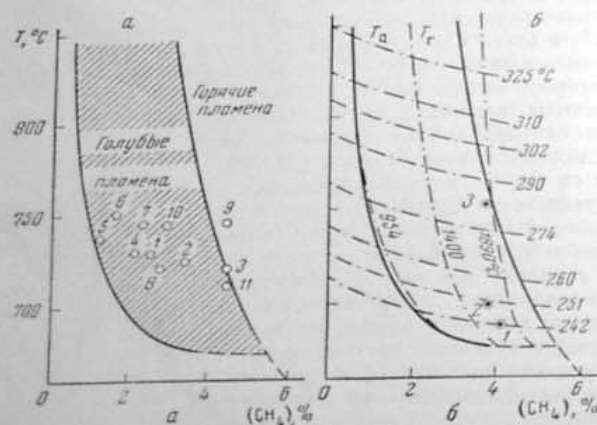


Рис. 116. Границы областей голубых и горячих пламен в смесях метана с воздухом при воспламенении сжатием:

а — области голубых и горячих пламен; в точках, отмеченных номерами, сняты спектры пламени (см. текст); б — температуры всасывания (T_a) и максимальные температуры пламени (T_c) по Гейдону, Муру и Саймонсону [22].

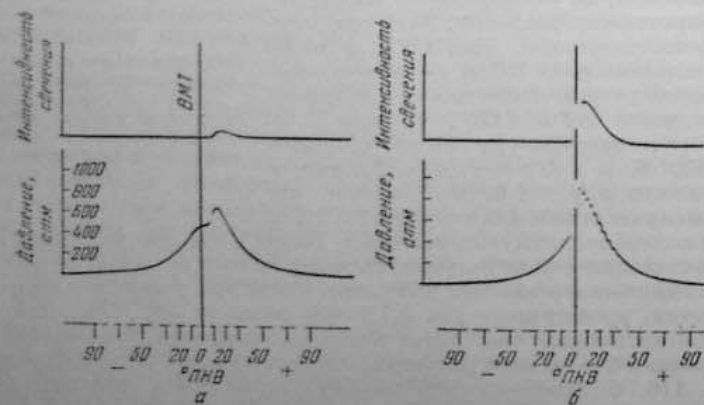


Рис. 117. Регистрации давления и свечения при сжатии метановоздушных смесей при $T_a = 243^\circ$:

а — 4,64% CH_4 — у границы голубого пламени; б — 4,67% CH_4 — у границы воспламенения (по Гейдону, Муру, Саймонсону [22]).

и CO , как продукта окисления формальдегида, а также тот факт, что окисление CO в CO_2 начинается только после превращения основной массы (см. § 6). Наконец, именно для голубых пламен характерен спектр HCO^* , свойственный спектру нормальных горячих пламен (см. § 5 стр. 59). Добавим к этому, что и само образование возбужденного CH_2O^* возможно в результате радикальных реакций, например рассматриваемой в данной работе реакции



не связанной с низкотемпературным процессом накопления и взрывного распада перекисей. Больше того, приведенная реакция представляет рекомбинацию радикалов, образующихся в процессе высокотемпературного окисления.

Таким образом, стадии голубого пламени выделяется в процессе высокотемпературного воспламенения (а иногда и без завершения горячим пламенем) в следующих условиях.

1. В концентрированных смесях при очень низких давлениях, при которых становится невозможным тепловой взрыв.

2. При высоких давлениях в сильно разбавленных смесях, по тем же причинам.

В качестве своеобразного кинетического индикатора для различения низкотемпературного и высокотемпературного типов воспламенения может служить эффект добавки таких веществ, как формальдегид, окислы азота, ароматические амины, промотирующие высокотемпературный и тормозящие низкотемпературный процессы окисления. Соответствующие данные будут приведены в связи с рассмотрением природы детонационного воспламенения в двигателе (§ 24).

ЛИТЕРАТУРА

1. Басевич В. Я. Физико-химическая природа самовоспламенения и сгорания в условиях двигателя с воспламенением от сжатия. Диссертация. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1954.
2. Бриллинг Н. Р., Вихерт М. М., Гутерман Н. И. Быстроходные дизели. М., Машиз, 1951.
3. Воинов А. Н. Ж. техн. физ., 20, 607 (1950).
4. Воинов А. Н. Исследование детонации и самовоспламенения в условиях двигателя легкого топлива. Диссертация. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1957.
5. Воинов А. Н. Докл. АН СССР, 113, 1259 (1957).
6. Воинов А. Н. Докл. АН СССР, 114, 135 (1957).
7. Зельдович Я. Б. Ж. эксперим. и теор. физ., 9, 1530 (1939).
8. Семенов Н. Н. Успехи физ. наук, 23, 251 (1949).
9. Соколик А. С. Основы теории детонации в двигателях. В сб.: Сгорание и транспортные двигатели. М., Изд-во АН СССР, 1951.
10. Соколик А. С., Басевич В. Я. Ж. физ. химии, 28, 4935 (1954).
11. Соколик А. С., Янговский С. А. Ж. физ. химии, 20, 13 (1946).

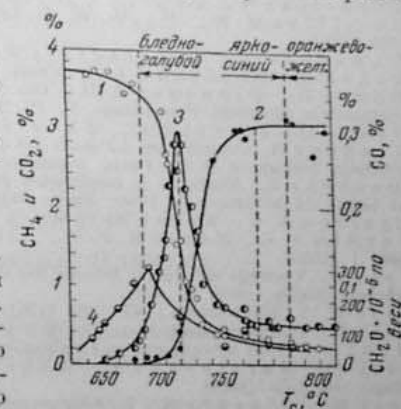


Рис. 118. Продукты окисления 3,7%-ной смеси метана с воздухом:

1 — CH_4 ; 2 — CO_2 (левая ордината); 3 — CO , % по объему, правая ордината; 4 — CH_2O , 10^{-4} % по весу (по Гейдону, Муру, Саймонсону [22]).

96. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
10. Beckers A. Motortechn. Z., 14, 345 (1953).
11. Beckers A. Industr. and Engng. Chem., 48, 411 (1956).
12. Broatch J. D., Egerton A. C. Fuel, 31, 494 (1952).
13. Cornelius W., Caplan J. D. SAE Quarterly Transact., 6, 488 (1952).
14. Corzilius M. W., Diggs D. R., Pastell D. L. SAE Trans., 61, 386 (1953).
15. Damköhler G., Eggersglüss W. Z. phys. Chem. B, 51, 157 (1942).
16. Dixon H., Bradshaw L. J. Chem. Soc., 105, 2027 (1914).
17. Downs D., Pigneguy J. H. The Institution of Mechanical Engineers, Automobile Division, Proceedings, P. IV, 1950—1951, p. 125.
18. Downs D., Street J. C., Wheeler R. W. Fuel, 32, 279 (1953).
19. Duchêne R. Contribution à l'étude des déflagrations dans les mélanges gazeux. Bulletin Technique № 54, Paris, Decembre 1928.
20. Duchêne R. Etude de la combustion des mélanges gazeux. Publie. Scientif. et techn. du Ministère de l'Air, Paris, 1932.
21. Egerton A. C., Moore N. P. W., Lyn W. T. Nature, 167, 191 (1951).
22. Gaydon A. G., Moore N. P. W., Simonson J. R. Proc. Roy. Soc. A, 230, 1 (1955).
23. Jost W. Vorträge auf dem 5. Sitzung der deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, Berlin, 1939, S. 133.
24. Jost W. Y. Electrochem., 47, 262 (1941).
25. Jost W. Naturwissenschaften, 33, 265, 297 (1946).
- 25a. Jost W. Third Symposium on Combustion, N. Y., 1949, p. 424.
26. Jost W., Martinengo A., Wagner H. Gg. Z. phys. Chem., Neue Folge, 14, 375 (1958).
27. Jost W., Rögner H. Z. Elektrochem., 47, 307 (1941).
28. Jost W., Rögner H., Weber U. Schriften der deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, H. 54, 2 (1941).
29. King R. O., Allan A. B. Canad. J. Technol., 30, 44 (1952).
30. King R. O., Durand E. J., Allan A. B., Hansen J. T., Bowen V. E. Canad. J. Technol., 30, 222 (1952).
31. Levedahl W. J. Fifth Symposium on Combustion, N. Y., 1955, p. 372.
32. Levedahl W. J., Broida H. P. Analyt. Chem., 24, 1776 (1952).
33. Levedahl W. J., Howard F. L. Industr. and Engng. Chem., 43, 2805 (1951); J. Res. NBS, 46, 301 (1951).
34. Livengood J. C., Leary W. A. Industr. and Engng. Chem., 43, 2729 (1951).
35. Lyn W. T., Moore N. P. W. Fuel, 30, 158 (1951).
36. Melby A. O. J. Inst. Petrol., 38, 965 (1952).
37. Melby A. O., Diggs D. R., Sturgis B. M. SAE Trans., 62, 32 (1954).
38. Moore N. P. W., Simonson J. R. Nature, 173, 543 (1954).
39. Pahnke A. J., Cohen P. M., Sturgis B. M. Industr. and Engng. Chem., 46, 1023 (1954).
40. Pastell D. L. SAE Quart. Trans., 4, 571 (1950).
41. Peletier L. A., van Hoogstraten S. G., Smittenberg J., Kooyman P. L. Chaleur et Ind., 20, 120 (1939).
42. Pipenberg K. J., Pahnke A. J. Industr. and Engng. Chem., 49, 2067 (1957).
43. Reitzer B. J., Lamb G. G. Industr. and Engng. Chem., 47, 1239 (1955).
44. Rifkin E. B., Walcutt C., Betker G. W. Jr. SAE Quart. Trans., 6, 472 (1952).
45. Rögner H. Z. Elektrochem., 53, 389 (1949).
46. Scheuermeyer M., Steigerwald H. Motortechn. Z., 5, 229 (1943).
47. Schmidt E., Mühner E. Schriften der deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, H. 54, 28 (1941).
48. Schmidt F. A. F. Schriften der deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, H. 54, 77 (1941).
49. Schmidt F. A. F. Motortechn. Z., 5, 41 (1943).
50. Serruys M. Etude expérimentale de l'allumage par point chaud dans les moteurs à explosion. Publ. Scient. et Techn. du Ministère de l'Air, Paris, 1937.
51. Sturgis B. M. SAE Trans., 63, 253 (1955).
52. Taylor C. F., Taylor E. S., Livengood J. C., Russell W. A., Leary W. A. SAE Quart. Trans., 4, 232 (1950).
53. Teichmann H. Z. Elektrochem., 47, 297 (1941).
54. Tizard H. T., Pye D. R. Philos. Mag., 44, Sér. 6, 79 (1922); 1, Sér. 7, 1094 (1926).
55. Walcutt C., Rifkin E. B. Industr. and Engng. Chem., 43, 2844 (1951).

Часть вторая

П Л А М Я

Глава 4

ЛАМИНАРНЫЕ ПЛАМЕНА

§ 11. СТРУКТУРА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЛАМИНАРНЫХ ПЛАМЕН

Ламинарная скорость горения

Пламя, возникающее в результате воспламенения, само по себе становится источником, создающим непрерывный поток тепла и химических активных частиц, которые приводят к распространению воспламенения в прилегающих слоях свежей горючей смеси. Способность пламени к непрерывному распространению воспламенения в последовательных слоях газа есть наиболее характерное его свойство. По определению Михельсона, скорость распространения пламени относительно невоспламенившегося газа и измеренная по нормали к поверхности горения, названная им *нормальная скорость воспламенения*, представляет «величину, столь же характеристическую для состояния газа, как, например, плотность, теплопроводность или его удельная теплота» [24, стр. 105], т. е. одну из основных физико-химических характеристик горючей смеси. Эквивалентными «нормальной скорости воспламенения» являются употребляемые в литературе термины: скорость горения (burning velocity) или фундаментальная скорость пламени.

В наиболее простой модели нормальная скорость воспламенения может быть представлена, как скорость распространения плоского фронта пламени, перекрывающего поперечное сечение трубы и измеренная относительно неподвижного свежего газа по оси трубы, нормально к плоскости фронта.

В системе координат, связанной с фронтом пламени, газ втекает в неподвижный фронт пламени со скоростью u_r (см/сек), которой соответствует массовая скорость сгорания $u_m = \rho_0 u_r$ (г/см²·сек) — масса вещества, сгорающего в 1 сек на 1 см² поверхности фронта (см. рис. 119).

Из уравнений:

$$\text{состояния: } \rho_0 / n_0 \phi_0 T_0 = \rho_n / n_n \phi_n T_n, \quad (11.1)$$

$$\text{непрерывности: } \rho_0 u_r = \rho_n u_n, \quad (11.2)$$

$$\text{сохранения количества движения: } \rho_0 u_r^2 + p_0 = \rho_n u_n^2 + p_n \quad (11.3)$$

следует:

$$u_n = u_r \cdot \frac{n_n}{n_0} \cdot \frac{T_n}{T_0} \cdot \frac{p_0}{p_n} \quad (11.4)$$

и

$$\Delta p = p_0 - p_n = \rho_0 u_r (u_n - u_r) = \rho_0 u_r^2 \left(\frac{\rho_0}{\rho_n} - 1 \right), \quad (11.5)$$

заменив по (11.2) $u_n/u_r = \rho_0/\rho_n = \varepsilon$ степенью расширения при сгорании. Если пренебречь изменением числа молекул при сгорании n_0/n_n , то:

$$\varepsilon = \rho_0/\rho_n \approx T_n/T_0 \quad (11.6)$$

и

$$\Delta p = u_r^2 \rho_0 (\varepsilon - 1), \approx u_r^2 \rho_0 \left(\frac{T_n}{T_0} - 1 \right). \quad (11.7)$$

Увеличение скорости течения газа относительно фронта пламени, при одновременном понижении давления, является специфической особенностью медленных, так называемых дефлаграционных, дозвуковых пламен в отличие от детонационного сгорания (см. § 20).

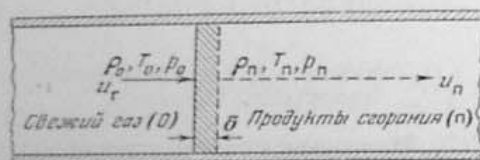


Рис. 119. Неподвижный плоский фронт пламени в ламинарном потоке.

Перепад давления в пламенах обычно очень мал. Так, при $u_r = 50 \text{ см/сек}$, $\rho_0 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, $\rho_0/\rho_n = 7$; $\Delta p = 50^2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \text{ бар} \approx 20 \text{ бар} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/см}^2$, что при $p_0 = 1 \text{ атм}$ составляет всего около $2 \cdot 10^{-3} p_0$. Можно поэтому принимать, что распространение пламени идет при постоянном давлении, т. е. $p_n \approx p_0$. В то же время по измеренному перепаду давления перед и за фронтом пламени может быть определена скорость горения:

$$u_r = \sqrt{\frac{\Delta p}{\rho_0 \left[(\rho_0/\rho_n) - 1 \right]}} = \sqrt{\frac{p_n}{p_0} \cdot \frac{\Delta p}{p_0 - p_n}}. \quad (11.8)$$

Этот способ определения u_r был применен в работе Эльбе и Ментсер [86].

Практическое определение u_r по наблюдаемой скорости распространения пламени в трубах связано с рядом трудностей. Для того чтобы наблюдаемая скорость пламени являлась бы скоростью распространения относительно свежего газа, необходимо полностью устранить его движение под влиянием расширения продуктов сгорания, т. е. обеспечить их свободное истечение из открытого конца трубы. В некоторой мере это удается осуществить тем, что зажигание смеси производится у открытого конца трубы, а распространение фронта пламени направлено к закрытому концу трубы, как это было применено в первых измерениях Маллара и Ле Шателье [154]. Один из вариантов этого метода, пригодный для измерений u_r при любых давлениях, отличных от атмосферного, показан на схеме рис. 120 в том виде, как он был применен в опытах Воронкова и Соколина [14] и в работе [176]. Здесь труба, заполненная горючей смесью при заданном давлении, перед воспламенением соединяется с резервуаром большой емкости, заполненным инертным газом под тем же давлением. Но и в условиях истечения продуктов сгорания из открытого конца трубы воздействие потока сгоревшего газа на фронт пламени полностью не

устраняется, как это видно из наблюдаемого искривления фронта пламени. По мнению Хора и Линнетта [124], это искривление пламени в горизонтальной трубе обязано действию двух факторов:

а) истечение газа по оси трубы происходит со значительно большей скоростью, чем у стенок, вследствие чего перепад давлений между свежим и сгоревшим газом по оси трубы оказывается большим, чем у стенок. Это придает фронту пламени полусферическую форму;

б) разность плотностей сгоревшего и свежего газа создает, кроме того, конвекционный поток, вытягивающий фронт пламени, как это показано на рис. 121. В итоге при горении в трубе всегда имеет место распространение не плоского, а более или менее искривленного фронта пламени с поверхностью, превосходящей поперечное сечение трубы.

Как ясно из рис. 121, согласно уравнению непрерывности

$$u_r \times F = u_n \times S,$$

откуда

$$u_r = u_n \cdot F/S, \quad (11.9)$$

где u_n — видимая скорость распространения пламени (u_p) относительно потока газа, т. е. с учетом переноса фронта пламени потоком. Скорость горения, определенная в условиях распространения искривленного фронта пламени, была названа *фундаментальной скоростью пламени* [69, 70], что эквивалентно термину скорости горения.

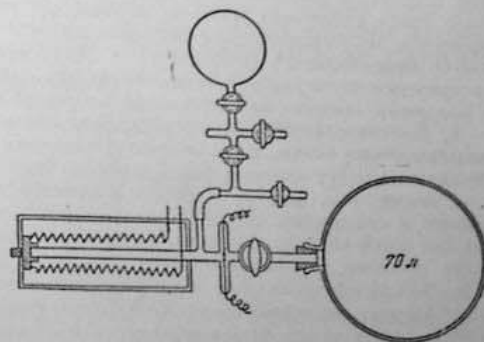


Рис. 120. Схема установки для наблюдения равномерного распространения пламени (по Воронкову и Соколину [14]).

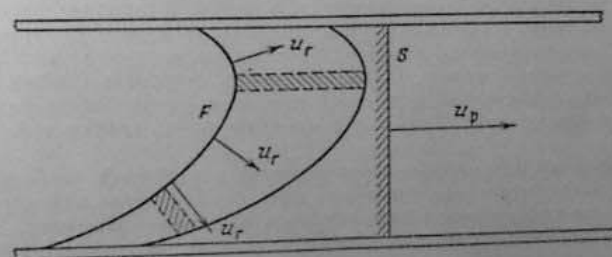


Рис. 121. Определение фундаментальной скорости пламени.

В зависимости от условий истечения сгоревшего газа фронт пламени может принимать разнообразную и иногда крайне сложную форму, как, например, на фотографиях пламени в работе Нойберт [163]. В этих случаях определение поверхности пламени геометрическими методами становится практически неосуществимым. В работе, специально посвященной оценке возможных погрешностей при измерении всех величин, входящих в выражение (11.9), Генош и Гун [120] приходят к выводу, что основным источником погрешностей всегда является именно определение F и что

даже в случае правильной эллипсоидальной формы и при помощи фотографий пламени в трех проекциях невозможно определение его поверхности с достаточной точностью. Особенно это относится к быстро горящим, например этиленовоздушным смесям, для которых этот метод, по заключению Уитли [212], является «вообще непригодным». На распространение пламени в трубах часто воздействуют и акустические колебания, возникающие в столбе газа и вызывающие вибрации фронта пламени, с частотой колебаний давления (см. например, [136]). Устойчивость вибрационного распространения пламени показывает автоколебательный характер процесса. Фотографические наблюдения — Элліса [32а, 129, 149] методом моментальных фотографий и Нойберта [163] методом искровой шпирен-кинематографии указывают на два существенных обстоятельства, с которыми связано возникновение вибраций пламени.

1. Колебательный процесс устанавливается не тотчас после искрового воспламенения смеси, а только после того, как в результате постепенного увеличения очага пламени фронт пламени перекрывает все сечение трубы, т. е. после того, как прекращается непосредственное сообщение между свежим и сгоревшим газом. В дальнейшем будет показано, что это же условие является обязательным и для возникновения непрерывного ускорения пламени, предшествующего рождению детонационной волны (см. § 23). Можно предполагать, что наблюдаемые иногда (как в работе Уитли) нерегулярные изменения скорости и формы фронта пламени обязаны колебаниям зазора между фронтом пламени и стенками трубы*.

2. Периодические замедление и ускорение пламени, судя по кинематографическим наблюдениям Нойберта, связаны с периодическими сокращениями и увеличением поверхности фронта пламени.

Нестационарный характер распространения пламени в трубах обусловлен воздействием на фронт пламени стенок трубы, истечения сгоревшего газа и, в частности, неравномерного распределения его скорости по сечению трубы; акустических колебаний цилиндрического столба газа. Но сама возможность воздействия на пламя движения газа обусловлена тем, что скорость распространения пламени меньше скорости распространения механических возмущений, создаваемых пламенем. Это предшествующее пламени непрерывное возмущение в свежем газе (*chasse préalable*, по французской терминологии) и есть общий источник нестационарности медленного горения в трубах. Значительная часть факторов, нарушающих стационарное распространение пламени, может быть элиминирована по крайней мере в случае достаточно медленно горящих смесей, в сферических пламенах, поскольку при этом распространение пламени и расширение продуктов сгорания происходит без какого-либо влияния стенок.

Распространение сферического пламени в условиях свободного расширения продуктов сгорания может быть осуществлено при воспламенении газа, заключенного в эластическую оболочку, например, мыльный пузырь, — впервые этот прием использовал Стивенс [194] (рис. 122), или в прозрачный резиновый баллон, как это было сделано в опытах Прайса и Поттера [173], для устранения влияния водяных паров или других испаряющихся компонентов мыльной пленки на сгорание исследуемой газовой смеси. Последнее особенно важно при исследовании пламен CO или C_2N_2 , чувствительных к ничтожным примесям воды или водородсодержащих веществ. При зажигании искрой в центре сферы пламя распространяется в виде сферического фронта, при непрерывном увеличении объема, заключенного в эластическую оболочку и, соответственно, при

* Как отмечает Уитли на основании полученной им серии моментальных фотографий, пламена не соприкасаются в своей верхней и нижней части со стенками трубы, оставили зазор около 0,8 мм [212].

постоянном давлении. Отсюда определение метода как «бомбы постоянного давления». Измеряя непосредственно, например по теневой фотографии, диаметр оболочки в момент зажигания — d_1 и в конце сгорания — d_2 , определяют степень расширения продуктов сгорания:

$$\varepsilon = (d_2/d_1)^3 = \frac{n_2 T_2}{n_1 T_1}$$

(при условии $p = \text{const}$). Методом непрерывной фотографической развертки в прямом свете или шпирен, как на рис. 123, либо при помощи скоростной кинематографии измеряют видимую скорость распространения пламени относительно продуктов сгорания — u_n и вычисляют по уравнению (11.6) нормальную скорость пламени $u_r = \frac{u_n}{\varepsilon}$.

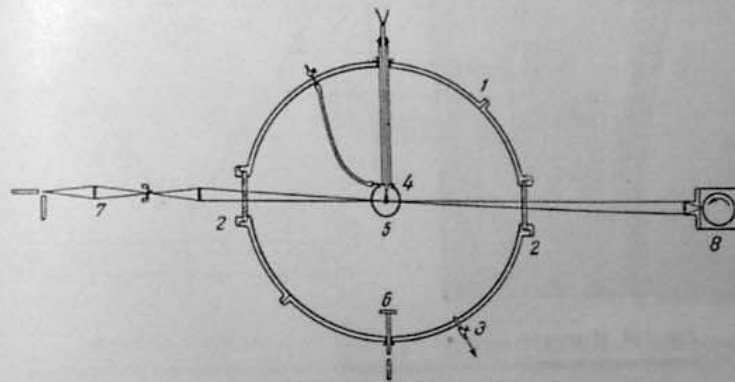


Рис. 122. Бомба «постоянного давления»:

1 — металлический пузых; 2 — окна; 3 — резервуар давления; 4 — мыльный пузырь; 5 — электроды; 6 — отверстие с мыльным раствором; 7 — оптическая схема для теневой фотографии; 8 — фотокамера (по Стивенсу [194]).

Помещая баллон в футляр с прозрачными стенками, заполненный инертным газом под некоторым давлением, можно при достаточно большом объеме футляра осуществить распространение сферического фронта пламени при постоянном давлении выше и ниже атмосферного, изучая зависимость u_r от начального давления, как в опытах Стивенса и Хитрина [39, стр. 138 и 38]. Но метод «бомбы постоянного давления» исключает возможность наблюдения распространения пламени при температурах газа, заметно отличающихся от комнатной.

Так же свободно от возмущающего действия стенок и распространение сферического фронта пламени в бомбе постоянного объема. Показанная на рис. 124 аппаратура позволяет получать одновременно с фоторегистрацией временной развертки пламени на пути $1/4$ окружности также и регистрации повышения давления от сгорания при помощи двух мембранных оптических индикаторов — одного высокой чувствительности для начальной стадии горения, другого с низкой чувствительностью для регистрации всего процесса, вплоть до максимального давления. Образцы таких регистраций приведены на рис. 184. По мере продвижения фронта пламени повышаются давление и температура свежей несгоревшей части заряда, так что скорость пламени, измеряемая в какой-либо точке пути, должна быть отнесена к соответствующим значениям давления и темпера-

туры. Опишем методику определения нормальной скорости пламени^{*} по регистрациям давления и видимой скорости пламени, как она была применена в работе Файока и др. [94] (см. рис. 125).

Слой газа, сгорающего за время dt в сферическом фронте пламени радиусом r , имеет толщину $u_r \cdot dt$, где u_r — текущее значение нормальной скорости пламени при значениях p и T , соответствующих данному положению фронта пламени. Вследствие расширения продуктов сгорания фронт пламени продвигается на большее расстояние $dr > u_r \cdot dt$, так

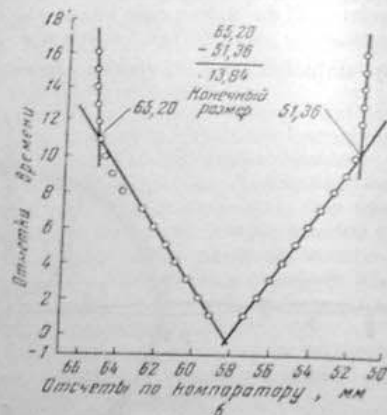
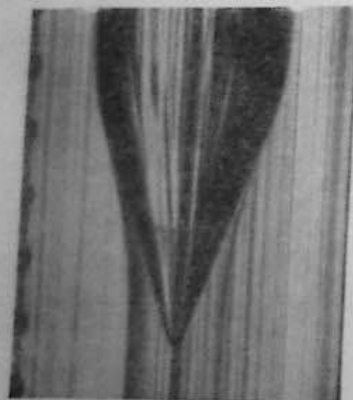


Рис. 123. Изменение скорости и горения смеси этилена с воздухом:
а — расширение-регистрация горения в мыльном пузыре; б — схема измерения компаратором (по Стрелу и Стюарту [194а]).

что видимая (регистрируемая на фотографии) скорость пламени распространения:

$$u_n = \frac{dr}{dt} > u_r.$$

Увеличение объема слоя газа от расширения при сгорании за время dt и соответствующее сокращение объема несгоревшего газа:

$$dV = -4\pi r^2 (dr - u_r \cdot dt),$$

при начальном объеме несгоревшей части смеси, в начале сгорания рассматриваемого слоя:

$$V = \frac{4}{3} \pi (R^3 - r^3).$$

При отсутствии теплообмена со стенками (т. е. пренебрегая потерями тепла через теплопроводность газа, на радиацию и теплоотвод через электроды^{*}, по закону адиабатического сжатия:

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} = + \frac{3\gamma r^2 (dr - u_r dt)}{R^3 - r^3},$$

откуда:

$$u_r = \frac{dr}{dt} - \frac{dp}{dt} \cdot \frac{R^3 - r^3}{3\gamma p r^2} = u_n - \frac{dp}{dt} \cdot \frac{R^3 - r^3}{3\gamma p r^2}. \quad (11.10)$$

^{*} Перенос тепла теплопроводностью осуществляется в тонком слое свежего газа, в зоне подогрева, и не может быть отнесен к теплопотерям.

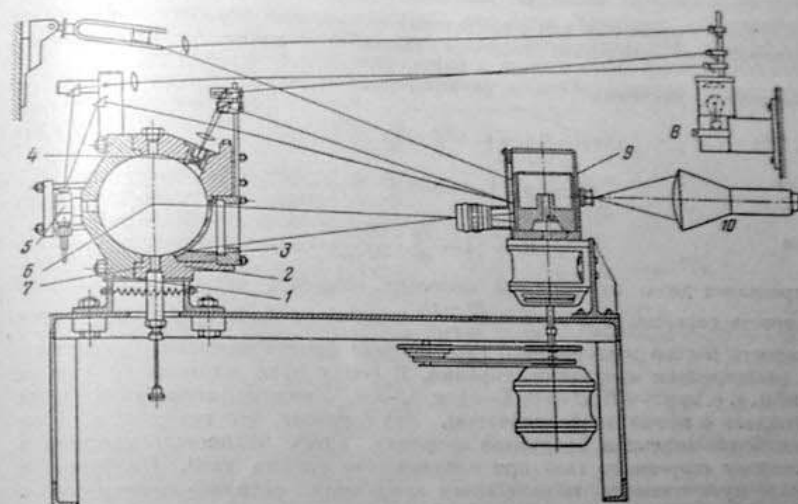


Рис. 124. Аппаратура для регистрации распространения пламени и повышения давления при горении в сферической бомбе:

1, 2 — корпус бомбы; 3 — отверстие окна; 4, 5 — мембранные манометры; 6 — линза; 7 — пьезоэлектрический датчик; 8 — осветитель; 9 — фотометр; 10 — осциллограф.

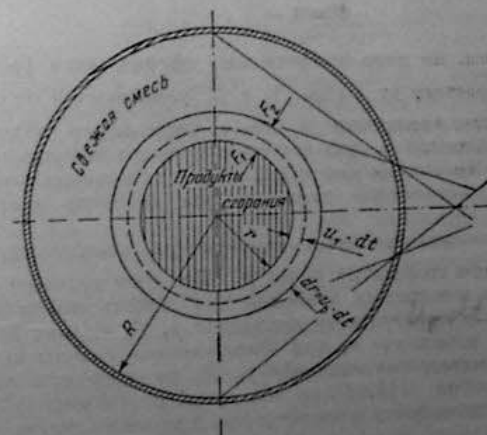


Рис. 125. Схема определения скорости горения в сферической бомбе:
 F_1, F_2 — положения фронта пламени (по Файоку с сотр. [94]).

Заменяя

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dp}{dr} \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{dp}{dr} \cdot u_n,$$

получаем выражение для определения нормальной скорости пламени по измеренным величинам: видимой скорости пламени u_n и градиенту повышения давления $\frac{dp}{dr}$:

$$u_r = u_n \left(1 - \frac{dp}{dr} \cdot \frac{R^2 - r^2}{3\gamma p r^2} \right) \quad (11.11)$$

или

$$u_r = u_n (1 - B) = u_n \cdot K,$$

где

$$K = \left(1 - \frac{dp}{dr} \cdot \frac{R^2 - r^2}{3\gamma p r^2} \right)$$

определяет долю от видимой скорости пламени, которую составляет скорость горения, а $B = \frac{dp}{dr} \cdot \frac{R^2 - r^2}{3\gamma p r^2}$ — долю от u_n , которую составляет скорость потока несгоревшего газа впереди фронта пламени, вызванного расширением продуктов сгорания. К концу пути пламени у стенок бомбы, т. е. при $r \rightarrow R$, $B \rightarrow 0$, $K \rightarrow 1$ и $u_r \rightarrow u_n$ — видимая скорость пламени совпадает с нормальной скоростью. Это означает, что поток газа, вызванный расширением продуктов сгорания, здесь полностью направлен в сторону сгоревшего газа при неподвижном свежем газе. Наоборот, в начале пути пламени, вблизи точки зажигания, сгорание происходит в условиях, близких к условиям бомбы постоянного давления, т. е. расширение от сгорания полностью направлено в свежий газ и

$$K = \frac{1}{2} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2},$$

а

$$B = 1 - \frac{1}{2}.$$

Таким образом, по мере продвижения сферического фронта пламени величина K возрастает от $1/2$ до 1, а B уменьшается от $(1 - \frac{1}{2})$ до 0.

Как отмечалось, измерения в бомбе постоянного объема дают не одно, а серию значений u_r для постепенно возрастающих значений p и T от начального состояния смеси (p_0 , T_0) до максимальных значений (p_m , T_m), где p_m — конечное давление при сгорании всего заряда, а $T_m = T_0 \left(\frac{p_m}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ — максимальная температура несгоревшего газа при адиабатическом его сжатии от p_0 до p_m . По регистрациям распространения пламени и повышения давления для одного опыта может быть получена кривая в пространстве координат p , T , u_r (как на рис. 126), представляющая изменение u_r при одновременном изменении p и T горючей смеси от начальных значений p_0 , T_0 до конечных p_m , T_m .

Как следует из (11.11), с наименьшей точностью величина u_r определяется на начальном участке пути, где очень малы значения p , r и $\frac{dp}{dr}$ и, соответственно, сильно возрастает относительная ошибка в их определении и особенно в определении величины $K = 1 - B$, поскольку здесь B близко к 1. Непосредственно вблизи центра бомбы, где $r \rightarrow 0$ и $\frac{dp}{dr} \rightarrow 0$, выражение для B становится вообще неопределенным, а измерение u_r практически неосуществимым. Насколько высокие

требования приходится предъявлять к точности измерений в «бомбе постоянного объема», говорит, например, тот факт, что значительную погрешность в определении u_r может внести даже запаздывание в регистрации давления, обусловленное конечной звуковой скоростью распространения механических возмущений (на этот источник погрешности указал Никитин [25]). Поэтому даже при безинерционной аппаратуре r , должно быть отнесено к более раннему моменту времени и положению фронта пламени:

$$r - \Delta r = r - u_n \Delta t = r - u_n (R - r) / c_0, \quad (11.12)$$

где c_0 — скорость звука в несгоревшей смеси. Для оценки вносимой таким запаздыванием регистрации давления погрешности приведем пример, используя данные работы [94] для горения смеси $2CO + O_2$ при $p_0 = 1/3$ атм, в бомбе с $R = 12$ см. При $r = 5$ см $\Delta t = (12 - 5) / 340 \cdot 10^2 \approx 0,2$ мсек, что при $u_n = 680$ см/сек дает перемещение фронта пламени: $\Delta r \approx 1,4$ мм, что составляет $\approx 3\%$ от измеренного значения r . На практике к этому должна быть добавлена поправка на запаздывание, соответствующее инерции аппаратуры, регистрирующей давление.

Для устранения погрешностей при определении разности $K = 1 - B$ Мэнтон и др. [156] предлагают производить определение скорости горения в начальной стадии по формуле:

$$u_r = \frac{dr/dt}{1 + [(p_m/p) - 1] / \gamma}, \quad (11.13)$$

в которой видимая скорость пламени $u_n = dr/dt$ и текущее давление непосредственно измеряются, последнее чувствительным манометром, как в аппаратуре, показанной на рис. 124, а максимальное давление взрыва p_m либо также непосредственно измеряется, либо, рассчитывается по максимальной средней температуре сгоревшего газа.

Хотя измерение входящих в уравнение (11.14) величин вне начальной стадии, по мере возрастания dp/dt и dp/dr становится все более точным, само определение скорости горения встречает здесь дополнительные трудности. Изменение u_r с повышением давления и температуры несгоревшего газа может быть рассчитано по формуле:

$$u_r \sim p^{-0,25} \exp(-40000 / 2RT), \quad (11.14)$$

в которую входит эмпирическая зависимость нормальной скорости горения углеводородовоздушных пламен от давления и, по-видимому, максимально возможная степень возрастания u_r с температурой*, с учетом возрастания температуры горения T по мере повышения температуры свежего газа. Как видно из рис. 126, проведенный по (11.14) примерный

* Как будет показано в § 13, в выражении, определяющем скорость горения от температуры: $u_r \sim \exp(-E/2RT)$, величина E для углеводородных пламен значительно меньше 40 ккал.

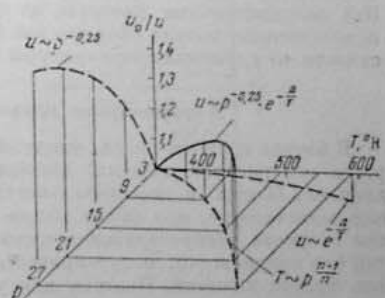


Рис. 126. Относительное изменение скорости горения при одновременном изменении давления и температуры.

расчет дает неизбежное уменьшение скорости горения по мере повышения давления в бомбе. Между тем в действительности в процессе сгорания в сферической бомбе отмечается не уменьшение, а значительное увеличение скорости горения, например в опытах Файока и др. [94], при увеличении давления от сгорания в 3,3 раза — для СО и 1,7, изоктана в 1,5, бензола в 1,7 раза. Это несоответствие между наблюдаемым изменением u_r при сгорании в замкнутом объеме и зависимостью ее от температуры и давления отражает воздействие на пламя дополнительных факторов, а именно — снижения в начальной стадии скорости горения ниже нормальной величины (§ 16) и увеличения скорости горения в конечной стадии, вследствие турбулентного возмущения сферического фронта пламени (см. § 23). Эти дополнительные факторы, по существу, ограничивают возможность использования метода сферической бомбы для определения u_r и ее зависимости от давления, температуры и других условий.

Стационарное пламя (скорость горения)

В потоке горючей смеси, входящей в пламя со скоростью, равной скорости его распространения, должен установиться стационарный фронт пламени. Однако в действительности одного этого условия оказывается еще недостаточно, ибо самые малые местные колебания скорости потока или скорости распространения пламени, например вследствие искривлений его поверхности, могут привести к нарушению равновесия и смещению фронта пламени. Поэтому для установления стационарного пламени необходимы дополнительные условия, обеспечивающие его стабильность. Стабилизация пламени в ламинарных и турбулентных потоках, представляющая особый технический интерес, по существу всегда основана на создании фиксированного источника непрерывного поджигания горючей смеси продуктами ее сгорания — например, в кольцевом пространстве, отделяющем конус пламени от края горелки, или в зоне рециркуляции за плохо обтекаемым телом, помещенным в потоке горючей смеси.

Принцип определения скорости горения в стационарном конусе бунзеновского пламени был сформулирован Гун [118], а позднее, независимо от него, Михельсоном [24], исходя из равенства «... в каждой точке поверхности воспламенения нормальной к ней составляющей скорости течения газа и нормальной скорости воспламенения этого газа», как условия стационарности конуса. В работе Гун, посвященной фотометрическому исследованию окрашенных пламен, скорость горения рассматривалась «мимходом», по выражению Михельсона, только для обоснования того, что при ее постоянстве на поверхности конуса, при данных составе газа и величине расхода горючего в единицу времени, должна оставаться неизменной и светящаяся поверхность пламени:

$$\sum ds = \sum w_n / u_r = \text{const}, \quad (11.15)$$

где ds — элемент поверхности, σ — сечение трубки тока, w_n — нормальная составляющая локальной скорости течения газа. И только в примечании, в качестве примера, упоминалось о возможности использования соотношения (11.15) для определения скорости горения, с указанием, однако на «... трудность точного определения секундного расхода газа» ($\sum w_n$). Работа же Михельсона представляет первое систематическое исследование скорости горения в стационарном конусе пламени.

Из условия стационарности вытекают два способа определения u_r — первый, основанный на соотношении (11.15), через измерение общей поверхности конуса и секундного объемного расхода газа, и второй — через измерение локальной скорости течения газа w и угла линии тока

с нормалью к поверхности n (см. рис. 127, а и б):

$$u_r = w \cdot \cos(\alpha \cdot n). \quad (11.16)$$

Постоянство u_r на всей поверхности воспламенения строго соблюдается только на абсолютно плоской поверхности воспламенения. В местах же изгибов, как отмечает Михельсон [24, стр. 109], u_n возрастает на вогнутых (и направлении к свежому газу) и уменьшается на

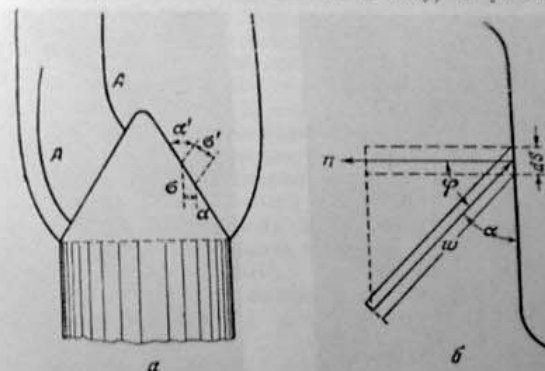


Рис. 127. Определение скорости горения по методу Гун — Михельсона:

а — схема Гун (118); б — схема Михельсона [24].

выпуклых участках поверхности, вследствие того, что тепло, передаваемое некоторому объему газа теплопроводностью (а также, как принимает Михельсон, и радиацией) от вогнутой поверхности больше, а от выпуклой — меньше, чем на плоской поверхности, как это наглядно показано на рис. 128. Однако заметное влияние на величину u_n вызывают только такие искривления поверхности, радиус кривизны которых близок к толщине зоны подогрева δ_r . Согласно вычислениям по методу, также разработанному Михельсоном (см. § 12, стр. 180), а также данным прямых измерений при нормальном давлении и не сильно разбавленных смесях $\delta_r \approx 1$ мм, так что только при радиусе кривизны $R < 1$ мм можно ожидать и заметного изменения нормальной скорости для ламинарных пламен.

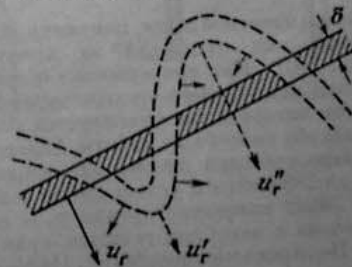


Рис. 128. Скорости горения на выпуклых (u'_r) и вогнутых (u''_r) участках пламени.

Но Михельсон отмечает возможность применения формулы (11.15) с достаточным приближением и тогда, когда в некоторой части поверхности S кривизна становится настолько большой, что скорость воспламенения заметно отличается от нормальной скорости плоского пламени, ... если только эта часть поверхности ... весьма мала сравнительно со всей поверхностью S [24, стр. 127], как это имеет место, например, у вершины конуса пламени. Если на части поверхности

скорость пламени равна $u_n + \beta$, то $V = u_n(S - \sigma) + (u_n + \beta)\sigma = u_n S + \beta\sigma$. При $\sigma \ll S$ членом $\beta\sigma$ можно пренебречь, как, например, пренебрегают искривлением у вершины конуса или у края горелки в зоне стабилизации пламени.

Определение локальной скорости течения газа в уравнении (11.6) может быть осуществлено методом трассирующих частиц, впервые примененным в работе Гун (см. рис. 127, а) — введением в поток горючей смеси

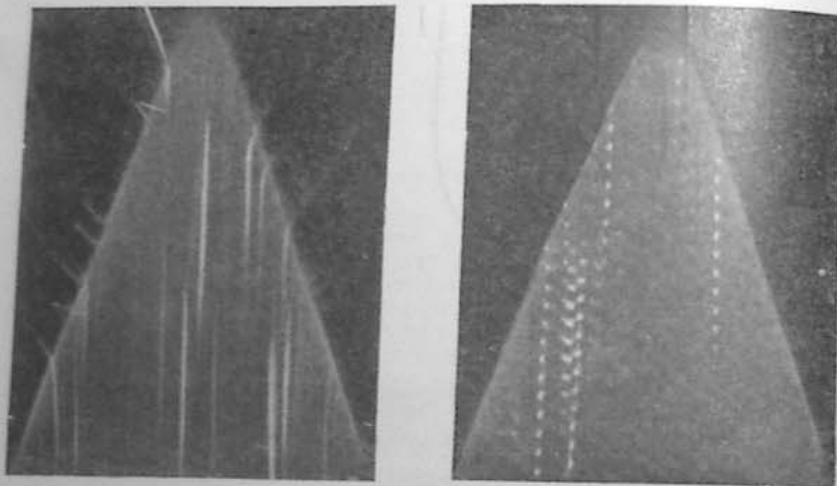


Рис. 129. Регистрация линий тока а и локальных скоростей б в пламени горелки (по Андерсену и Фейну [42]).

частиц инертной пыли, например, MgO настолько малого размера ($< 40 \mu$), чтобы они следовали за изменениями скорости потока (см. [149, стр. 250]). При непрерывном освещении фиксируются изменения направления потока при переходе через зону горения, при освещении с известными интервалами фиксируется поле скоростей. На рис. 129 воспроизведены оба способа из работы Андерсена и Фейна [42]. В той же работе показано, что при изменении скорости течения (по сечению потока) w от 92 до 289 см/сек и угла α линий тока с касательной к поверхности от $9^\circ 30'$ до $28^\circ 30'$ скорость горения $u_r = w \cdot \sin \alpha$ для стехиометрической смеси пропана с воздухом остается практически постоянной — 45 ± 1 см/сек.

По предложению Махе [153] параболический профиль скоростей в цилиндрической горелке может быть заменен плоским при помощи сопла, как на рис. 130 (из работы Бартоломе [44]). При достаточно больших сечении сопла и скорости потока, с соответствующим уменьшенным удельным весом прилегающей к стенке части потока, скорость горения может быть определена по средней скорости потока $w = V/a$:

$$u_r = w \cdot \sin(\beta/2), \quad (11.17)$$

где V — объемный расход газа (в секунду); a — выходное сечение сопла; β — угол у вершины конуса пламени.

Особые трудности представляет измерение очень низких нормальных скоростей пламени, например на пределах воспламенения или для хо-

лодных пламен, когда малейшие колебания в теплоотдаче в стенки или скорости потока вызывают нарушения стабильности и срыв пламени. Новый метод стабилизации таких пламен [83, 172] состоит в том, что в потоке газовой смеси сначала разрушается параболическое распределение скоростей после прохождения газа через «диффузор» (В на рис. 131), заполненный стеклянными бусинками, и серию тонких металлических сеток, а затем после прохождения через насадку из гофрированной и плоской ленты поток разбивается на большое число параллельных ламинарных потоков. Это создает однородное, параллельное распределение скоростей по всему сечению горелки. Помещенная над пламенем сетка D, создающая сопротивление истечению сгоревшего газа, способствует стабилизации плоского пламени (см. § 15, стр. 233), а спутный поток инертного газа в кольцевом пространстве C устраняет тормозящее действие трения о стенки. Пламя устанавливается над краем горелки в виде плоского диска (рис. 132), представляя плоскую зону горения в потоке с равномерной по сечению скоростью течения, так что $u_r = V/\pi R^2$.

Однако применение этого метода для определения скорости горения встречает

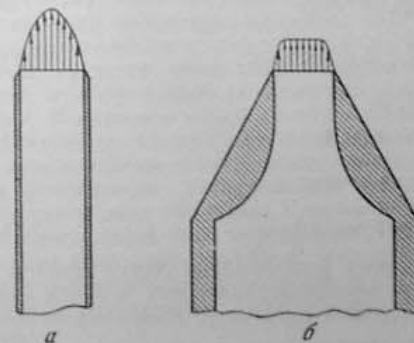


Рис. 130. Профиль скоростей при истечении из трубки а и сопла б (по Бартоломе [44]).

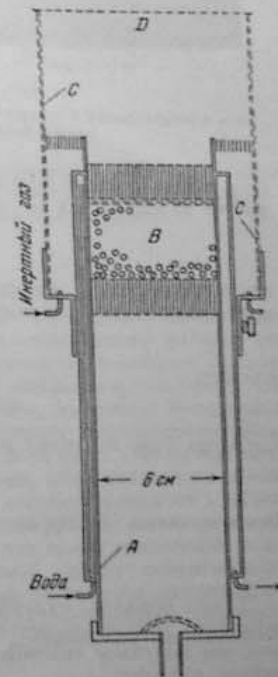


Рис. 131. Горелка плоского пламени (по Паузингу [172]).

трудности, происходящие из неопределенности температуры газа перед поступлением в пламя, вследствие нагрева горелки излучением пламени. Во всяком случае, для определения u_r необходим контроль температуры газа на входе в пламя и прямое определение скорости его течения.

Структура стационарного пламени

Регистрируемое трассирующими частицами изменение направления линий тока при прохождении через пламя, аналогичное преломлению луча света при переходе через границу раздела двух сред с различной оптической плотностью, объяснено, как это было отмечено еще Гун, уменьшению плотности с соответствующим возрастанием скорости течения газа при сгорании. Поскольку при этом не создается сил, тангенциаль-

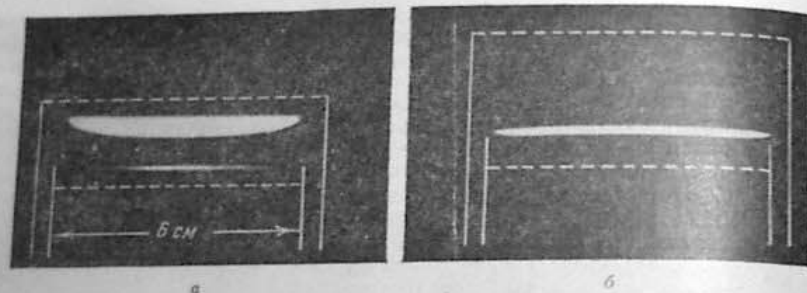


Рис. 132. Образцы плоских пламен:

а — холодное (снизу) и горячее (сверху) пламя в смеси эфира с воздухом; б — пламя на нижнем пределе распространения (по Эдвертону и Табату [83]).

ных к поверхности воспламенения, должны быть равны проекции скоростей течения газа на эту поверхность (см. рис. 127, а):

$$w_0 \cos \alpha_0 = w_1 \cos \alpha_1, \quad (11.18)$$

где индексы 0 и 1 относятся к свежему и сгоревшему газу. Из (11.18) и уравнения непрерывности для трубки тока

$$\tau_0 w_0 \rho_0 = \tau_1 w_1 \rho_1 \quad (11.19)$$

следует:

$$\cos \alpha_0 / \tau_0 \rho_0 = \cos \alpha_1 / \tau_1 \rho_1. \quad (11.20)$$

Согласно этой же схеме рис. 127, а:

$$\sin \alpha_0 / \tau_0 = \sin \alpha_1 / \tau_1 = dS. \quad (11.21)$$

После деления (11.21) на (11.20) получаем:

$$\rho_0 / \rho_1 = \tan \alpha_1 / \tan \alpha_0. \quad (11.22)$$

Таким образом, изменение тангенса угла наклона линии тока к поверхности воспламенения есть мера изменения плотности газа при сгорании, мы получаем своеобразный газовый термометр, измеряющий температуру пламени:

$$T_r = T_0 \cdot \frac{n_0}{n_1} \cdot \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_0}. \quad (11.23)$$

Приведенная в мемуаре Гуи серия измерений дает для стехиометрической смеси светильного газа с воздухом на различных расстояниях от основания конуса значения $\tan \alpha_1 / \tan \alpha_0 = 6,8 - 7,4$, что приблизительно соответствует повышению температуры при сгорании этой смеси.

Но наиболее существенным выводом из фотографий траассирующих частиц является то, что изменение плотности и скорости газа в пламени происходит не скачком, а постепенно, на значительном расстоянии от светящейся зоны, т. е. что в пламени нет плоскости разрыва для величин ρ , T , w . Даже сама светящаяся зона пламени имеет конечную толщину, особенно значительную при пониженных давлениях. Так, в ацетиленокислородном и воздушном пламени ширина зоны свечения возрастает с 0,03 мм при 1 атм до 10 мм при 2 мм рт. ст. Добавление же к ней еще более расширенной зоны, где происходит постепенное повышение ρ , T и w от начальных их значений, делает совершенно неопределенным выбор

поверхности реакции и измерение величины S при определении нормальной скорости пламени.

Необходимо отметить, что эта неопределенность в установлении поверхности воспламенения отражается только на определении абсолютных значений u_r , но отнюдь не исключает возможности получения воспроизводимых результатов для серий измерений. Так, в статье Тауненда [205]

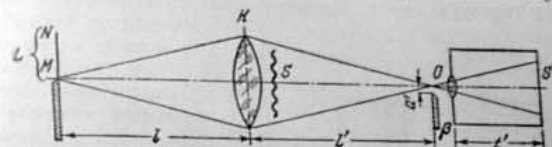


Рис. 133. Схема метода Тенлера

(по Шардону [183]).

отмечается, что при тщательном измерении поверхности светящейся зоны S и объемного расхода V получается строгая их пропорциональность в широких пределах изменения расхода газа и диаметра горелки:

$$V/S' = C = cu_r.$$

Однако при этом остается неизвестным абсолютное значение u_r .

Изменение плотности при прохождении газа через пламя может быть визуализировано применением шлирен-метода, основанного на том, что локальному изменению плотности газа соответствует изменение показателя преломления с образованием так называемой шлиры (Schlieren) [183]. Пучок света от резко ограниченного источника, например освещенной щели, при прохождении через «шлиру» испытывает определенное отклонение. В варианте шлирен-метода по схеме Тенлера (рис. 133) пучок света концентрируется на среде, содержащей «шлиру», объективом или сферическим зеркалом и после прохождения через «шлиру» попадает в объектив фотокамеры. Установленная перед ним диафрагма (нож) перекрывает часть поля объектива с таким расчетом, что после отклонения шлирой пучок света либо перекрывается диафрагмой, давая потемнение на светлом поле, либо, наоборот, выходит за край диафрагмы, усиливая освещение фотопленки. В зависимости от того или другого способа установки «шлира» фиксируется либо усилением, либо ослаблением освещенности поля.

В другом варианте шлирен-метода — теневой схеме Дворжака — используется точечный источник света без оптики. Отклонение пучка света (да на рис. 134), вызванное «шлирой», дает соответствующее изменение освещенности в данной точке на экране. При фотографировании пламени по методу Тенлера или Дворжака регистрируется зона пламени, соответствующая наибольшему локальному изменению плотности, и, соответственно, с наибольшим отклонением пучка света и наибольшим изменением освещенности поля.

В пламени бузеновской горелки эта зона фиксируется в виде конуса с резко очерченными границами. Пооль и Вестердинг [171] обратили внимание на то, что границы шлирен-конуса отличаются по форме от границ светящейся зоны значительно более острым углом у вершины и полным совпадением основания шлирен-конуса с краем горелки. Кроме того, границы шлирен-конуса располагаются параллельно границам светящейся зоны и на заметном от нее расстоянии. По мнению авторов, на шлирен-фотографии фиксируется поверхность (пламени) в том месте, в котором происходит быстрое уменьшение плотности газозадушной смеси, вследствие

повышения температуры и, следовательно, в том месте, где возникает сгорание...». На этом основании авторы считают, что при определении нормальной скорости пламени по методу Гуп — Михельсона следует пользоваться поверхностью шпирен-конуса. Позднее, в качестве дополнительного обоснования этого вывода, Брезе [54] привел фотографии несветящейся зоны пламени в рассеянном свете от частиц «дыма» (NH_4Cl или ZnO), введенного в горючую смесь. Интенсивность рассеиваемого света пропорциональна объемной концентрации взвешенных в газе частиц и должна поэтому уменьшаться либо при превращении твердых частиц в газ — при распаде $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ (температура распада 350°), либо, как в случае ZnO , по мере снижения плотности газа, достигая минимального значения в зоне реакции. Судя по фотографиям таких пламен, на расстоянии около 1 мм от светящейся зоны и приблизительно в месте расположения границы шпирен-конуса наблюдается резкое ослабление света, рассеиваемого частицами «дыма», чем, по мнению Брезе, подтверждается, что «шпирен-конус отмечает расположение реакционной зоны и что именно он должен фигурировать при рассмотрении всех вопросов выделения энергии, скорости сгорания и др. Видимый же конус, несмотря на его очевидную наглядность, представляет в этом отношении малый интерес» [54, стр. 150].

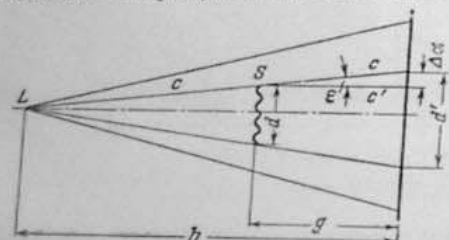


Рис. 134. Схема теплового метода Дворжака (по Шардину [183]).

То же утверждает и Вестердинк [211], именно, что «поверхность разрыва, которая становится видимой при помощи шпирен-метода, не совпадает с видимым конусом и должна рассматриваться как подлинная поверхность реакции, или, по крайней мере, как поверхность, где имеет место резкий переход к возникновению химической реакции». Эти выводы Брезе и Вестердинка нельзя признать ни экспериментально обоснованными, ни логически безупречными по следующим причинам:

- 1) в условиях пламени, к которым относятся наблюдения Брезе — атмосферное давление, состав, близкий к стехиометрическому, общая ширина зоны подогрева и реакции настолько мала (< 1 мм), что локализация внутри этой зоны границы резкого уменьшения плотности примененным методом представляется недостаточно надежной;
- 2) не может служить обоснованием для этих выводов и расположение шпирен-конуса, поскольку термические условия для развития химической реакции определяются не градиентом температуры, а ее абсолютным значением. Поэтому особенно важно выяснить, каким температурам соответствует максимальное значение градиента dT/dx и dn/dx , определяющее расположение шпирен-конуса. Ответ на этот вопрос дают одновременно опубликованные работы Зарембо и Зельдовича [7] и Вольфхарда и Клоенса [137].

В работе Зарембо и Зельдовича распределение температуры, создаваемое в зоне подогрева пламени теплопроводностью от зоны горения, рассчитывается из уравнения:

$$\lambda \frac{dT}{dx} = u_r \cdot \rho_0 \bar{c}_p (T - T_0) \quad (11.24)$$

численным интегрированием с использованием формулы Сезерленда:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{273 + 118}{T + 118} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2} \quad (11.25)$$

и экспериментально определенного значения u_r ; средняя теплоемкость принимается постоянной $\bar{c}_p = 0,267$ кал/г·град.

На рис. 135 воспроизведено вычисленное таким образом распределение температуры по расстоянию x от оси конуса для пламени воздушной смеси городского (метанистого) газа с $u_r = 21$ см/сек для горизонтального сечения конуса, в котором граница светящейся зоны отстоит от оси на расстоянии около 3 мм.

По найденному распределению температуры может быть определено и изменение по x плотности газа $\rho = \rho_0 \cdot \frac{T_0}{T}$ (пренебрегая изменением при сгорании числа молекул) и градиента плотности:

$$\frac{d\rho}{dx} = - \left(\frac{\rho_0 T_0}{T^2} \right) \cdot \frac{dT}{dx} \quad (11.26)$$

Подставляя $\frac{dT}{dx}$ из уравнения (11.24), получаем $\frac{d\rho}{dx}$ как функцию от T :

$$\frac{d\rho}{dx} = - A (T - T_0) (T + 118) / T^{4.5}, \quad (11.27)$$

где $A = \frac{4510 u_r \rho_0 T_0 \bar{c}_p}{\lambda_0 (273 + 118)}$. Расчет кривой $\frac{d\rho}{dx}(T)$ проведен при значениях: $u_r = 21$ см/сек; $\rho_0 = 1,214$ г/см³; $T_0 = 300^\circ \text{K}$; $\bar{c}_p = 0,267$ кал/г·град;

$$\lambda_0 = 0,77 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см} \cdot \text{град} \cdot \text{сек},$$

принятых в рассматриваемой работе. Как видно из рис. 135, $\frac{d\rho}{dx}$ проходит через максимум в интервале температур около 330° , т. е. заведомо ниже возможной температуры начала реакции высокотемпературного окисления. Эта температура соответствует расстоянию около 1 мм от светящейся зоны, где следует, таким образом, ожидать и расположения поверхности шпирен-конуса.

Весьма близкий результат получен Клоенсом и Вольфгардом [137] в исследовании пламени ацетиленокислородных и воздушных смесей при низких давлениях и, соответственно, сильно растянутой зоны свечения и подогрева. Это позволило исследовать распределение температуры в пламени траверсированием тонкой термометры и по кривой $T - x$ определять для небольших интервалов Δx значения $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ и $\frac{\Delta \rho}{\Delta x} = - \frac{C(\Delta T)}{T^2(\Delta x)}$.

Как видно из рис. 136, здесь $\frac{\Delta \rho}{\Delta x}$ переходит через максимум при 220° . Как отмечают авторы, шпирен-конус расположен приблизительно при той же температуре — около 200° , «при которой все повышение температуры (газа) обязано теплопроводности, а скорость реакции, по-видимому, равна нулю».

В работе Диксон-Льюиса и Уильсона [76] распределение температуры исследовалось в плоском пламени щелевой горелки по смещению пучка

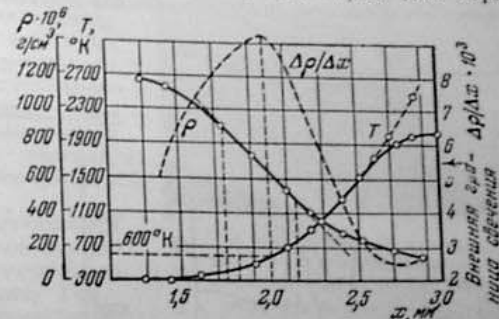


Рис. 135. Распределение плотности (ρ), температуры (T) и градиента плотности ($d\rho/dx$) в зоне пламени (по Зельдовичу и Зарембо [7]).

света, проходящего через пламя, пропорциональному градиенту показателя преломления $d \sim \text{grad } n$. Интегрирование полученной таким способом кривой (1 на рис. 137) для различных значений x дает изменение показателя преломления — Δn от границы пламени. По начальному его значению n для холодного газа n_0 можно вычислить значение n в данном сечении зоны пламени (в применявшейся в данной работе процедуре, для

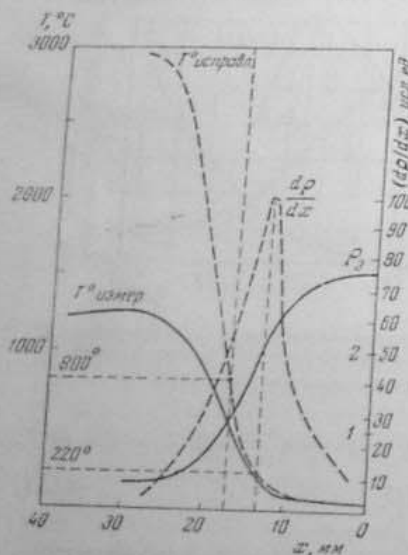


Рис. 136. Распределение температуры (T), плотности ($\rho \cdot 10^3/T$), градиента плотности (dn/dx) в пламени смеси $\text{C}_2\text{H}_2 + 6,4\text{O}_2$; $p = 4,3$ мм рт. ст. (по Колену и Вольфарду [137]).

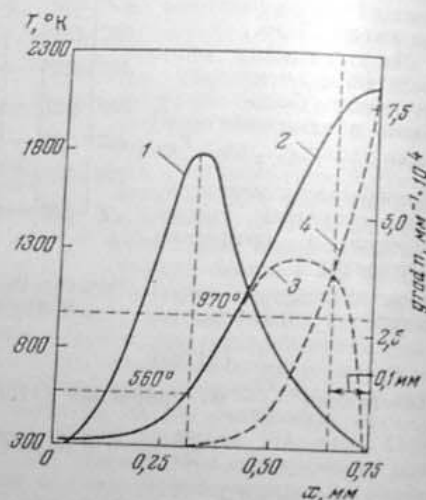


Рис. 137. Структура плоского пламени смеси металла с воздухом: 1 — grad n ; 2 — температура; 3 — кондуктивный нагрев; 4 — нагрев за счет реакции (по Динсон — Льюису и Уилсон [76]).

снижения относительной погрешности, расчет производился, исходя от минимального значения n для сгоревшего газа, соответствующего расчетной адиабатической температуре пламени). Наконец, из соотношения

$$(n-1) \sim A/T \sim A\rho \quad (11.28)$$

может быть определено распределение температуры и плотности в пламени (которое будет использовано в дальнейшем в § 13).

Пренебрежение изменением ρ от изменения числа молекул при сгорании и изменением n от изменения состава газа (т. е. различием значений n для свежего газа и продуктов сгорания) оправдывается тем, что эти изменения при полном сгорании, например стехиометрической воздушной смеси метана, не превышают 10%, в то время как повышение температуры при сгорании приводит к уменьшению ρ приблизительно в 7 раз. Как видно из приведенной на рис. 137 кривой 1, максимальное значение grad n наблюдается на небольшом удалении от границы холодного газа, ниже 300° , т. е. в начале зоны подогрева и в условиях, исключающих возможность возникновения реакции. У границ шпирен-конуса, при небольшом абсолютном повышении температуры газа и на значительном расстоянии от зоны свечения, происходит резкое изменение направления линий тока,

свидетельствующее о резком изменении и температуры газа, как это видно на рис. 138 — комбинационной регистрации, полученной Коленом и Линнетом [66].

Как показано схематически на рис. 139, пламя представляет последовательность следующих зон: подогрева от начальной температуры до температуры начала реакции; здесь в интервале наиболее резкого повышения температуры расположена граница шпирен-конуса; реакции; свечения, отчасти охватывающей зону реакции.

Ввиду трудности локализации здесь той бесконечно тонкой поверхности воспламенения, относительно которой, согласно принципу Гуи-Михельсона, должна определяться скорость горения, как объемный секундный расход газа, отнесенный к единице такой поверхности, этот путь определения u_r практически оказывается возможным только при очень тонкой зоне пламени, т. е. для энергично горящих смесей.

С другой стороны, каждой из этих поверхностей соответствует свое значение нормальной скорости течения газа, возрастающей с повышением температуры. Поэтому чем шире зона пламени, тем больше возможная ошибка при определении u_r по углу наклона вектора скорости потока свежего газа с какой-либо промежуточной поверхностью в зоне пламени.

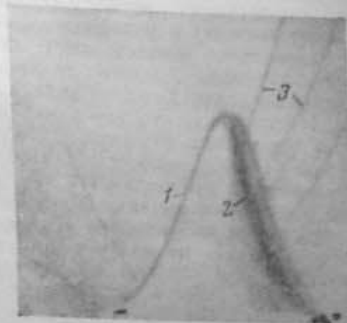


Рис. 138. Фотографии видимого (1) и шпирен (2) конусов пламени; 3 — трассированные линии тока (по Колену и Линнету [66]).

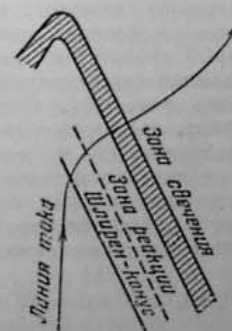


Рис. 139. Структура ламинарного конуса пламени.

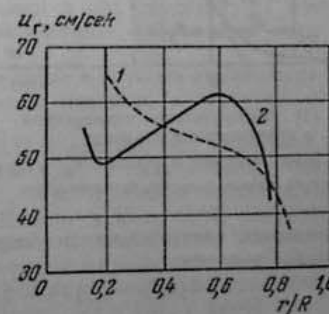


Рис. 140. Скорость горения бензол-воздушной смеси на различных расстояниях от края горелки:

1 — по видимому конусу; 2 — по шпирен-конусу (по Гарнеру с сотр. [106, 107]).

В работах Гарнера и др. [104, 107] отмечается, что при определении u_r по углу наклона линий тока свежего газа к поверхности свечения или шпирен-поверхности получают различные значения для разных расстояний от оси конуса r и, соответственно, разных высот над основанием конуса. Как видно из рис. 140, только при одном значении $r = 0,4 R$

соответствующие кривые $u_T(r)$ пересекаются. По мнению авторов, это свидетельствует о непараллельности указанных поверхностей, и только в одной точке касательные к ним оказываются параллельными. Тот же результат можно, однако, трактовать, исходя из параллельности поверхностей зон свечения и подогрева (шпирей), как это принято на схеме рис. 142, но, предполагая, что вероятней непараллельность искривленных линий тока для разных значений r . Но независимо от интерпретации этих наблюдений, несомненно, что для определения u_T по способу, связанному с применением уравнения (11.16), необходимо непосредственное определение и величины локальной скорости течения газа и наклона линии тока к выбранной поверхности в пламени. Практически, как и для другого способа, задача упрощается для пламен с очень тонкой зоной подогрева и реакции.

§ 12. ТЕПЛОВЫЕ ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Тепловая теория пламени и температура воспламенения

Пламя является концентрированным источником тепловой энергии и химически активных частиц — атомов и радикалов, и в общем случае распространение пламени должно быть обусловлено потоком тепла и реакционных центров из пламени в свежий газ. Однако, начиная с пионерской работы Маллара и Ле Шателье [154], в течение длительного времени механизм распространения пламени представляли как непрерывный нагрев последовательных слоев свежего газа до такой температуры, при которой происходит его самовоспламенение.

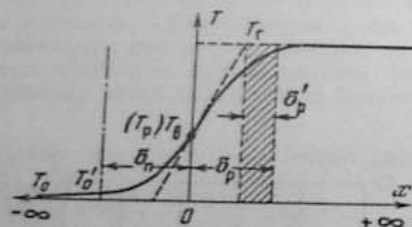


Рис. 141. Распределение температуры в стационарном пламени;
 δ_p и δ_p' — зоны подогрева и реакции; $T_p = T_b$ — температура начала реакции, воспламенения.

ловым потоком, соответствующим перепаду температур от максимальной $T_{\max}$ до T_b , так что:

$$\bar{c}_p (T_b - T_0) dx = \alpha (T_{\max} - T_b) dt,$$

откуда:

$$dx/dt = u_T = \alpha (T_{\max} - T_b) / \bar{c}_p (T_b - T_0), \quad (12.1)$$

где $\bar{c}_p$ — средняя теплоемкость в интервале $T_0 - T_b$ на единицу объема смеси; α — коэффициент теплопередачи, $\text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$. В работе Маллара и Ле Шателье [154] вместо коэффициента теплопередачи фигурировала величина $\lambda (T_{\max}, T_b)$ — произведение теплопроводности на некоторую функцию от температур, что не давало требуемой размерности скорости ($\text{см}/\text{сек}$), как это было отмечено в работе [10].

При определении теплового потока через теплопроводность $Q = -\lambda dT/dx$ $\text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ необходимо введение температурного градиента, соответствующего распределению температуры в пламени. В качестве простейшего распределения Эйкен принял равномерное повышение тем-

пературы от T_b до $T_{\max}$ с постоянным градиентом:

$$(dT/dx) = (T_{\max} - T_b) / \delta_p, \quad (12.2)$$

как на рис. 141 (см. [129, стр. 107]).

Заметим, что условие (12.2) отнюдь не означает постоянства скорости тепловыделения на протяжении зоны реакции. Из (12.2) и $T = T_b$ при $x = 0$ следует: $T = ax + T_b$. Подставляя сюда $x = ut = u_T (T/T_0)t$, где u — текущее значение скорости течения газа при температуре T , получим: $T = T_b / (1 - bt)$, где $b = au_T / T_0$. Отсюда:

$$dT/dt = b \cdot T_b / (1 - bt)^2, \quad (12.3)$$

т. е. скорость тепловыделения возрастает во времени в соответствии с ускорением реакции с повышением температуры в зоне пламени.

В соответствии с (12.2):

$$\bar{c}_p (T_b - T_0) dx = [\lambda (T_{\max} - T_b) / \delta_p] dt$$

и

$$u_T = dx/dt = [\lambda / \bar{c}_p] (T_{\max} - T_b) / (T_b - T_0) \delta_p. \quad (12.4)$$

или с заменой $\lambda / \bar{c}_p = \alpha$ — температуропроводностью получим:

$$u_T = (\alpha / \delta_p) (T_{\max} - T_b) / (T_b - T_0). \quad (12.5)$$

Заменяя в (12.5) $\delta_p = u_T t_p = u_T a_0 / \bar{w}$, где a_0 — начальная концентрация реагирующего компонента; $\bar{w}$ — средняя скорость реакции в интервале температур $T_b - T_{\max}$ и t_p — время реакции, Дамкелер [71] получил:

$$u_T^2 = (\alpha \cdot \bar{w} / a_0) (T_{\max} - T_b) / (T_b - T_0). \quad (12.6)$$

По-видимому, впервые Ностом [129, стр. 111—113] была отмечена порочность многочисленных схем, аналогичных уравнениям (12.1), (12.4) — (12.6), происходящая из применения в них температуры воспламенения как величины, лишенной определенного физико-химического содержания.

Эти соображения, по существу верные и глубоко повлиявшие на дальнейшее развитие теории ламинарного пламени, нуждаются, однако, в некотором уточнении.

1. Согласно формулам типа (12.1) и другим, при подогреве смеси до температуры, близких к температуре воспламенения, знаменатель $(T_b - T_0) \rightarrow 0$, а скорость горения $u_T \rightarrow \infty$. В действительности, как это показывают примеры, приводимые Ностом и подробнее рассматриваемые в § 13, «...температурная зависимость u_T оказывается довольно слабой» ([129], стр. 112). На это противоречие опыта с выводами из теории Маллара и Ле Шателье было указано еще в 1932 г. на основании сравнения фоторегистраций горения кислородных смесей CO и CH₄ в трубе при 10 и 500° [131].

2. Невозможность применения температуры воспламенения в условиях пламени связывают и с тем, что «...измеренные в обычных условиях температуры самовоспламенения отвечают периоду индукции от нескольких долей секунды до нескольких секунд. Между тем в обычном пламени... весь интервал температур от начальной до температуры горения оказывается пройденным за 10^{-2} сек» [10, стр. 1118]. Указанное обстоятельство отмечается и в книге [129]. Это соображение, однако, снимается тем, что температура воспламенения в специальных условиях может быть определена и при периодах индукции, соответствующих длительности пребывания газа в зоне пламени, например методом адиабатического сжатия или по воспламенению в ударной волне. Но с учетом зависимости температуры

воспламенения от располагаемого периода индукции:

$$\tau \sim \exp(E/RT_B) \\ \text{или} \\ T_B \sim \lg \tau (R/E \cdot \lg e) \quad (12.7)$$

сильное возрастание u_r по схеме Маллара и Ле Шателье можно ожидать только при подогреве исходной смеси до температур, значительно превышающих температуры воспламенения, измеренные при относительно длинных периодах индукции. Подогрев же до температуры воспламенения, соответствующей очень коротким периодам индукции, например при помощи адиабатического сжатия, приводит к самовоспламенению с последующим распространением пламени с очень большими скоростями, иногда превышающими скорость звука (см., например, § 24). Таким образом, оказываются неубедительными и соображения против применения в пламенах понятия температуры воспламенения, приведенные в п. 1. Причины неприменимости к процессу распространения пламени понятия температуры воспламенения следует поэтому искать не в условности этой величины и, в частности, не в ее зависимости от аппаратурных условий, от периода индукции и т. п. и не в противоречии опытных данных с теоретической зависимостью u_r (T_0 , T_B), а в принципиальном различии природы явлений самовоспламенения и распространения пламени, которое особенно наглядно проявляется в роли теплоотдачи из зоны реакции в свежий газ. При самовоспламенении именно соотношение между скоростью этой теплоотдачи со скоростью тепловыделения от реакции решает судьбу теплового самоускорения реакции и воспламенения. Наоборот, при распространении пламени, как это отметил Зельдович, «...тепло, передаваемое из зоны реакции несгоревшей смеси, нельзя считать потерей, так как это тепло возвращается в зону реакции в виде тепловой энергии несгоревшей смеси» [11, стр. 18]. Так же различна и роль диффузионного потока активных частиц из зоны реакции в свежий газ, затрудняющего развитие самовоспламенения и способствующего распространению пламени.

В то же время в пламени можно наметить температурную границу, ниже которой нагрев газа идет главным образом за счет теплопроводности от более нагретых слоев, т. е. где можно пренебречь тепловыделением от реакции, а выше которой возрастание температуры обусловлено главным образом ускорением химического превращения. Эта так называемая температура начала реакции при всей ее условности представляет реальную величину, показанную на схеме рис. 141 точкой, совпадающей с температурой воспламенения в старых схемах.

Основы современной тепловой теории распространения пламени

В первом опыте построения теории распространения пламени без применения температуры воспламенения, в работе Льюиса и Эльбе ([147], см. также [37, стр. 214]), пламя рассматривалось как непрерывное ускорение реакции. Тепловой поток из зоны реакции в свежий газ осуществляется как теплопроводностью, так и диффузионным перемешиванием свежего газа с продуктами сгорания. При этом в качестве «рабочей гипотезы» было принято, что «...сумма термической и химической энергии на единицу массы остается постоянной в любом элементарном слое между свежим и сгоревшим газом» (там же). Применительно к выбранному конкретному примеру, пламени распада озона, предполагалось учесть и роль диффузии активных центров — атомов О. Однако это не было реализо-

вано, поскольку одновременно было принято «...существование равновесия для реакции $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$, т. е. равновесная концентрация активных центров по всей реакционной зоне (см. замечание в работе [8, стр. 696]). Как мы увидим (см. § 13), пламя распада озона относится как раз к тому типу пламен, в распространении которых диффузия активных центров по существу не должна играть никакой роли. В итоге в работе Льюиса и Эльбе был дан метод численного решения уравнений теплового распространения пламени для частного случая пламени распада озона в принятых предположениях.

Последовательное применение чисто теплового механизма распространения пламени в общем виде впервые было осуществлено в работах Зельдовича и Франк-Каменецкого [9] и Семенова [30], создавших своего рода модельную схему для тепловой теории горения. Имея в виду недоразумения при употреблении терминов «тепловое» и «диффузионное» распространение пламени, Зельдович и Франк-Каменецкий дают следующее определение теплового механизма распространения пламени «...в случае реакций с неавтокаталитической кинетикой причиной вступления в реакцию свежего газа является нагревание его теплом, выделяющимся при реакции; поэтому такое распространение мы и называем тепловым. Это вовсе не значит, что в зоне пламени не происходит диффузии; в простейших случаях поле концентраций подобно полю температур, т. е. диффузионный поток столь же мощен, сколь и тепловой» [8]. При тепловом механизме распространения пламени диффузионное перемешивание свежего газа с продуктами сгорания можно рассматривать, как дополнительный, наряду с теплопроводностью, фактор переноса тепла. В приведенной формулировке тепловой механизм горения относится к неавтокаталитическим реакциям, для которых исключено само существование активных центров реакции. Что касается пламен с «автокаталитическими реакциями», то для них «...возможно распространение пламени с ничтожным разогревом и даже вовсе без всякого разогрева (холодные пламена); именно этот случай мы и называем диффузионным распространением» [8, стр. 694—695]. Задача тепловой теории горения, как она формулируется в этих работах, сводится к определению физико-химических условий, при которых возможно получение замкнутого аналитического решения системы уравнений баланса тепла и вещества, описывающих процессы теплопроводности и диффузии в пламени.

В стационарном случае, когда теплосодержание единицы объема газа в пламени неизменно во времени:

$$\partial(\rho H)/\partial t = \frac{d^2 T}{dx^2} - u_r \frac{c_p \rho_0}{\lambda} \frac{dT}{dx} + \frac{wQ}{\lambda} = 0, \quad (12.8)$$

где w — скорость реакции расходования горючего, г/см³·сек; Q — теплота сгорания на 1 г горючего; c_p — теплоемкость на 1 г смеси. В (12.8) пренебрегается теплоотдачей из пламени в стенки — радиационной и кондуктивной, а также изменением кинетической энергии при сгорании, что оправдано для относительно небольших скоростей горения. Так, при $u_r = 50$ см/сек и $T_r/T_0 = 7$, $\Delta(u^2)/2 = 10^{-2}(3,5^2 - 0,5^2)/2 \cdot 9,8 \cdot 427 \approx 1,4 \cdot 10^{-3}$ кал/г смеси, что составляет около $3 \cdot 10^{-5}$ от теплоты сгорания метановоздушной смеси. Аналогичное уравнение баланса вещества:

$$\frac{d^2(a/\rho)}{dx^2} - u_r \frac{1}{D_p} \frac{d(a/\rho)}{dx} - \frac{w}{D_p} = 0, \quad (12.9)$$

где (a/ρ) — число молекул горючего на 1 г смеси. Уравнения (12.8 и 12.9) дают стационарное распределение температуры и концентрации исходного вещества — a по x в одномерном пламени.

Принимая, что реакция развивается только при температуре, превышающей некоторую критическую — T_p , можно весь интервал от начальной до максимальной температуры пламени разделить на две зоны — *подогрева*, для $T < T_p$, и *реакции*, от T_p до $T_{\text{макс}}$. Для зоны подогрева (12.8) переходит в уравнение теплопроводности:

$$\frac{d^2T}{dx^2} - u_r \frac{c_p \rho_0}{\lambda} \cdot \frac{dT}{dx} = 0, \quad (12.10)$$

интегрирование которого в граничных условиях: $T = T_p$ при $x = 0$ и $T = T_0$ при $x = -\infty$, дает:

$$T = T_0 + (T_p - T_0) \exp \left(u_r \frac{c_p \rho_0}{\lambda} x \right) \quad (12.11)$$

— уравнение распределения температуры в зоне подогрева пламени, выведенное Михельсоном [24, стр. 110]. Ввиду асимптотического снижения температурной кривой к начальной температуре конечное значение ширины зоны подогрева может быть получено из (12.11) при выборе определенных значений температуры начала реакции T_p и нижней температурной границы начала подогрева — T_0' на рис. 141.

Для температур выше T_p в зоне реакции остается полное уравнение теплового баланса (12.8), решение которого должно дать искомую зависимость скорости горения от скорости реакции и физико-химических свойств смеси — плотности, теплопроводности, теплоемкости и теплоты сгорания. Одна из принципиальных трудностей при решении уравнения (12.8), связанная с конечной протяженностью зоны реакции, охватывающей более или менее значительный интервал температур*, устраняется фундаментальным для теории предположением, что тепловыделение от реакции сосредоточено в очень узком интервале температур вблизи максимальной, так что:

$$T_p \simeq T_{\text{макс}}. \quad (12.12)$$

Напомним, что характеристический интервал температур, на котором скорость реакции снижается в e раз: $\Delta T = RT_{\text{макс}}^2/E$. По оценке Семенова, с достаточной точностью можно принять для зоны реакции такой температурный интервал, в котором скорость реакции уменьшается в $e^2 = 7.2$ по сравнению с максимальной при $T_{\text{макс}}$, т. е. чтобы $(T_{\text{макс}} - T_p) \geq 2RT_{\text{макс}}^2/E$. При $T_{\text{макс}} = 2500^\circ \text{K}$, $(T_{\text{макс}} - T_p) = 625^\circ$ при $E = 40 \text{ ккал}$, 415° при 60 ккал и 342° при 80 ккал . Таким образом, для воздушных пламен только при $E \geq 40 \text{ ккал}$ может быть оправдано отнесение всего процесса химического превращения в пламени к температуре, близкой к максимальной.

Существенным следствием из (12.12) является то, что «...в зоне, в которой фактически протекает реакция, расходуется на разогрев реагирующего газа до окончательной его температуры ... $T_{\text{макс}}$ мало по сравнению со всем выделяющимся теплом реакции. Приближенно мы можем считать, что все тепло из зоны реакции отводится теплопроводностью» [9, стр. 102]. В приведенных предположениях температура в зоне реакции является практически постоянной и, следовательно,

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{T=T_{\text{макс}}} = 0, \quad (12.13)$$

так что (12.8) упрощается в

$$\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{wQ}{\lambda} = 0. \quad (12.14)$$

* Это, в свою очередь, обусловлено самим характером зависимости скорости реакции от температуры по закону Аррениуса.

Его интегрирование в пределах: $x = 0$ ($T = T_p$) и $x = \delta_p$ ($T = T_{\text{макс}}$) дает:

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=\delta_p} - \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = - \sqrt{2 \frac{Q}{\lambda} \int_{T_p}^{T_{\text{макс}}} w dT} \quad \text{или, учитывая (12.13):}$$

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = \sqrt{2 \frac{Q}{\lambda} \int_{T_p}^{T_{\text{макс}}} w dT}. \quad (12.15)$$

Тот же градиент температуры на границе зоны подогрева может быть определен и из решения уравнения теплопроводности (12.10). Приняв в нем для холодной границы $(dT/dx)_{x=-\infty} = 0$ и, по условию, $T_p = T_{\text{макс}}$, получают:

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = u_r \rho_0 \bar{c}_p (T_{\text{макс}} - T_0) / \lambda = u_r \rho_0 L / \lambda, \quad (12.16)$$

где $L = \bar{c}_p (T_{\text{макс}} - T_0)$ — теплотворность горючей смеси, кал/г. Уравнение (12.16) означает, что «...тепловой поток из зоны реакции равен полному количеству тепла, выделяющемуся в пламени в единицу времени» [9, стр. 103].

Приравняв (12.15) и (12.16), получаем выражение для скорости горения в общем виде:

$$u_r = \frac{1}{\rho_0 L} \sqrt{2 \lambda Q \int_{T_p}^{T_{\text{макс}}} w dT}, \quad (12.17)$$

или с заменой $L \rho_0 = Q a_0$, где a_0 — начальная концентрация горючего:

$$u_r = \sqrt{\frac{2 \lambda}{\rho_0 L a_0} \int_{T_p}^{T_{\text{макс}}} w dT}. \quad (12.18)$$

При интегрировании $\int w dT = \int K \exp(-E/RT) \cdot dT$, используя прием, упомянутый в § 10 (стр. 147), заменяют $\exp(-E/RT) \simeq \exp(-E/RT_{\text{макс}}) \times \exp(-E \cdot \Delta T / RT_{\text{макс}}^2)$, т. е., заменяя $T \simeq T_{\text{макс}}^2 / (T_{\text{макс}} + \Delta T)^*$. Эта замена оправдана в той мере, в какой близко к действительности исходное предположение о сосредоточении реакции в очень узком интервале температур вблизи $T_{\text{макс}}$. После указанной замены

$$\int_{T_p}^{T_{\text{макс}}} K \exp(-E/RT) \cdot dT \simeq K \exp(-E/RT_{\text{макс}}) \cdot (RT_{\text{макс}}^2/E) \times$$

$$\times [\exp(-E \cdot \Delta T / RT_{\text{макс}}^2)]_{\Delta T_p}^0.$$

При достаточно большом E и невысоком $T_{\text{макс}}$ $\exp(-E \Delta T / RT_{\text{макс}}^2) \ll 1$. Например, при $E = 60 \text{ ккал}$ и $T_{\text{макс}} = 2000^\circ \text{K}$, $\Delta T = 300^\circ$ и $\exp(-E \cdot \Delta T / RT_{\text{макс}}^2) \simeq 0.1$. В этих условиях: $[\exp(-E \cdot \Delta T / RT_{\text{макс}}^2)]_{\Delta T_p}^0 \simeq 1 - \exp(-E \cdot \Delta T / RT_{\text{макс}}^2) \simeq 1$.

$$\int_{T_p}^{T_{\text{макс}}} w dT = K \exp(-E/RT_{\text{макс}}) \cdot RT_{\text{макс}}^2/E \quad (12.19)$$

и

$$u_r = \sqrt{\frac{2 \lambda_{\text{макс}} K R T_{\text{макс}}^2}{\rho_0 L a_0 E} \exp(-E/RT_{\text{макс}})}. \quad (12.20)$$

* При этом производится замена: $dT = -d(\Delta T)$, и пределов интегрирования из $\Delta T_p = 0$; $\int_{T_p}^{T_{\text{макс}}} \exp(-E \cdot \Delta T / RT_{\text{макс}}^2) dT = \frac{RT_{\text{макс}}^2}{E} [\exp(-E \cdot \Delta T / RT_{\text{макс}}^2)]_{\Delta T_p}^0$.

Тот факт, что T_p^* не входит в окончательные соотношения для скорости горения, играя таким образом, по выражению Семенова, роль «математического приема» [30, стр. 458], отнюдь нельзя рассматривать, как свидетельство переальности этой величины. Следует помнить, что величина T_p^* элиминируется только в определенных предположениях, в результате замены температуры начала реакции максимальной температурой пламени.

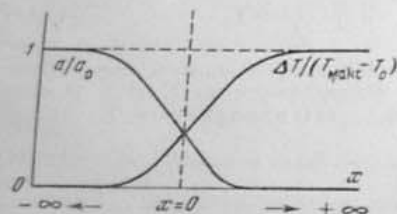


Рис. 142. Распределение температуры и концентрации исходного вещества в зоне пламени при $\lambda/c_p \rho = D$.

Для пламени с реакцией нулевого порядка, когда скорость реакции не зависит от концентраций реагирующих компонентов, уравнение (12.20) дает окончательное соотношение для скорости горения в зависимости от физико-химических свойств смеси (ρ_0 , L , E) и состояния сгоревшего газа ($T_{\text{макс}}$, $\lambda_{\text{макс}}$). Но для практически важных случаев, пламени с реакцией порядка выше нулевого, необходимо определение фактических концентраций реагирующих компонентов в зоне реакции, вблизи $T_{\text{макс}}$ с учетом происходящего параллельно кондуктивному переносу тепла диффузионного перемешивания свежего газа с продуктами сгорания, согласно (12.9). Для сведения уравнений (12.8) и (12.9) к одному, необходимо иметь определенное соотношение между изменениями температуры и концентраций, например, горючего по x в пламени. Наиболее просто такое соотношение получается, если предположить равенство коэффициентов температуропроводности и диффузии: $\frac{\lambda}{c_p \rho} = D$. В этом случае изменение относительной концентрации a/a_0 исходного вещества по x будет представлено кривой, зеркально симметричной по отношению к кривой распределения относительного повышения температуры $\Delta T / (T_{\text{макс}} - T_0)$ (рис. 142) — убыль химической энергии на 1 г смеси, соответствующая понижению концентрации реагирующего компонента, компенсируется увеличением теплосодержания смеси, так что их сумма остается постоянной и равной начальной энтальпии исходной смеси:

$$\bar{c}_p T + \frac{Qa}{\rho} = \bar{c}_p T_0 + \frac{Qa_0}{\rho} = c_p T_{\text{макс}}. \quad (12.21)$$

Это положение, принятое при построении теории распространения пламени распада озона (см. стр. 178), в дальнейшем было подвергнуто радикальному пересмотру, и те же авторы пришли к заключению, что диффузионное перемешивание свежего газа с продуктами сгорания происходит со значительно меньшей скоростью, чем перенос тепла теплопроводностью, так что повышение энтальпии в результате нагрева смеси значительно превышает ее уменьшение в результате разбавления свежей смеси продуктами сгорания. Авторы даже считают возможным в качестве «хорошего приближения» вообще пренебрегать диффузионным членом в основном уравнении [149, стр. 346, 417]. В итоге энтальпия в пламени остается постоянной только для исходного и конечного состояний, а в промежуточной зоне подогрева создается «горб» энтальпии. Наличие такого «барьера энергии» авторы считают по существу необходимым для распространения пламени и особенно для теплового механизма зажигания горючей смеси (см. § 15).

Из (12.21) следует:

$$a/a_0 = (\rho/\rho_0) \cdot (T_{\text{макс}} - T) / (T_{\text{макс}} - T_0). \quad (12.22)$$

Это дает возможность выразить концентрации реагирующего компонента через относительное изменение температуры. Согласно (12.22), если реакция развивается вблизи $T_{\text{макс}}$ то она должна происходить в смеси, состоящей в основном из продуктов сгорания. Например, при $T_0 = 300^\circ \text{K}$ и $T_{\text{макс}} = 2000^\circ \text{K}$, $T_p = 1700^\circ \text{K}$, $(a/a_0) \approx (300/1700)^2 \approx 0.03$, т. е. химическое превращение происходит в смеси, содержащей около 97% продуктов сгорания и лишь 3% исходного свежего газа. Химическая реакция возникает и развивается в смеси, сгоревшей на 97%.

Подстановка уравнения (12.22) в выражения для скорости реакции первого порядка: $w = k \cdot a \exp(-E/RT)$ и второго порядка $w = k \cdot a^2 \times \exp(-E/RT)$ дает выражения для них в функции одного переменного — текущей температуры. Применяя затем тот же прием замены $\exp(-E/RT)$, получают для мономолекулярной реакции

$$u_T = \sqrt{\frac{2\lambda_{\text{макс}} c_p k}{\rho_0 L^2} \left(\frac{T_0}{T_{\text{макс}}}\right)^2 \cdot \left(\frac{RT_{\text{макс}}}{E}\right)^2 \exp(-E/RT_{\text{макс}})}, \quad (12.23)$$

для бимолекулярной реакции

$$u_T = \sqrt{\frac{4\lambda_{\text{макс}} (ka_0) c_p^2}{\rho_0 L^3} \left(\frac{T_0}{T_{\text{макс}}}\right)^2 \cdot \left(\frac{RT_{\text{макс}}}{E}\right)^3 \exp(-E/RT_{\text{макс}})}. \quad (12.24)$$

Процедура решения обобщенного уравнения теплового баланса изложена в работе Семенова [30, § 3]. Там же показано, что объединение уравнений (12.8) и (12.9) возможно и в общем случае, когда $\frac{\lambda}{c_p \rho} \neq D$.

Получаемые при этом формулы для скоростей горения отличаются от (12.23) и (12.24) тем, что в подкоренное выражение входят множители — для мономолекулярной реакции $-(A/B)$, для бимолекулярной $-(A/B)^2$, где $A: B = (\lambda/c_p) : D\rho$.

Согласно общей концепции тепловой теории, ширина зоны реакции представляет условную величину, зависящую от того, какой температурный интервал $(T_{\text{макс}} - T_p)$ будет принят для зоны реакции. Среднее значение температурного градиента между 0 для $T = T_{\text{макс}}$ и (12.16) для $T = T_p$:

$$(dT/dx)_{\text{ср}} = \frac{1}{2} \frac{u_T \rho_0 L}{\lambda}. \quad (12.25)$$

Интегрирование в пределах x от 0 до δ_p , T от T_p до $T_{\text{макс}}$ дает:

$$\delta_p = 2(T_{\text{макс}} - T_p) \lambda / u_T \rho_0 L. \quad (12.26)$$

Приняв, например, зону реакции, соответствующей двум характеристическим интервалам, т. е. $(T_{\text{макс}} - T_p) = 2RT_{\text{макс}}^2/E$, получают:

$$\delta_p = (2RT_{\text{макс}}^2/E) \cdot (\lambda/u_T \rho_0 L). \quad (12.27)$$

Аналитические выражения для скорости горения, полученные при помощи приближенного метода решения уравнений (12.8) и (12.9), будут тем ближе к истинным соотношениям, чем точнее оправданы исходные предположения. Но и с таким ограничением приближенные формулы (12.23) и (12.24) могут служить для ориентировочной оценки кинетических

характеристик реакций, идущих в пламенах, в том числе для проверки того, в какой мере выполняется для них предположение о локализации реакции вблизи максимальной температуры пламени.

В работе Зельдовича 1948 г. [13] были изложены основы общего метода численного интегрирования уравнений пламени без ограничивающих предположений ни о зависимости скорости реакции от температуры, ни о соотношении между D и (λ/c_p) . Большое число опубликованных за последнее десятилетие теоретических работ содержит различные варианты решения уравнений пламени как приближенными методами, так и численным интегрированием с определением u_r как собственного значения, удовлетворяющего уравнениям пламени в заданных граничных условиях*. Оставляя вне рассмотрения математическую сторону этих работ, мы коснемся их в дальнейшем лишь в той части, в которой они связаны с кинетической стороной явлений горения — основным предметом настоящего исследования.

Зависимость скорости горения от теплопроводности смеси

Зависимость скорости горения от теплопроводности определяется согласно (12.20) соотношением:

$$u_r \sim (\lambda / c_p \cdot \rho)^{1/2}, \quad (12.28)$$

проверка которого осложняется тем, что λ входит в выражение для температуропроводности $\kappa = \lambda / c_p$, и тем, что все входящие в это выражение множители должны быть отнесены к условиям зоны реакции — соответствующим составу смеси и температуре. Это осложнение пытались обойти сравнением скоростей горения для таких смесей, для которых различалась бы только величина λ , при неизменных теплоемкости и температуре горения, например для смесей с He и A в качестве инертных разбавителей. При таком сопоставлении отношений скоростей горения и теплопроводностей обычно упускали из виду изменение и плотности.

Коуард и Пейман [70] на основании сопоставления измеренных Хартвеллом в трубе фундаментальных скоростей пламени для смесей $\text{CH}_4 + 2[\text{O}_2 + 3,8 \text{ A (He)}]$: $u_F = 59 \text{ см/сек}$ для A и 82 см/сек для He приходят к заключению, что «... хотя теплопроводности этих смесей при температурах пламени и не были измерены, является несомненным, что их отношения фундаментальных скоростей пламени (1,4). Отсюда следует, что скорость распространения пламени не выражается точно какой-либо из приведенных формул...», имея в виду формулы типа (12.4) или (12.6).

Вычисленные Бехертом [48] по аддитивной формуле теплопроводности для этих тройных смесей дали отношение $\lambda_{\text{He}}/\lambda_{\text{A}} = 4,4$, а измеренные при 0° [63] — 4,1. Наконец, Бартоломэ [45] пригодит результаты расчета теплопроводностей для тех же смесей при 2000° K , произведенные Шеффером, — $2,68$ и $4,66 \cdot 10^{-4} \text{ кал/град} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}$ для смесей с A и He соответственно. Получив, согласно этим данным, отношение $(\lambda_{\text{He}}/\lambda_{\text{A}})^{1/2} = 1,32$, практически совпадающее с отношением скоростей горения по опытам Хартвелла, автор приходит к выводу, что «...эти данные укрепляют то мнение, что, по крайней мере, для низкотемпературных пламен основное представление тепловой теории является верным».

Однако в действительности и это совпадение не дает количественного подтверждения зависимости (12.28), поскольку здесь не учитывается

* См. обзор этих работ в [90], а также обобщающие доклады Хиршфельдера [124, 122], Кармана [131, 132], Снолдинга [192].

изменение ρ_0 . С учетом последнего обстоятельства, получаем для тех же смесей с A и He следующие отношения величин:

λ	λ/ρ_0	$(\lambda/\rho_0)^{1/2}$
4,1	13,5	3,7
1,7	5,6	2,4

Как видно, отношение величин $(\lambda/\rho_0)^{1/2}$ даже при минимальном отношении теплопроводностей (по Шефферу) далеко превосходит отношение скоростей горения для смесей с He и A.

В работе Моргана и Кейна [158] приведены результаты измерений скоростей горения и ширины зоны реакции, как расстояния между границами зоны свечения и штирен-конусом (т. е. охватывающей часть зоны подогрева) для смесей ряда углеводородов с N_2 , He и A в качестве инертных разбавителей. Для смесей состава $\text{CH}_4 + 2[\text{O}_2 + 3,5 \text{ A (He)}]$, близкого к исследованным выше, для ширины зоны получено отношение $\delta_{\text{He}}/\delta_{\text{A}} = 1,35$. Из соображений размерностей следует:

$$\delta \sim \kappa/\bar{u}, \quad (12.29)$$

где средняя скорость течения газа в зоне $\bar{u} = (z+1)u_r/2$. При неизменной температуре горения $\bar{u}$ в (12.29) может быть заменено через u_r . Так как отношение u_r для этих смесей $\approx 1,9$, а минимальное отношение величин $\lambda \approx 5,6$, то отношение δ должно быть не меньше трех, что также далеко превосходит значение, установленное в этих опытах.

Количественное несоответствие опытных данных с формулами (12.28) и (12.29), среди прочих причин, может быть вызвано тем, что для фактических концентраций He и A в зоне реакции не только абсолютные отношения, но и отношения величин λ и ρ_0 существенно отличны от соответствующих исходной смеси. Но так как состав смеси непрерывно изменяется на всем протяжении зоны реакции в значительном интервале температур от T_p до $T_{\text{макс}}$, то количественная проверка теоретической зависимости скорости горения от теплопроводности становится практически неосуществимой при использовании приближенных формул типа (12.28).

§ 13. КИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНАХ

Температура начала реакции

Температура начала реакции в пламени условна в том же смысле, как условна граница, отделяющая период индукции от самовоспламенения — обе они определяются чувствительностью регистрирующего метода или условно принятой величиной предельной скорости реакции и тепловыделения. Но это не лишает их объективного кинетического значения, как начала прогрессирующего самоускорения реакции.

В пламени граница начала реакции определяется по отрыву фактической кривой ($T-x$), регистрируемой тем или иным способом, от кривой распределения температуры, соответствующей нагретому газу теплопроводностью (точнее, теплопроводностью и диффузионным перемешиванием). Расчет этой кривой производится по уравнению (12.11), в котором на весь диапазон температур от начальной до максимальной, т. е. с заменой в уравнении T_p на $T_{\text{макс}}$ и с определением локальных значений температурного градиента по фактической кривой ($T-x$). На рис. 143 приведены из работы Вольфарда и Гейдона [111]

кривые распределения температуры в разреженных пламенах ацетилена с воздухом ($\alpha = 1$) и с кислородом ($\alpha = 2,5$). Начало прогрессивного тепловыделения от реакции регистрируется здесь, начиная с $T_p > 700^\circ$, при максимальной температуре 1200° . Вблизи $700 - 800^\circ$ регистрируется и начало свечения. Аналогичным методом в работе Фридмана [95, 97] было выполнено траверсирование тонкой термпарой с керамическим покрытием в разреженном плоском пламени бедной пропановоздушной смеси с шириной зоны горения 20 мм. Определяя по кривой $T(x)$, на рис. 144, локальные значения (dT/dx) и соответствующие значения кондуктивной $\left[\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) \right]$ и конвективной $\left[u \rho c_p \frac{dT}{dx} \right]$ скорости переноса тепла, по их разности определяют локальную скорость тепловыделения $Q(x)$ кал/см³·сек, а после интегрирования от холодной границы $(-\infty)$ до x — интегральную скорость тепловыделения для

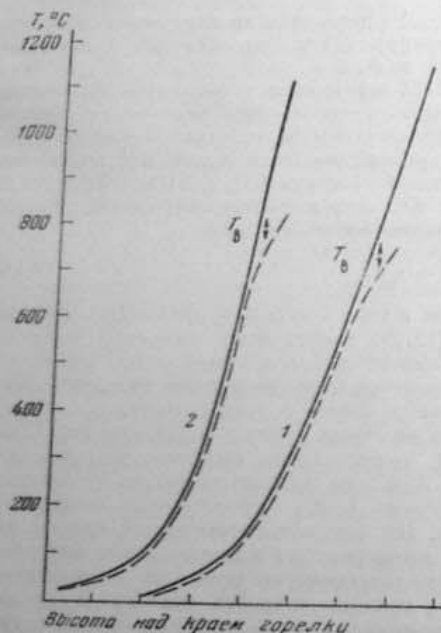


Рис. 143. Распределение температуры в зоне пламени ацетилена с воздухом и кислородом: 1 — 5,3% C_2H_2 , при 14,8 мм рт. ст.; 2 — 13,5% C_2H_2 с O_2 , при 4,8 мм (по Вольфарду и Гейлону [111]).

представляет меру скорости освобождения тепла при химическом превращении в пламени. Как видно из рис. 144, начало тепловыделения регистрируется уже вблизи 300° , а в начале зоны свечения, вблизи 800° , составляет около 14% от максимального. Однако, как отмечает автор, рассчитанная таким способом температура начала реакции весьма сильно зависит от принятого значения показателя в температурной зависимости $\lambda/\bar{c}_p \sim T^k$. Например, если при $k = 0,75$ $T_p \approx 300^\circ$, то при $k = 0,93$ $T_p \approx 1000^\circ$. Поэтому «...температура, при которой начинается тепловыделение, не может быть определена с высокой точностью даже при весьма надежном методе траверсирования температур, пока не будет известна с достаточной точностью теплопроводность газа при этих температурах». Но как бы ни была велика эта погрешность, тепловыделение, во всяком случае, должно начинаться после возникновения свечения, т. е. в данном случае не выше 800° при максимальной температуре 1310° .

Приведенное на рис. 137 из опытов Диксон-Льюиса распределение температур в плоском пламени стехиометрической метановоздушной

термпарой с керамическим покрытием в разреженном плоском пламени бедной пропановоздушной смеси с шириной зоны горения 20 мм. Определяя по кривой $T(x)$, на рис. 144, локальные значения (dT/dx) и соответствующие значения кондуктивной $\left[\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) \right]$ и конвективной $\left[u \rho c_p \frac{dT}{dx} \right]$ скорости переноса тепла, по их разности определяют локальную скорость тепловыделения $Q(x)$ кал/см³·сек, а после интегрирования от холодной границы $(-\infty)$ до x — интегральную скорость тепловыделения для

$$\int_{-\infty}^x Q(x) dx = Nu \rho_0 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (13.4)$$

Их отношение

$$A = \frac{\int_{-\infty}^x Q(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} Q(x) dx}$$

смеси получено оптическим методом. Отрыв рассчитанной кривой теплопроводности от фактического распределения температуры происходит, по оценке автора, около $1100 - 1300^\circ$, что почти на 1000° ниже максимальной температуры пламени $T_{\text{макс}} = 2200^\circ \text{ К}$. Аналогичные измерения для пламени водородовоздушной смеси в [73] оказались невозможными использовать для оценки T_p вследствие значительно больших погрешностей измерений для малых значений $\text{grad } n$ (показателя преломления).

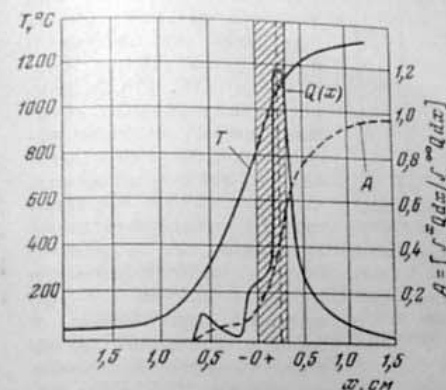


Рис. 144. Распределение температуры (T), скорости тепловыделения ($Q(x)$) и относительного выделения тепла (A) в зоне пламени пропановоздушной смеси; $\alpha = 1,85$; 0,06 атм.

Заштрихована зона свечения (по Фридману и Бурне [97]).

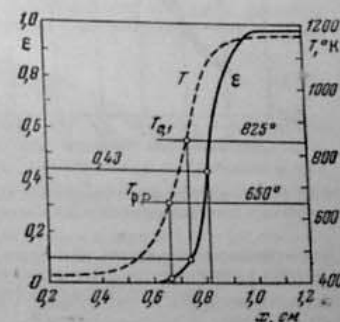


Рис. 145. Распределение температуры (T) и степени завершения реакции (ϵ) в плоском пламени этиленовоздушной смеси

(по Бергойну и Вейнбергу [58]).

В работе Бергойна и Вейнберга [57, 58] оптическим же методом по отклонению серии параллельных пучков света были определены температурный профиль, плоского пламени бедной этиленовоздушной смеси ($\alpha = 3$), а затем, так же как в [97], локальные значения скорости тепловыделения на 1 см² фронта пламени — $Nu \rho_0 \bar{c}_p$ кал/см²·сек, где ϵ — доля завершения реакции в данном сечении пламени, величина аналогичная отношению A в работе [97]. Как видно на рис. 145, $\epsilon = 2\%$ уже при 380° и $\approx 10\%$ при 550° , при максимальной температуре пламени — 900° .

Оценка теплового потока в пламени только через кондуктивный перенос, без учета диффузионного перемешивания свежей смеси с продуктами сгорания, является общим для всех приведенных расчетов этого рода. Но это отнюдь не означает, как отмечается в [57], что «...за счет диффузионных процессов осуществляется лишь пренебрежимо малая доля общего переноса энергии в пламени». Пренебрежение диффузионным переносом оправдано до тех пор, пока $\frac{\lambda}{c_p} \rho \gg D$, а не только

при $\frac{\lambda}{c_p} \rho \gg D$, как предполагается.

В работе Фристрона и др. [102] температурное поле пламени исследовалось по изменению вектора скорости течения газа методом трассирующих частиц (см. § 11). Как видно на рис. 146, непосредственно у нижней границы зоны свечения наблюдается резкое увеличение температурного градиента, свидетельствующее о начале значительного

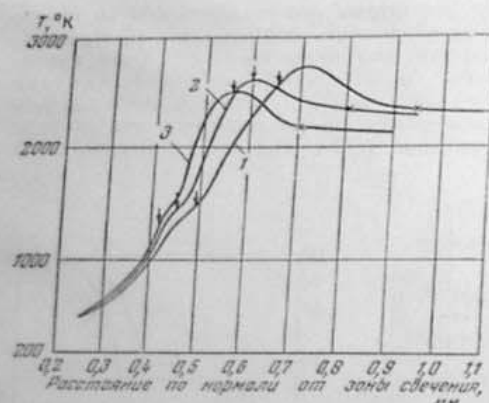


Рис. 146. Температурные профили в пламенах смесей пропана с воздухом различного состава при 1 атм: 1 — $\alpha = 0,81$; 2 — $\alpha = 0,96$; 3 — $\alpha = 1,07$; стрелками указаны границы светящейся зоны, крестиками — температуры, вычисленные по термодинамическим данным (по Фрастрому с сопр. [102]).

численных для $E_{\text{эф}} = 20$ ккал, следует, что в углеводородовоздушных пламенах зона реакции охватывает около двух характеристических интервалов; это означает, что в приведенных измерениях скорость реакции у нижней границы реакционной зоны составляла приблизительно $1/e^2 \approx 15\%$ от максимальной.

Таблица 10

Протяженность зоны реакции по температуре в пламенах углеводородов

№	Угле- водород	α	$T_{\text{макс}}$ К	T_p К	$\frac{(T_{\text{макс}} - T_p)}{(R T_{\text{макс}}^2 / E)}$
1	C_2H_2	2,5	1470	1020	2,1
2	C_3H_8	1,9	1580	1070	2,4
3		1,1	2500	1470	1,7
4		0,9	2700	1470	1,7
5		0,7	2010	900	2,7
6	CH_4	1,0	2200	1300	1,9
7	C_2H_4	3,0	1170	650	3,8

Эффективная энергия активации углеводородных пламен

Эффективная энергия активации в пламени может быть определена по изменению скорости горения с начальным подогревом смеси при помощи приближенных формул тепловой теории (12.23) и (12.24). Однако при этом следует учитывать, что само использование этих формул оправдано в той мере, в какой обосновано отнесение реакции к условиям максимальной температуры, т. е. при достаточно высоком значении $E_{\text{эф}}$. Применение же этих формул в условиях, когда заведомо $T_p < T_{\text{макс}}$

тепловыделения от реакции. Эти данные приведены в сводной табл. 10 (№№ 3, 4, 5), из которой видно, что начало реакции в пламенах смесей, близких к стехиометрическому составу, регистрируется при температурах, примерно на 1000° ниже максимальной, а в разбавленных смесях — на 500° . Столь раннее начало реакции отражает низкое значение эффективной энергии активации в таких пламенах, что, как будет показано ниже, подтверждается независимым ее определением — для приведенных в табл. 10 пламен $E_{\text{эф}} < 20$ ккал. Из приведенных в таблице значений характеристического интервала температур $RT^2/E_{\text{эф}}$, вы-

должно приводить к преувеличенным оценкам $E_{\text{эф}}$, поскольку при данном повышении начальной температуры ΔT_0 относительное увеличение температуры реакции $\Delta T_p/T_p$ тем меньше, чем выше принятое значение T_p . По двум причинам — и из-за самого увеличения T_p , и из-за уменьшения диссоциации. В формулах тепловой теории температурная зависимость для скорости горения определяется, помимо экспоненциального члена, совокупностью других зависящих от температуры множителей, различающихся для реакций первого и второго порядков. При использовании соотношений тепловой теории для определения $E_{\text{эф}}$ в пламени необходимо поэтому предварительное установление эффективного порядка реакции в пламени, например на основании зависимости скорости горения от давления:

$$u_r \sim (p^{n-1}/\rho_0)^{1/2} \sim p^{(n-2)/2}. \quad (13.2)$$

Из приведенной в статье Гарнера и др. [105] сводке современных опытных данных следует, что для пламен воздушных смесей C_2H_2 , C_2H_4 , C_4H_8 u_r или не зависит от давления, или падает с его повышением так, что $\nu = (n-2)/2 \leq 0$. Для воздушных смесей бензола, гептана и изоктана ν заключено в пределах $(-0,23) \div (-0,40)$, на основании чего принимается обобщенная формула $u_r \sim p^{-\nu/2}$.

Эджерсон и Сен [82] для плоских пламен воздушных смесей метана, пропана, этилена и ацетилена в диапазоне давлений 200—500 мм рт. ст. получили $\nu \approx (-0,29) \div (-0,49)$. Измерения скорости горения по величине поверхности шпирев-конуса в [106] дали $\nu = 0$ для быстрых пламен (C_2H_2 , CO) и $\nu = (-0,18) \div (0,35)$ для медленных пламен (CH_4 , C_2H_6 , $i = C_4H_8$, C_2H_4).

В работе [191] на основании измерений скорости пламени вонизационным методом в сферической бомбе и расчете u_r по способу Мантова и др. (11.13) получена зависимость u_r от давления общего вида:

$$u_r \sim \exp[b(1 - p^x)], \quad (13.3)$$

где $b = 0,3$ для всех пламен, а $x = 0,54$ для медленно горящих метановоздушных смесей (уменьшение u_r с повышением давления) и $x = -0,145$ для быстро горящих метанокислородных смесей (рост u_r с повышением давления). Однако изменение u_r в этих условиях может быть искажено нарушением с повышением давления ламинарного режима горения, что должно особенно сильно проявляться как раз в быстрогорящих смесях (см. § 11).

Приведенный обзор опытных данных показывает, что в углеводородных пламенах эффективный порядок реакции заключен в пределах $1 < n < 2$. Само наличие дробных значений n отражает сложный характер реакций в пламенах углеводородов. В дальнейшем в расчетах температурной зависимости u_r будет использована формула для бимолекулярной реакции (12.24). Выделение в (12.24) всех зависящих от T_0 и $T_{\text{макс}}$ членов, в том числе и отношения $\left(\frac{\lambda}{c_p}\right)^2 = \left(\frac{\lambda}{c_p} \cdot p \cdot D\right)^2$, произведе-

но в работе Даггера [77] с использованием следующих температурных зависимостей: $\lambda \sim T_{\text{макс}}^{0,84}$; $c_p \sim T_{\text{макс}}^{0,09}$; $D \sim T_{\text{макс}}^{1,67}$. Добавляя зависимость для множителя числа столкновений $k \sim T_{\text{макс}}^{1/2}$, а также учитывая $\rho_0 \sim T_0^{-1}$; $a_0 \sim T_0^{-1}$; $L = c_p(T_{\text{макс}} - T_0)$, получаем:

$$u_r \sim T_0 \cdot T_{\text{макс}}^{2,7} \cdot (T_{\text{макс}} - T_0)^{-1,5} \cdot \exp(-E/2RT_{\text{макс}}) \sim B \cdot \exp(-E/4T_{\text{макс}}). \quad (13.4)$$

Учитывая приближенный характер расчета, изменение температуры горения при изменении начальной температуры определялось по эмпирическому соотношению:

$$T_{\text{макс}} = T_{\text{макс}} + 0,5 \cdot \Delta T_0, \quad (13.5)$$

как в [77]. Для сокращения вычислений при определении E по наклону прямых в координатах: $\lg(u_r/B) - 1/T_{\text{макс}}$, величина $E_{\text{эф}}$ определялась

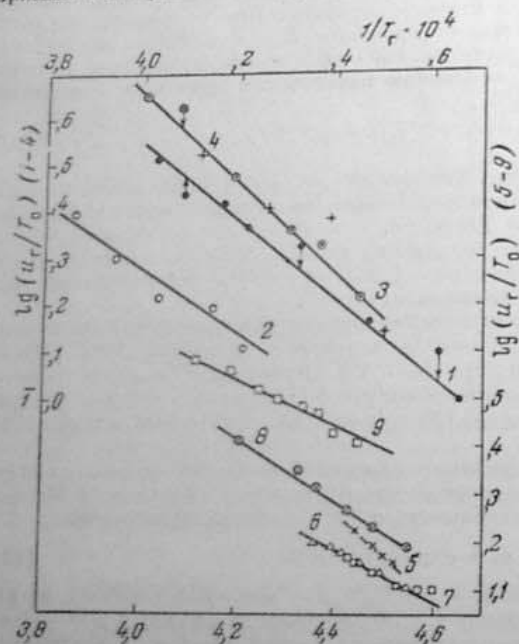


Рис. 147. Определение эффективной энергии активации горения углеводородов и окиси углерода по зависимости скорости горения от начальной температуры смеси.

N	Знак	Горючее
1	●	CH ₄
2	○	CO
3	×	C ₂ H ₆
4	+	CH ₃
5	△	C ₂ H ₄
6	▽	C ₂ H ₂
7	□	C ₃ H ₈
8	◇	C ₄ H ₁₀
9	○	C ₃ H ₆

воздушных и близких по температуре пламени описанным способом.

1. В опытах Саксе [179] наблюдалось изменение скорости горения по высоте конуса пламени в кислородных смесях метана (по-видимому, с большим избытком горючего), при повышении предварительного подогрева смеси от 20 до 1000°. Максимальное увеличение u_r составляло 1:3, но массовая скорость горения или пропорциональная ей

величина (u_r/T_0) не только не возрастает, но даже уменьшается с повышением T_0 , приблизительно вдвое по сравнению с исходной при 0°.

Очень слабое увеличение u_r отмечено и в работе Саксе и Бартоломе [180] для углеводородовоздушных пламен в интервале 20—100°. Приведенная скорость горения (u_r/T_0) для ипентана и триптана остается неизменной, а для бензола уменьшается на 7%. Вычисление по данным обеих работ Саксе при помощи формулы [13.4] должно дать, как очевидно, значения $E_{\text{эф}} < 0$. Отметим, что это снижение «приведенной»

скорости горения, наблюдаемое уже при подогреве до 100°, невозможно объяснить частичным выгоранием смеси перед ее поступлением в горелку и не подтверждается приводимыми ниже данными других авторов. Эти данные приведены в виде графиков в координатах ($\lg u_r/T_0 - 1/T_{\text{макс}}$) на рис. 147. В одном из первых систематических исследований этого рода — работе Пассауэра [170], зависимость u_r от начальной температуры описывалась эмпирической формулой: $u_r \sim T_0^2$ K, позднее подтвержденной измерениями скорости пламени в смесях CO с воздухом в трубе [4] (о методике см. § 11 стр. 158). Обращает внимание на значительный разброс результатов опытов [170] и особенно [128]* по сравнению с более современными измерениями, что, несомненно, связано с прогрессом в технике измерений скорости горения в пламени горелки.

На этом основании в сводке значений $E_{\text{эф}}$, рассчитанных при помощи уравнения (13.4), приведенных в табл. 11, следует придавать больший удельный вес тем, при вычислении которых использованы более точные измерения (5—9 на рис. 147).

Как видно из рис. 147, наиболее достоверные значения $E_{\text{эф}}$ для углеводородных пламен расположены в пределах 5—25 ккал.

Данные Датгера [77] были использованы самим автором для сопоставления относительного изменения скорости горения с вычисленным по тепловой теории Зельдовича и Франк-Каменского и по «диффузионной» теории Темфорда и Пиза (см. § 14). При расчете по тепловой теории было принято для пропана значение $E_{\text{эф}} = 38$ ккал на основании опытов Пиза по медленному окислению в интервале 300—343° [129, стр. 430], для этилена $E_{\text{эф}} = 40$ ккал, по опытам Хиншельвуда по окислению в интервале 400—500° [28, стр. 415]. Но, как видно на рис. 148, рассчитанное таким способом относительное изменение u_r с T_0 больше того, которое наблюдается на опыте. Отсюда видно, что действительные значения $E_{\text{эф}}$, соответствующие этим опытным данным, ниже принятых в расчетах. Этот факт свидетельствует также о том, что энергии активации реакций медленного окисления углеводородов не имеют прямого отношения к энергии активации в пламенах.

* См. данные рис. 147, отмеченные крестиками (*).

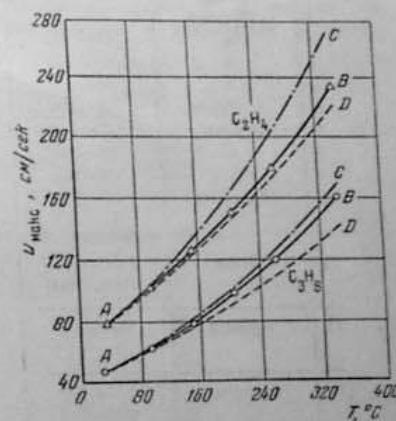


Рис. 148. Зависимость максимальной скорости горения смесей этилена и пропана с воздухом от начальной температуры смеси.

AB — опытные данные; AC и AD — вычислено по тепловой и диффузионной теориям соответственно (по Датгеру [77]).

Таблица 11

Энергии активации в пламенах углеводородов.
А. По изменению u_r с T_0

№	Горючее	Интервал температур, °C	$E_{эф}$, ккал	График на рис. 147	Ссылка на литературу
1	Метан	20—680	34,4	1	[178]
2	Пропан	31—126	27,0	5	[107]
3	"	20—200	5,2	6	[54]
4	"	29—343	24,4	8	[77]
5	"	38—150	24,0		[78]
6	н. Бутан	60—200	45,7	7	[54]
7	Этилен	20—515	48	3	[170]
8	"	40—345	13,0	9	[77]
9	"	38—150	0		[78]
10	Изооктан	38—150	29		[78]

Б. По изменению скорости реакции в пламени

11	Метан	1400—1700 1700—1900	12,3 21,5	[76] [76]
12	Пропан	620—830	9 (средняя) 23 (максимальная)	[97]
13	Этилен	555—700 700—780	12 22	[58] [58]

В работе [78], помимо использованных выше скоростей горения для воздушных смесей, при двух начальных температурах, приводятся данные о скоростях горения стехиометрических смесей пропана, изооктана и этилена с различной концентрацией O_2 в атмосфере—от 17 до 50%. По

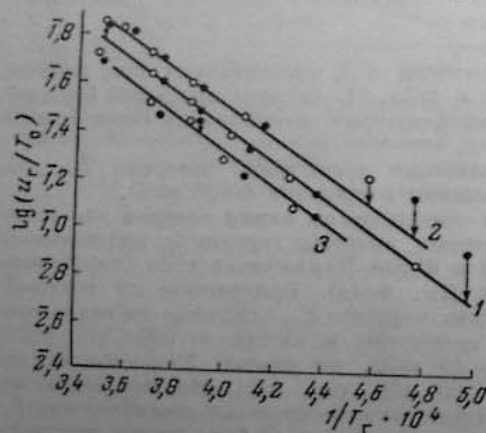


Рис. 149. Определение эффективной энергии активации горения стехиометрических смесей пропана, этилена и изооктана.

Величина $\frac{(O_2)}{(O_2) + (N_2)}$ изменялась от 1,16 до 0,35 (по Даттеру и Грейбу [78]). • $T_0 = 38^\circ$; ○ $T_0 = 145^\circ$. 1 — C_3H_8 ; 2 — C_2H_4 ; 3 — C_8H_{18} .

этим данным для каждого горючего наблюдается в общем регулярное (за исключением отдельных точек) возрастание u_r с $T_{макс}$ по единой прямолинейной зависимости — $\lg(u_r/T_0) = -1/T_{макс}$ для двух начальных температур (рис. 149). Однако рассчитанные из этих данных значения $E_{эф}$ по (13.4) оказываются в пределах 40—60 ккал, что значительно превосходит величины, определенные ранее по увеличению T_0 (см. в табл. 11 №№ 5, 9, 10). Это означает, что наблюдаемое возрастание скорости горения в этих условиях следует относить не только за счет повышения температуры горения, в том числе с учетом зависимости от $T_{макс}$

и T_0 множителя B в уравнении (13.4), но также и за счет возрастания скорости реакции, благодаря повышенной парциальным давлениям топлива и кислорода по мере уменьшения концентрации инертного разбавителя (т. е. из-за возрастания общего числа столкновений реагирующих компонентов). Наглядную иллюстрацию влияния на скорость горения парциальных давлений реагирующих компонентов представляют результаты, приведенные в табл. 12 по данным работы [210]. Здесь скорости горения изменяются в отношении 1:2 при неизменных температуре горения и физических свойствах смеси, т. е. только за счет изменения парциальных давлений метана и кислорода в смеси.

Таблица 12

Скорости горения в пламенах метана при постоянных температурах.

Температура пламени, °K	Состав смеси	Скорость горения, см/сек
2000	$CH_4 + 2O_2 + 4,8N_2$	20
	$CH_4 + 5O_2 + 6,6N_2$	37
	$CH_4 + 8O_2 + 3,7N_2$	42
2250	$CH_4 + 2O_2 + 7,3N_2$	44
	$CH_4 + 4O_2 + 5,4N_2$	72
	$CH_4 + 8O_2 + 1,2N_2$	90
2500	$CH_4 + 2O_2 + 4,9N_2$	76
	$CH_4 + 5O_2 + 2,2N_2$	126
	$CH_4 + 7,2O_2$	140

Из приведенных примеров следует также, что попытки установления однозначных эмпирических соотношений между скоростями и температурами горения для различных видов горючих лишены рационального основания (см. например, [207]).

И малая точность при определении $E_{эф}$ по зависимости u_r от T_0 , и заведомое преувеличение E при использовании приближенных формул тепловой теории сообщает особый интерес методом определения E непосредственно по изменению скорости реакции в температурном поле пламени.

1. В работе Бергойна и Вейнберга [57, 58] после дифференцирования кривой $\varepsilon - x$ для этиленовоздушного пламени определяется величина $dz/dt = \frac{dz}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{dz}{dx} u(x)$, где $u(x) = u_r \cdot T/T_0$ — скорость течения газа в данном сечении зоны пламени. Величина dz/dt сек⁻¹, пропорциональная текущим значениям скорости реакции $w = a_0 \frac{dz}{dt}$ г/см³·сек, проходит через максимум у нижней границы зоны свечения (рис. 150), что объясняется «...конкуренцией между повышением температуры и понижением концентрации реагирующих компонентов». Такой же максимум для скорости тепловыделения наблюдается и в пропановоздушном пламени (рис. 144), но внутри зоны свечения.

Построенный по данным рис. 150 график в координатах $\lg(dz/dt) - 1/T$ на рис. 151 в пределах до температуры максимума скорости реакции приводит к двум значениям энергии активации: $E_{эф1} = 12$ ккал в интервале 825—970°K и $E_{эф2} = 22$ ккал в интервале 970—1050°K.

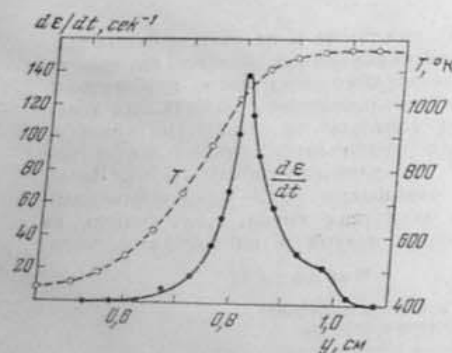


Рис. 150. Распределение температуры T и скорости реакции $d\epsilon/dt$ в пламени этиленовоздушной смеси

(по Бергойну и Вейнбергу [58]).

2. Разность ординат кривых 2 и 3 на рис. 137 (по данным Диксон-Льюиса) дает повышение температуры, обусловленное химической реакцией—

$\Delta T \sim \int_{-\infty}^{\infty} Q(x) dx$. Относя его к полному повышению температуры от сгорания $T = T_{\text{макс}} - T_0 \sim \int_{-\infty}^{\infty} Q(x) dx$, получим ϵ и, как прежде, $d\epsilon/dt$. На

рис. 152 значения этой производной ограничены температурами ниже 2000° , поскольку при более высоких температурах реакко возрастают погрешности расчета кондуктивного переноса тепла (из-за пренебрежения изменением состава газа в зоне реакции, что оправдано только для очень разбавленных низкотемпературных пламен). График рис. 153

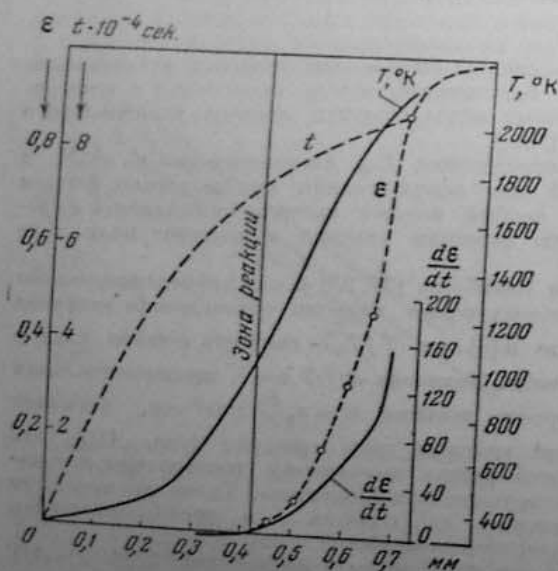


Рис. 52. Распределение величин ϵ , $\frac{d\epsilon}{dt}$ и температуры в пламени пропана в воздухе (по данным рис. 137).

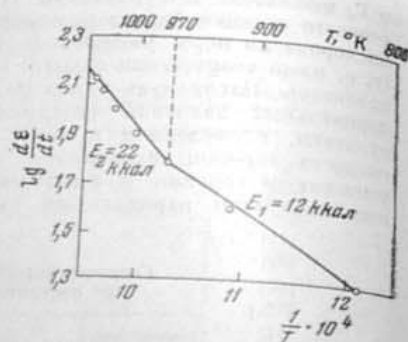


Рис. 151. Значения $E_{\text{эф}}$ для пламени смеси этилена с воздухом.

нему значению энергии активации в этом интервале $E_{\text{эф}} = 9$ ккал. Вместе с тем здесь явно имеет место значительное возрастание $E_{\text{эф}}$ с повышением температуры. Сами авторы определяют $E_{\text{эф}}$, исходя из вычисленной вероятности эффективных столкновений $2 \cdot 10^{-5}$ (при максимальной скорости тепловыделения, что, при стericеском множителе $\omega = 0.1$, соответствует значению $E_{\text{эф}} = 23$ ккал. Повышение $E_{\text{эф}}$ в углеводородных пламенах от 9—12 ккал для начальной части зоны реакции до 20—22 ккал вблизи максимума скорости реакции отражает характерное для этих пламен изменение механизма реакции — переход от реакции сгорания углеводорода до CO к сгоранию CO (см. стр. 206).

Как ни мала точность определения и температур начала реакции и энергии активации в пламенах, представляется несомненным, что для углеводородных пламен $E_{\text{эф}}$ не превышает 20 ккал, а в начальных стадиях имеет, возможно, еще более низкое значение. Этот факт приводит к ряду существенных выводов о природе пламен этого типа.

Хотя реакция в углеводородных пламенах возникает при достаточно низких температурах, иногда ниже 400° , однако в них следует категорически исключить возможность развития реакции по так называемому низкотемпературному механизму с соответствующими вырожденными разветвлениями. Это очевидно не только для пламен метана, но и для пламен высших парафиновых углеводородов, поскольку для них скорости горения оказываются практически тождественными при самых различных октановых числах, как это видно из приведенных в табл. 13 данных Саксе и Бартоломэ [180].

Таблица 13

Скорости горения смесей углеводородов с воздухом; $\alpha = 0.9$

Горючее	Октановое число	Скорость горения, см/сек
н. Гептан	0	36,4
Изооктан	100	31,6
Изооктан + 0,36 % ТЭС	100	32,7
Триптан	120	33,2
Этановые бензины:		
низкооктановый	45	35,0
высокооктановый	94	34,5

Относя реакции в пламенах углеводородов к высокотемпературному типу, необходимо при этом учитывать специфику такого процесса в условиях пламени, обусловленную тем, что здесь, благодаря диффузионному потоку активных центров, в основной части зоны, начиная с холодной границы (T_1), элиминируется стадия зарождения. Наличие же значительной

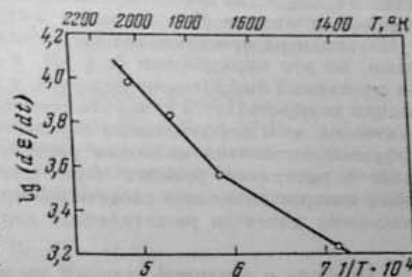


Рис. 153. Значения $E_{\text{эф}}$ в пламени смеси метана с воздухом (по данным рис. 152).

в координатах $-\lg(\frac{d\epsilon}{dt}) - 1/T$ также дает два значения $E_{\text{эф}} = 12,3$ ккал в интервале $1400-1700^\circ$ и $21,5$ ккал в интервале $1704-2000^\circ$.

3. Согласно данным Фридмана и Бурке, приведенным на рис. 144, скорость тепловыделения $Q(x)$ возрастает в пропановоздушном пламени от $0,2$ при 890°K до $1,2$ ккал/см³·сек при 1100° . Это соответствует сред-

начальной концентрации активных центров создает возможность развития реакции преимущественно по механизму простых, а не вырожденных разветвлений, как при обычном высокотемпературном воспламенении углеводородов. Можно предполагать, что такие разветвления в пламенах углеводородов, так же как водорода или влажных смесей CO, осуществляются через реакцию: $H + O_2 \rightarrow OH + O$ так, что наблюдаемые значения $E_{эф} < 20$ ккал определяются соответствующей этой реакции энергией активации $E = 15$ ккал.

Механизм распространения таких пламен уже не является чисто тепловым, по его определению (в § 12), и должен быть классифицирован, как смешанный *диффузионно-тепловой*, в том смысле, что распространение реакции осуществляется не только переносом тепла — кондуктивным и диффузионным, но и диффузионным переносом активных центров. Поскольку диффузионно-тепловой механизм распространения пламени по существу связан с развитием реакции через разветвленные цепи, представляет особый интерес выяснение свойств пламени в таких системах, в которых невозможно развитие разветвленной цепной реакции.

Пламена с реакцией, идущей по механизму прямых цепей или молекулярному

Пламя разложения нитрогликоля (НГ)

На этом примере в работе Белиева [2] теория Зельдовича и Франк-Каменецкого была впервые применена для получения кинетических характеристик реакции в пламени по экспериментальным данным о скорости его распространения при различных давлениях и температурах паров нитрогликоля. По опытам Анииа, медленное низкотемпературное разложение паров НГ протекает по мономолекулярному закону с $E_{эф} = 35$ ккал. Если же исходить из наблюдаемой на опыте независимости скорости горения от давления*, то, согласно теории (13.2), для реакции в пламени следует принять второй порядок. Но это несоответствие получило объяснение в том, что при высоких температурах и скоростях реакции лимитирует не мономолекулярный распад НГ, а бимолекулярная стадия генерирования активных центров. Используя, соответственно, видоизмененную формулу тепловой теории для бимолекулярной реакции и $E_{эф}$ для низкотемпературного разложения, автор получил массовую скорость разложения НГ, точно совпадающую с опытной — $u_{эф} = 4,5$ г/см²сек. Однако расчет абсолютного значения скорости горения, по существу, невозможен с большой точностью (как это отмечает и автор), особенно учитывая, насколько приблизительно выполняются сами условия тепловой теории при данном невысоком значении $E_{эф}$.

Энергия активации в пламени была также определена по изменению скорости горения с повышением температуры подогрева НГ с 20 до 180° из соотношения: $u_{эф}^2 \sim T_{манд}^2 \exp(-E/RT_{манд})$, учитывающего температурную зависимость теплопроводности и числа столкновений. Из наклона прямой $\lg(u_{эф}^2/T_{манд}^2) - 1/T_{манд}$ получено $E_{эф} = 36-37$ ккал, также очень близкое к его значению для низкотемпературного разложения НГ. Следует, однако, отметить, что это определение $E_{эф}$ основано на недостаточно точной

* На опыте наблюдалась линейная зависимость от давления для скорости распространения мениска жидкого НГ — $u_{мн} \sim kp$, откуда и следует независимость от давления $u_{эф} = u_{мн} \rho_{мн}/\rho_0$, поскольку с повышением давления плотность жидкости остается неизменной.

оценке изменения температуры горения, которые рассчитывались просто суммированием теплоты разложения (неизменной) с начальной энтальпией НГ. В итоге рост температуры горения оказался даже превышающим повышение начальной температуры (194 и 160° соответственно). В то же время сам вывод о совпадении значений $E_{эф}$ в пламени и низкотемпературном разложении НГ оказался в полном соответствии с кинетическими характеристиками других пламен того же типа — с механизмом реакции молекулярным или с неразветвленными цепями.

Пламена в смесях водорода с бромом

Рассматривая термическую реакцию $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ в качестве модельной для реакций с прямыми цепями, Семенов показал, что эффективная энергия активации для нее может быть определена на основе метода стационарных концентраций для активных центров по схеме [28, стр. 198 и сл.]:

- 0) $Br_2 \xrightarrow{k_2} Br + Br$; $E = 45\,230$ ккал,
- 1) $Br + H_2 \xrightarrow{k_1} HBr + H$; $E = 17\,700$ ккал,
- 2) $H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$; $E = 1100$ ккал,
- 3) $H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$; $E = 1100$ ккал,
- 4) $Br + Br + M \xrightarrow{k_5} Br_2 + M$; $E = 0$.*

Соответствующая скорость образования конечного продукта:

$$d(HBr)/dt = \frac{2k_1 \cdot (k_0/k_4)^{1/2} \cdot (Br_2)^{1/2} \cdot (H_2)}{1 + (k_3/k_2)(HBr)/(Br_2)} \quad (13.6)$$

Константа скорости брутто-реакции $K = k_1 \cdot (k_0/k_4)^{1/2}$, а $E_{эф} = E_1 + E_0/2 \approx 40\,315$ ккал. Используя близкие соответствующие высокотемпературным условиям данные из [117] — $E_0 = 46\,053$ ккал и $E_1 = 16\,640$ ккал, получаем $E_{эф} = 39\,666$ ккал ≈ 40 ккал, что совпадает с энергией активации брутто-реакции, соответствующей ее температурному коэффициенту, определенному Боденштейном [49] (увеличению скорости процесса при понижении температуры на каждые 10° в интервале от 224 до 301°). Характерной особенностью цепных процессов этого типа является возможность установления равновесной концентрации атомов Br по обратной реакции (0), благодаря относительно медленному протеканию реакции продолжения цепи 1. Установление равновесия по всей зоне пламени означает, что его распространение должно осуществляться независимо от диффузии активных центров, т.е. по чисто тепловому механизму. В соответствии с этим кинетические характеристики реакции в пламени должны совпадать с их характеристиками вне пламени в условиях спонтанного генерирования активных центров. Этот вывод, в общем виде сформулированный в работе Зельдовича и Семенова [10, стр. 1122], подтверждается как на примере пламени в $(H_2 - Br_2)$, так и других пламен с аналогичным механизмом реакции.

Для определения $E_{эф}$ для пламени $(H_2 + Br_2)$ мы располагаем лишь данными Кули и др. [67] по изменению $u_{эф}$ с начальной температурой смеси — для смеси с 40% Br_2 увеличение $u_{эф}$ с 32 до 82 см/сек при повышении T_0 с 50 до 210° и T_f с 1495 до 1575° К. Расчет по уравнению (13.4) дает $E_{эф} = 37,5$ ккал, величину, практически совпадающую со значением $E_{эф}$ для термической реакции.

* Значения E элементарных реакций несколько отличаются от принятых Семеновым в соответствии с более современными данными (см., например, [67]).

Пламена в смеси водорода с хлором

Для этой смеси энергии активации для реакций:

0) Зарождения цепи — $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{Cl}$; $E_0 = 57\,220$ ккал.

1) Продолжения цепи — $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$; $E_1 = 6000$ ккал.

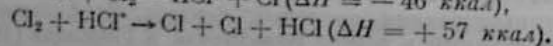
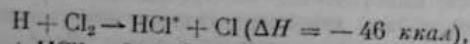
По аналогии с реакцией в смеси ($\text{H}_2 + \text{Br}_2$) эффективная энергия активации реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ равна: $E_{\text{эф}} = E_1 + E_0/2 = 34\,600$ ккал. Эта величина мало отличается от вычисленной Розловским [26] по экспериментальным данным Маркевича [22] для термической реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ в интервале $542-649^\circ\text{K}$, $E_{\text{эф}} = 35\,400$ ккал. Розловским же [27] сделана попытка определить $E_{\text{эф}}$ для реакций в пламени смесей $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ различного состава по изменению u_r с температурой пламени, заменяя ее разбавлением смеси продуктами реакции [11, стр. 12]. Скорость горения определялась в начальной фазе распространения пламени в сферической

бомбе (§ 11), как $u_r = \frac{u_n}{(T_r/T_0)}$. Полученные таким способом скорости горения оказались в 1,6—1,8 раза меньше измеренных в конусе пламени горелки [46]. Вычисленные Розловским по результатам своих измерений, с учетом в формуле тепловой теории зависящих от температуры множителей, значения $E_{\text{эф}}$ оказались различными для смесей разного состава:

$\frac{\text{Cl}_2}{\text{H}_2 + \text{Cl}_2}$	0,4	0,5	0,6	0,7
$E_{\text{эф}}, \text{ккал}$	66,7	45,1	34,3	32,0

Только для смесей с избытком Cl_2 ($> 50\%$) $E_{\text{эф}}$ для реакции в пламени оказывается близким к ее значению для термической реакции вне пламени. Среди причин такого несоответствия для других смесей следует отметить: особенности использованного метода измерения u_r , при котором возможно понижение скорости распространения пламени по сравнению с истинной; особенности метода разбавления смеси продуктами сгорания, который исходит из предположения локализации реакции вблизи максимальной температуры пламени и не оправдан при развитии реакции в широком интервале температур, как это соответствует относительно низкому значению $E_{\text{эф}}$ для данных пламен.

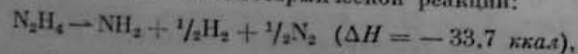
Для окончательного заключения о кинетической характеристике пламен $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ необходимы поэтому более достоверные определения $E_{\text{эф}}$ в пламени. В качестве таких, во всяком случае, нельзя рассматривать определения $E_{\text{эф}}$ в работе [190] на основании полуэмпирической формулы «диффузионной» теории распространения пламени (§ 15), хотя бы уже потому, что теория исходит из наличия энергетической разветвленной цепи:



Полученные таким путем значения $E_{\text{эф}}$ заключены в пределах 8,3—11,8 ккал.

Пламена распада гидразина

Распад гидразина идет по экзотермической реакции:



с адиабатической температурой пламени 1660° [161]. В результате сопоставления современных данных о механизме распада N_2H_4 Адамс и

Стокс [41] пришли к следующей схеме прямой цепи:

- 0) $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NH}_2 (\Delta H = +60 \text{ ккал})$,
- 1) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{H}_3 (\Delta H = -18 \text{ ккал})$,
- 2) $\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{H} (\Delta H = -8 \text{ ккал})$,
- 3) $\text{H} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_2 (\Delta H = -44 \text{ ккал})$,
- 4) $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M} (\Delta H = -102 \text{ ккал})$.

Определенная по методу стационарных концентраций константа скорости брутто-реакции: $K = k_2(k_0/k_1)^{1/2}$, а соответствующее значение $E_{\text{эф}} = E_0/2 + E_2 - E_1/2$. Энергия активации реакции зарождения (0) [41], $E_0 = 7$ ккал, $E_1 = 0$ и $E_{\text{эф}} = 37$ ккал.

В работе [41] для определения $E_{\text{эф}}$ в пламени распада гидразина использованы измерения скорости горения [161] в конусе пламени в парах гидразина с содержанием паров воды от 0 до 40%, предполагая, что вода снижает температуру пламени, не влияя на механизм распада; собственные измерения распространения пламени в жидком гидразине в капиллярах.

Определение $E_{\text{эф}}$ производилось по формуле теории Зельдовича и Франк-Каменецкого для мономолекулярной реакции по соотношению:

$$A = \lg \frac{(\rho_0 u_r L)^2}{\mu_r \rho_r c_{p(r)} T_r} \sim (-E/RT_r), \quad (13.7)$$

где μ_r , ρ_r , $c_{p(r)}$ — вязкость и другие свойства продуктов распада при T_r . В координатах $A - 1/T_r$ получена кривая с переменным наклоном, соответствующим $E_{\text{эф}} = 45$ ккал при 1950°K (чистый гидразин) до $E_{\text{эф}} = 30$ ккал при 1400°K ($\sim 60\%$ N_2H_4).

В работе Грея [119] для определения $E_{\text{эф}}$ в пламени распада гидразина использованы измерения скорости распространения сферического пламени в начальной фазе горения при изменении температуры горения разбавлением паров гидразина инертными газами — N_2 , Ar , He , H_2 , NH_3 . Принимая в формуле Зельдовича и Франк-Каменецкого для бимолекулярной реакции $L\rho_0 = \text{const}$, в соответствии с неизменным парциальным давлением N_2H_4 получают:

$$B = \sim \frac{u_n (T_r - T_0)}{\lambda^{1/2} T_r^2} \sim \exp(-E/2RT_r), \quad (13.8)$$

и по наклону прямой $\lg B - 1/T_r$, $E_{\text{эф}} = 36$ ккал в интервале $1530-1900^\circ$ (см. также обзор Паркера [168]). Отметим, что среднее значение $E_{\text{эф}}$ для того же температурного интервала, по расчетам Адамса и Стокса, составляет около 40 ккал. Можно, таким образом, принять, что в пламени распада гидразина развитие реакции идет по тому же механизму, как и вне пламени.

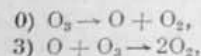
Пламя распада озона

Для этого пламени Льюис и Эльбе приняли развитие реакции через прямые энергетические цепи по схеме:

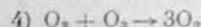
- 0) $\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O} + \text{O}_2$ (зарождение),
- 1) $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$ }
- 2) $\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$ } (продолжение цепи).

Как отмечалось (§ 12), при этом принималось установление равновесия для реакции (0), чем исключалась возможность проявления роли диффу-

зии атомов О внутри зоны реакции. Ввиду необоснованности самой возможности энергетической цепи, в последующих работах по теории распространения пламени распада озона принимают схему последовательных реакций:



эквивалентную брутто-реакции:



и по существу не являющейся цепной схемой из-за отсутствия звена продолжения цепи*. Для такой системы тепловой механизм распространения пламени является, как очевидно, единственно возможным, а элиминирование диффузии атомов О само собой разумеющимся.

В работах Кармана [131, 132], при расчете скоростей распространения пламени распада озона «полуаналитическим» методом также исключалась диффузия активных частиц и принималось установление по зоне реакции стационарных концентраций O_3 и атомов О. Из уравнения: $k_0(\text{O}_3) - k_2(\text{O})(\text{O}_3) = d(\text{O})/dt = 0$ стационарная концентрация атомов О: $(\text{O}) = k_0/k_2$ определяется константой диссоциации по реакции (0), для которой $\Delta H = 24$ ккал. Поскольку это значительно ниже энергии диссоциации $\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$ ($\Delta H = 118$ ккал), максимальная стационарная концентрация атомов О в пламени озона приблизительно в 10^6 раз превышает термодинамически равновесную концентрацию их в продуктах распада при адиабатической температуре пламени. Тем же методом, исходя из установления в пламени стационарных концентраций, были выполнены расчеты скорости горения и для пламен распада гидразина или в смеси $\text{H}_2 + \text{Br}_2$, т. е. для систем, в которых распространение пламени происходит по чисто тепловому механизму. Судя по отдельным замечаниям авторов, можно заключить, что возможность исключения диффузионного переноса активных центров рассматривается не как свойство данных конкретных систем, но как свидетельство общей «несостоятельности диффузионных теорий распространения пламени» [133]. Соответственно предполагается, что тот же метод стационарных концентраций может быть распространен и на пламена углеводородов (там же, стр. 39) и что он «облегчит быстрое определение скорости пламени с цепными реакциями» (не ограничивая их при этом прямыми цепями) [131, стр. 10]. Однако чисто тепловой механизм распространения пламени при цепном механизме реакции осуществляется только в определенных условиях, именно когда «... мало время жизни активных центров по сравнению со временем протекания реакции, что обусловит быстрое установление стационарных концентраций» [10, стр. 1122]. По существу близкую формулировку того же условия дает и Хиршфельдер [115], как очень малого отношения времени релаксации для концентрации активных центров к времени реакции. Это условие может не выполняться либо при замедленной релаксации, либо при очень быстром развитии реакции, что как раз свойственно высокотемпературным реакциям с разветвленными цепями и при значительной концентрации активных центров — в пламенах углеводородов и СО (о которых см. ниже). В процессе распространения этих пламен уже нельзя элиминировать роль диффузии активных центров, на что указывает существенное различие кинетических характеристик реакций в таких пламенах от реакций вне пламени.

* Определение последовательных реакций (0) и (3), как цепной реакции, встречается, например, в работе Хиршфельдера [123].

Пламя окиси углерода

Выбрав пламя СО в качестве типичного примера горения по механизму разветвленных цепей, Зельдович и Семенов [10] провели сопоставление зависимостей скорости реакции от температуры и концентраций реагирующих компонентов, с одной стороны, вычисленной, исходя из принятой цепной схемы, а с другой — по зависимости скорости горения от температуры и состава смеси. В итоге был сделан вывод, что реакция в пламени, так же как вне пламени, развивается по общему закону:

$$-d(\text{CO})/dt = a \cdot Z \cdot \exp(-28500/RT_r) \cdot (\text{CO}) \cdot (\text{H}_2\text{O}), \quad (13.9)$$

где $a = 3$ и $3/2,5$ для смесей с избытком O_2 и СО. Поскольку при выводе этой зависимости для внепламенной реакции принималось установление стационарных концентраций для активных центров — Н, О, ОН*, такое совпадение зависимостей рассматривалось, как выполнение общего критерия для теплового механизма распространения пламени, без участия в нем диффузионного потока активных центров. Ввиду принципиальной важности этого заключения и его несоответствия с кинетическими характеристиками, полученными для пламен углеводородов, необходимо рассмотреть детальнее те экспериментальные данные, на которых этот вывод основан.

При определении $E_{\text{эф}}$ в пламени в формуле тепловой теории скорость реакции выражена через (13.9), а теплопроводность заменена через $\lambda = 1/2 \cdot c \cdot l \cdot \rho \cdot c_p$, где c — скорость молекул СО (ввиду независимости скорости реакции от концентрации O_2). Получив после ряда упрощений:

$$u_r^2 = 1500 \cdot \frac{T_r^2}{E} \cdot \frac{(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})}{(\text{CO}_2)^2} \cdot \omega \cdot \exp(-E/RT_r), \quad (13.10)$$

подставляют в (13.10) произвольное значение E в знаменателе, определяют $A = \omega \exp(-E/RT_r)$, а по зависимости $\lg A - 1/T_r$ находят более точное значение E и стериического множителя ω . Их подстановка в (13.10) дает более точное значение A и т. д. В этой процедуре к погрешностям, связанным с самим приближенным методом тепловой теории (отнесением всех величин к максимальной температуре), добавляются погрешности в оценке величины λ , а также многократного графического определения A . Результаты такого расчета дали $E_{\text{эф}}$ в пределах 25—34 ккал.

Как отмечалось, результаты Пассауэра далеки от той точности, которая достигнута в настоящее время при измерениях скорости горения. То же относится и к пламенам СО, как это видно по разбросу точек на графике 2 рис. 147. Расчет по уравнению (13.4) и усредненным данным этого графика дает $E_{\text{эф}} = 5$ ккал.

Фридман и Сайферс [98, 99] на основе собственных измерений скорости горения в смесях $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{N}_2$ разного состава, а также данных Прайса и Поттера [173] принимают общую зависимость:

$$u_r \sim (\text{CO})_0^{0.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_0^{0.25}. \quad (13.11)$$

Согласно формуле тепловой теории, из зависимости

$$\lg[u_r/(\text{CO})^{0.5}(\text{H}_2\text{O})^{0.25}] = 1/T_r$$

получено $E_{\text{эф}} = 22$ ккал. Сверх преувеличения, свойственного самой приближенной формуле тепловой теории, полученное значение $E_{\text{эф}}$

* Эти концентрации в 10 раз превышают соответствующие диссоциации воды по приведенным выше для пламени озона причинам.

завышено и по той причине, что здесь не учитывался множитель B в (13.4). Таким образом, на основании располагаемых данных фактическая величина $E_{\text{эф}}$ для пламени CO , вероятно, значительно ниже 20 ккал и во всяком случае ниже приведенных пределов его. Можно предполагать, что оно

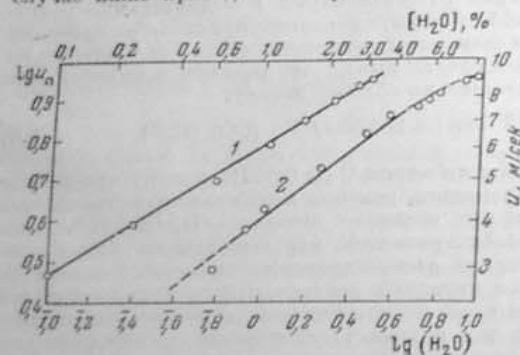


Рис. 154. Влияние концентрации паров воды на скорость пламени в смесях окиси углерода с воздухом:

1 — 1 атм; $u \sim (\text{H}_2\text{O})^{0,3}$; 2 — 0,2 атм; $u \sim (\text{H}_2\text{O})^{0,4}$ (Файока и Марвин [93]).

тия в пламени равновесных концентраций активных центров и, соответственно, для элиминирования роли их диффузии, то такое же совпадение с кинетикой цепного воспламенения уже не дает основания для такого вывода, во-первых, потому, что сама природа цепного воспламенения несовместима с установлением равновесных концентраций; во-вторых, потому, что лимитирующая роль в пламени разветвления цепи говорит о снятии стадии зарождения и тем самым о прямом участии в механизме распространения реакции диффузии активных центров.

Опытные данные не подтверждают и полученной в работе [10] для пламени CO зависимости скорости реакции от концентрации воды. Так, показанное на рис. 154 изменение с концентрацией паров воды скорости распространения пламени в смесях CO в начальной фазе горения в сферической бомбе, по данным Файока и Марвина [93], отвечает зависимости $u \sim (\text{H}_2\text{O})^n$ при $n=0,3$ для $p_0=1 \text{ атм}$ и $n=0,4$ для $p_0=0,2 \text{ атм}$.

Поскольку в условиях развития сферического пламени при низких давлениях возможен дополнительный эффект воды, связанный с увеличением подвоя выделения энергии, то значение n при 1 атм является более достоверным. Результаты измерений в резиновом баллоне, приведенные на

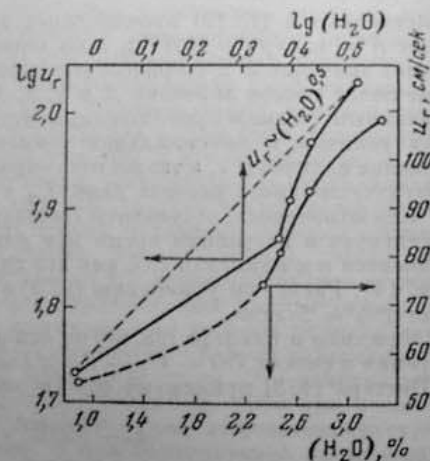


Рис. 155. Зависимость скорости горения окиси углерода от концентрации паров воды.

рис. 155 [173], дают в диапазоне концентраций $0,9-2,4\%$ H_2O зависимость $u \sim (\text{H}_2\text{O})^{0,34}$ и лишь для осредненной зависимости в диапазоне концентраций до $3,3\%$ H_2O значение показателя $\approx 0,5$. Наконец, в работах Фридмана [99, 101] получена зависимость $u_r \sim (\text{H}_2\text{O})^{0,15}$. Хотя остается неясной причина наблюдающегося возрастания эффективности воды при больших ее концентрациях, в противоположность обычному убыванию ее эффекта на окисление и воспламенение CO , однако, несомненно различие в действии воды на скорость реакции окисления CO в пламени — $w \sim (\text{H}_2\text{O})^{0,5-0,7}$ и вне пламени — $w \sim (\text{H}_2\text{O})$.

Это различие также может быть объяснено особенностями диффузионно-теплого механизма горения, именно тем, что при наличии потока активных центров их локальная концентрация возрастает с увеличением концентрации воды слабее, чем в условиях замкнутой системы. Диффузионным же потоком активных центров обеспечивается возможность распространения пламени в предельно обезвоженной смеси $\text{CO}-\text{O}_2$, в которой, по-видимому, невозможно окисление и самовоспламенение [150].

Кинетические различия пламени и самовоспламенения

Из двух кинетических типов пламени только в пламенах с реакциями, идущими по молекулярному механизму или через прямые цепи, скорость реакции в каждом сечении пламени тождественна со скоростью в замкнутой системе при тех же условиях температуры, давления и состава смеси, с учетом перемешивания свежей смеси с продуктами сгорания. Наоборот, в пламенах с распространением по диффузионно-тепловому механизму скорость реакции в пламени должна превышать скорость в замкнутой системе, благодаря избыточной против равновесной, концентрации активных центров, создаваемой диффузионным потоком. Однако часто при сопоставлении температур начала реакции в пламени с температурами самовоспламенения упускают из вида специфические условия для развития реакции в пламенах второго типа, например углеводородных, помимо очевидного различия тепловых условий.

1. Саксе [179] для оценки температуры воспламенения, соответствующей временным условиям для реакции в пламени, определяет время пребывания газа в зоне реакции пламени: по ширине зоны реакции $\delta_p = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ (предположительно); по скорости горения $u_r = 25 \text{ см/сек}$ и средней скорости течения газа в пламени $u = u_r \times T/T_0 = 25 \cdot (2000+300)/2 \cdot 300 \approx 100 \text{ см/сек}$ так, что $\tau_p = \delta_p/u = 2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$. Из полученной же в опытах по воспламенению тех же смесей в струе [178] зависимости $\tau_i \sim \exp(62000/RT)$ и значения $\tau_i = 2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$ при 1223°K следует, что значению $\tau_i = 2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$ соответствует $T_p = 1680^\circ \text{K}$. В действительности в пламенах метана $E_{\text{эф}} < 60 \text{ ккал}$. Соответственно, температура начала реакции должна быть значительно ниже вычисленной, исходя из $E = 60 \text{ ккал}$, и, например, по измерениям, приведенным на стр. 186, $T_p < 1300^\circ \text{K}$.

2. Бартоломё [45], используя ту же эмпирическую зависимость Саксе $\tau_i(T)$ для самовоспламенения, рассчитывает по ней для пламени стехиометрической метановоздушной смеси изменение с температурой величины:

$$(dt/dT)_{\text{хим}} = (-62000/RT^2) \cdot \exp(62000/RT) \quad (13.12)$$

«...времени, необходимого для повышения температуры газа на 1° за счет химической реакции» (кривая 2 на рис. 156). Аналогичным образом из уравнения теплопроводности (12.11) получается зависимость от тем-

пературы времени нагрева газа на 1° за счет теплопроводности:

$$(dt/dT)_{\text{конд}} \approx (T_0/u_r^2 c_p \lg e)/T(T-T_0). \quad (13.13)^*$$

Пересечение кривых 1 и 2 определяет температуру в пламени, выше которой скорость нагрева от реакции становится выше скорости нагрева теплопроводностью, как температуру начала реакции, в данном случае $T_p = 2400^\circ\text{K}$. В более поздней работе [47] величина T_p , вычисленная по точке перегиба расчетной кривой $T(x)$, снижена до 1800°K . Но в это значение превышает опытное, что обусловлено принятием для пламени не свойственного ему, значительно более высокого значения $E_{\text{эф}}$, соответствующего самовоспламенению.

3. Стрикленд определяет время τ_i от начала подогрева до начала реакции в пламени из соотношения:

$$\int_0^{\tau_i} dt/\tau = 1,$$

где τ — текущее значение τ_i , рассматриваемое как функция текущей температуры [195]. Замена в (13.14) $dt = \frac{x}{u_r} \cdot \frac{T_0}{T}$ и текущей температуры приближенным выражением:

$$T(x) = T_p + (T_p - T_0) \frac{u_r^2 c_p}{k} x,$$

Рис. 156. Изменение с температурой времени нагрева на 1° в пламени метана в воздухе:

1 — теплопроводностью, 2 — от химической реакции. $\alpha = 1$ (по Бартоломэ [45]).

соответствующим замене кривой теплопроводности (12.11) касательной к ней, приводит (13.14) к виду:

$$\frac{T_0}{u_r} \int_{-\infty}^0 \frac{dx}{T(x)\tau} = 1. \quad (13.15)$$

Задача сводится к подбору такого значения T_p , при котором для данной зависимости $T(x)$ в пламени и полученной из опытов по самовоспламенению зависимости $\tau(T)$ удовлетворяется (13.15).

В примерном расчете T_p для пламени метановоздушной смеси использованы два эмпирических соотношения $\tau(T)$ — одно по измерениям Коуарда методом концентрических струй [68] (см. § 1)

$$\tau \sim 10^{-16} \exp(71\,000/RT), \quad (13.16)$$

другое по опытам Ллойда с воспламенением жидких топлив при вырыске их в поток горячих продуктов сгорания с большим содержанием свободного кислорода [151]**:

$$\tau \sim 1,6 \cdot 10^{-11} \exp(46\,790/RT). \quad (13.17)$$

* Автор, не давая ни самой зависимости (13.13), ни ее вывода, приводит лишь график в координатах $\lg(dt/dT)_{\text{конд}} - T$ (кривая 2 на рис. 156). После логарифмирования (12.11) и дифференцирования получаем: $dT/(T(T-T_0)) = B \cdot dx$, где $B = u_r^2 c_p \cdot \rho_0 \cdot \lg e / k$, что после замены $dx = dt \cdot u_r \approx dt \cdot u_r \cdot T_0 / T$ дает (13.13).

** Описание методики и принципиальные результаты этого исследования см. в работе Маллиса [160].

Получив соответственно значения $T_p = 1450$ и 1690°K , автор на этом основании заключает, что температура начала реакции в пламенах возрастает при снижении энергии активации реакции E в пламенах. Однако здесь не только преувеличены абсолютные значения T_p , вследствие использования не свойственных пламенам величин E , но основан расчет T_p по (13.15) определяется не только принятым значением $E_{\text{эф}}$, но и величиной предэкспоненциального множителя в эмпирической зависимости $\tau(T)$. В данном случае понижение E с 71 до 47 ккал, но при неизменном предэкспоненциальном множителе, как в (13.16), приводит, как и следовало ожидать, к снижению T_p с 1450 до 940°K .

4. Эджертон и Табет [83] сопоставили время сгорания 5%-ной метановоздушной смеси в плоском пламени и в струе газа в нагретой трубке, по опытам Бергойн и Гирш (§ 6, стр. 61). При $u_r = 5$ см/сек, $T_r = 1100^\circ\text{K}$ и принятой ширине зоны реакции $\delta_r = 0,03$ см время пребывания газа в ней $\tau_p = \delta_r / u_r (T_r/T_0) = 1,5$ мсек. В условиях струи, даже при 1270°K , период индукции реакции не меньше 5 мсек, из чего заключается, что «...повышение температуры свежего газа, благодаря теплопроводности от пламени, недостаточно для перехода во взрыв в течение времени, располагаемого во фронте пламени». Следует, однако, учитывать, что в этом сопоставлении фигурирует минимальное время пребывания газа в пламени; при средней же скорости течения $u = 12,5$ см/сек, $\tau_p \approx 2,4$ мсек.

На этом же примере проявляются и принципиальные различия в природе сгорания одних и тех же смесей в близких температурных условиях в пламени и в струе. В опытах [60] (см. § 6) в струе окисление метана развивается через формальдегид, этана — через ацетальдегид, как активные продукты вырожденных разветвлений; в пламени же — через крекинг углеводорода, образование CO, но без каких-либо признаков образования устойчивых продуктов промежуточного окисления. Можно полагать, что именно диффузия атомов и радикалов в пламени препятствует образованию таких продуктов, способных инициировать вырожденные разветвления.

5. В работе Райта и Беккера [218] приведен пример обратного использования значений E , определенных в условиях пламени, к процессу самовоспламенения. Здесь в качестве модели воспламенения за плохо обтекаемым стабилизатором исследовалось воспламенение при смешении двух коаксиальных потоков — азота или воздуха, нагретых до высокой температуры ($\approx 1300^\circ\text{K}$), и горючей смеси — холодной или умеренно подогретой ($< 750^\circ\text{K}$). Приняв, по работе Фенна * E равным для CS_2 — 16, C_2H_2 — 20, C_3H_8 — 26 ккал, авторы определяют минимальную температуру струи азота, необходимую для воспламенения. Вычисленные таким способом температуры воспламеняющей струи оказались близкими к измеренным. Приняв далее расстояние от места смешения струй до места воспламенения H в качестве меры времени реакции из соотношения $H \sim \exp(-E/RT)$ определяют энергию активации для процесса воспламенения, снова получая совпадение со значениями E , принятыми при расчете T_p и взятыми из опытов в пламени. Несмотря на полученное совпадение значений E в двух независимых способах расчета, сами эти значения совершенно не соответствуют величинам E для высокотемпературного воспламенения, во всяком случае превышающим 60 ккал (см. § 6). Занижение E в этих расчетах может быть вызвано тем, что здесь не учитывается:

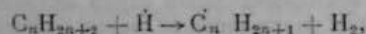
* Хотя метод определения E в пламени, примененный в работе Фенна [92], далеко не безупречен (о чем см. в § 15), однако сами эти значения близки к полученным другими методами, приведенным выше.

- а) замедление сокращения H с ростом температуры из-за увеличения скорости течения газа, т. е. что $H \sim t_p \cdot u \sim t_p \cdot T$;
б) замедление сокращения t_p с ростом температуры из-за увеличения теплоотдачи $\sim (T - T_0)$.

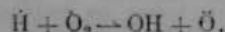
Заметим, что те же принципиальные различия, которые исключают со- поставление развития реакции при самовоспламенении и в пламени с диффузионно-тепловым механизмом распространения, исключают и воз- можность переноса механизма воспламенения от смешения с нагретым инертным газом на процесс воспламенения на стабилизаторе. Последнее, как известно, осуществляется смешением свежей смеси с продуктами горения из рециркуляционной зоны, при котором в свежий газ, вместе с теплом, вводятся и активные центры, т. е. элиминируется стадия зарождения.

Торможение и ускорение реакций в пламенах

Гейдон [110], анализируя данные Льюиса и Эльбе по распределению температуры в пламени природного газа, обратил внимание на то, что максимум температуры в бедных смесях (и только в них) регистрируется на расстоянии 6—10 мм от зоны свечения. По мнению Гейдона, «... этот эффект, ни разу не получивший удовлетворительного объяснения», обусловлен задержкой в рекомбинации атомарных продуктов, с выделением теплоты за зоной основной реакции. Но тот факт, что сдвиг максимальной температуры наблюдается только при избытке кислорода, получает более естественное объяснение в стадийности сгорания в пламенах бедных углеводородно-воздушных смесей. Как было обнаружено в опытах Фридмана и Бурке [97], в зоне максимального свечения, в пламени бедной пропановоздушной смеси, освобождается около 55% теплоты сгорания, что соответствует сгоранию углерода до CO : $C_3H_8 + 3,5O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2O$, с последующим выделением теплоты сгорания $CO \rightarrow CO_2$. Дальнейшее исследование показало, что в этих пламенах CO исчезает только в 15—20 мм за зоной свечения (шириной около 3 мм). С точки зрения этих наблюдений сдвиг максимальной температуры в таких пламенах отражает лишь тот факт, что окисление $CO \rightarrow CO_2$ развивается только после превращения всего исходного углеводорода. Соответственно, по оценке авторов, абсолютная скорость окисления CO в пламени пропана оказывается в 5,6 раза меньше, чем в пламени CO при равных условиях. Тормозящее действие углеводорода на окисление одного из продуктов его сгорания в пламени — CO представляется тем более демонстративным, что небольшие примеси углеводородов облегчают воспламенение CO аналогично действию воды. Такое действие углеводорода в пламени может быть объяснено преимущественным развитием известных еще с работ Райса [177] экзотермических радикальных реакций крекинга углеводородов:



как более вероятных по сравнению с эндотермическими реакциями разветвления



При постепенной замене кислорода в смесях с водородом и углеводородами через NO наблюдается снижение скорости горения, например при переходе от смеси $H_2 + 0,8O_2$ к $H_2 + 1,6NO$ ($\alpha = 1,6$) — с 1300 до 30 см/сек, при повышении расчетной температуры пламени [169]. В смесях влажной CO с NO скорость горения падает до 10 см/сек; в смесях $H_2 - NO_2$ скорость горения около 100 см/сек, примерно в 10 раз ниже скорости горения кислородной смеси, а измеренная в стехиометрической смеси температура пламени 1550°, при расчетной температуре 2660°.

Кармилова и Кондратьев отмечают, что «...добавка NO (к смесям $CO + O_2$) снижает температуру пламени в среднем на 37° на каждый процент добавленной окиси азота, а в количестве свыше 20% гасит пламя» [16, стр. 316]. В этих примерах наглядно проявляется различие пламени от самовоспламенения, поскольку NO и NO_2 являются наиболее эффективными промоторами воспламенения H_2 и CO и высокотемпературного воспламенения углеводородов.

Как указывалось в § 8, NO свойственны два типа реакций, приводящие либо к генерированию активных центров — основа промоторирующего эффекта, либо к реакциям с активными центрами, ведущим к обрыву цепи. Естественно, что в условиях высокотемпературного воспламенения, лимитируемого стадией зарождения, преобладает первый эффект, а в условиях пламени с высокой начальной концентрацией активных центров — второй.

В пламенах с NO_2 , распад которой начинается с температур ниже 680°, NO образуется уже в начале реакционной зоны. В этом случае сгорание развивается в две стадии, сначала с окислением за счет O_2 , затем за счет NO , что проявляется в образовании двух раздельных конусов пламени.

Изменение скорости горения от небольших добавок, оставляющих неизменными термические свойства пламени — температуру горения, температуропроводность смеси, а также диффузионный обмен между сгоревшим и свежим газами, как очевидно, может иметь место только при ценном механизме реакций в пламени. Тормозящее действие добавок может проявляться [и в том случае, когда само распространение пламени происходит по чисто тепловому механизму, именно, в результате усиления обрыва цепей. Приведем ряд наблюдений характеристик пламени добавками, не изменяющими термических характеристик пламени.

а) Нагаи [162] наблюдал при добавке к углеводородовоздушным смесям от 0,01 до 0,2% $Sn(C_2H_5)_2$, $Sn(CH_3)_4$, $Pb(C_2H_5)_4$ снижение максимальной скорости пламени в трубе, при зажигании у открытого ее конца, с 85 до 70 см/сек от 0,2% $Sn(CH_3)_4$ и до 40 см/сек от 1% $Sn(CH_3)_4$.

б) Иост [129, стр. 121] упоминает о незначительном снижении скорости пламени в воздушной смеси этанола и CO от добавки $Fe(CO)_5$. Дополнительные данные о торможении добавками $Fe(CO)_5$ сгорания углеводородовоздушных смесей в бомбе приведены в § 16.

в) В работе [99] отмечается, что даже следы $Fe(CO)_5$, присутствующие в технической окиси углерода, заметно снижают скорость горения.

г) Иост отмечает также снижение скорости горения CO от добавок CS_2 . Аналогично этому Курц [138, 139, 140] наблюдал значительное снижение скорости горения пропановоздушных смесей от добавок H_2S и H_2Se , как видно из рис. 157, уже в концентрациях добавок менее 1%.

Действие металлоорганических соединений, обязано усилению рекомбинации атомов и радикалов на частицах распыленного металла или его окислов. Тормозящее действие соединений S или Se , по мнению Курца, связано с реакциями рекомбинации типа:

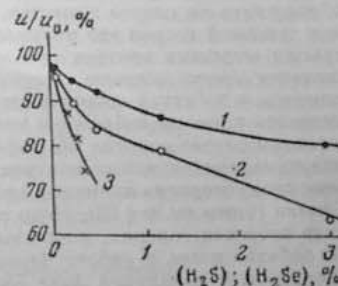
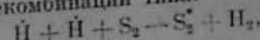
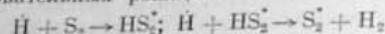


Рис. 157. Относительное снижение скорости горения в пропановоздушных смесях от добавок H_2S и H_2Se .
1 — $\alpha = 0,95$ — H_2S ; 2 — $\alpha = 0,8$ — H_2S ; 3 — $\alpha = 0,8$ — H_2Se (по Курцу [138, 139, 140]).

либо двух последовательных реакций:



и соответствующих реакций с Se_2 .

д) Фридман и Леви [100] отмечают особенно резко выраженное замедление распространения пламени в метановоздушных смесях при добавке треххлористого алюминия — с 80 до 56 см/сек от добавки 0,55% Al_2Cl_3 и до 34 см/сек от 1,4%.

В работе Курца [138] отмечается, что в процессе поисков добавок, влияющих на скорость горения водорода или углеводородов, не удалось обнаружить ни одного вещества, промотирующего сгорания. С точки зрения тепловой теории это получает простое объяснение в том, что концентрация активных центров при максимальной температуре пламени, где, согласно предположению, сосредоточена реакция, настолько велика, что вводимое с добавкой дополнительное количество активных центров может составить лишь пренебрежимо малую часть от исходного. И только в специальном случае горения CO добавка воды является главным источником генерирования активных центров. Если не считать так называемого химического ускорения пламени в особых условиях многостадийного воспламенения (о чем см. в § 24), то до сих пор удалось наблюдать явное увеличение скорости горения, по-видимому, только в пламенах углеводородов при добавке озона в работе Черединой и др. [40]. Скорость горения, измеряемая в начальной фазе распространения пламени в сферическом сосуде, возрастала в воздушной смеси n , бутана с $\alpha = 0,8$, при атомарной концентрации O_3 в O_2 — 2%, от 34 до 39 см/сек, в кислородной смеси с 5% O_3 — с 210 до 290 см/сек. В первом из приведенных примеров скорость горения возросла на 15%, в то время как повышение u_r , соответствующее увеличению температуры горения с 2170 до 2178° К, при $E_{\text{эф}} = 20$ ккал, по тепловой теории не превысило бы 1%. Для той же смеси при добавке 10% O_3 u_r возрастает на 53% при возможном ее увеличении в соответствии с повышением температуры горения до 2211° К всего на 5%. Необходимо, однако, отметить, что в условиях начальной фазы развития сферического пламени эффект его ускорения может быть связан с еще не ясными особенностями заторможенного сгорания (см. § 16). Поэтому особое значение имела бы проверка промотирующего эффекта озона в условиях обычного пламени. В случае его подтверждения наличие такого эффекта само по себе указывало бы на то, что реакция в пламени развивается в интервале температур, далеких от максимальной. В настоящее же время, наоборот, исходя из последнего, как факта, подтвержденного независимыми наблюдениями, следует предполагать возможность воздействия добавок на скорость горения в результате расширения температурного интервала для реакции в пламени.

Обсуждая возможный эффект диффузионного переноса активных центров в пламени, Гиддингс и Хиршфельдер отмечают, что «...даже и в том случае, когда, при относительно длинном времени релаксации (для концентрации активных центров по сравнению со временем реакции), инициирующие цепь радикалы могут стать полезными, они способствовали бы скорости распространения пламени значительно больше, если бы они вообще не выносились диффузией из зоны реакции» [115, стр. 211]. В действительности предметом обсуждения должен быть не вынос активных центров из зоны реакции, а действие на горение диффузионного переноса их *внутри* зоны реакции, именно ее расширение к более низким температурам. Такое снижение температуры начала тепловыделения (T_p) и расширение температурного интервала для реакции ($T_r - T_p$) может сопровождаться сужением зоны реакции (δ_p) в пространстве и сокращением ее во времени (δ_p/a).

§ 14. ДИФФУЗИОННЫЕ ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

В противоположность чисто тепловой теории горения, рассматривающей процесс распространения пламени как обязанный исключительно переносу тепла, включая, наряду с кондуктивной теплопередачей, и диффузионное перемешивание свежего и сгоревшего газов, чисто диффузионные теории горения отводят такую же роль в распространении пламени диффузионному переносу активных центров. Этот механизм распространения пламени является единственно возможным в том случае, когда в процессе горения полностью отсутствует разогрев от реакции и, соответственно, не создаются ни градиенты температур, ни тепловой поток. Механизм распространения таких «абсолютно холодных» пламен представлен ниже в теории Семенова. С другой стороны, имеются попытки применить принцип диффузионного распространения реакции и к высокотемпературным пламенам, просто пренебрегая при этом участием теплового потока. Поскольку обоснование таких теорий сводится, в основном, к совпадению измеренных скоростей горения с вычисленными при помощи эмпирических формул, оказывается необходимым выяснить, в какой мере такое совпадение затрагивает существо диффузионной теории.

Диффузионная теория распространения холодного пламени [5]

В качестве образца, наиболее близкого к свойствам «абсолютно холодного» пламени, были выбраны холодные пламена в воздушных смесях CS_2 , в которых при содержании приблизительно 0,03% CS_2 адиабатический разогрев от реакции не превышал 15°. Доказательством чисто цепного механизма распространения является наличие нижнего и верхнего пределов по давлению (см. рис. 158). Роль диффузионного потока активных центров в распространении этих пламен проявляется в том, что пределы по температуре для распространения пламени лежат в среднем на 100° ниже пределов возникновения холодного пламени (самовоспламенения) в условиях той же трубы, как это видно на том же рисунке. Время пребывания газа в пламени, при $u_r = 30-3$ см/сек и ширине зоны реакции $\delta_p = 1-10$ см, заключено в пределах 0,3-3 сек. Если период индукции для возникновения холодного пламени в тех же условиях больше этих времен, то действительное различие между температурами для пределов распространения и возникновения холодного пламени окажется еще большим.

Исходя из того, что влияние начальной концентрации активных центров на пределы цепного воспламенения может осуществляться только через квадратичные разветвления цепи (см. § 2), механизм диффузионного распространения холодного пламени также сводится к квадратичным разветвлениям при взаимодействии относительно устойчивых промежуточных продуктов окисления. В этом предположении распространение холодного пламени лимитируется скоростью превращения исходного

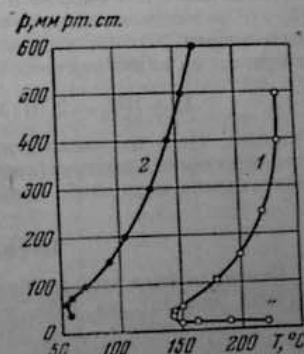


Рис. 158. Пределы распространения (1) и возникновения (2) холодных пламен в смеси CS_2 с воздухом (по Воронцову и Семенову [5]).

продукта в промежуточный. Решение диффузионного уравнения для стационарного распределения активного промежуточного продукта π в зоне реакции:

$$D \frac{\partial^2 \pi}{\partial x^2} - u \frac{\partial \pi}{\partial x} - g(1-\xi) + f(1-\xi)\xi^2 = \frac{\partial \pi}{\partial t} = 0, \quad (14.1)$$

где $\tau = (\pi)/(CS_2)_0$, получено Франк-Каменецким [36, 35] в виде:

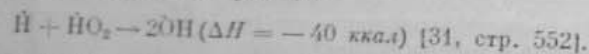
$$u_{\text{ли}} = (fD/2)^{1/2} \cdot (1 - 2g/f). \quad (14.2)$$

Предельные условия для распространения холодного пламени, соответствующие $u = 0$, определяются равенством:

$$f = 2g, \quad (14.3)$$

из которого, в принципе, могут быть вычислены пределы распространения пламени по давлению (представляя f и g как функции давления) или концентрационные пределы (представляя f и g как функции концентрации через соответствующие температуры пламени). Однако только на основе исследования конкретного кинетического механизма распространения реакции в «абсолютно холодных» пламенах — CS_2 или эфиров, альдегидов, углеводородов, станет возможным фактическое проведение таких расчетов так же, как само экспериментальное обоснование диффузионной теории.

Предполагаемый механизм квадратичных разветвлений должен быть, по-видимому, исключен в применении к пламенам с диффузионно-тепловым механизмом распространения реакции — пламенам углеводородов, CO и т. п., в которых само образование активных промежуточных продуктов окисления невозможно и никогда не наблюдалось (см. § 13, стр. 195). Но это не означает, что в механизме распространения высокотемпературных пламен вообще невозможно участие квадратичных разветвлений, например по экзотермической реакции



Отметим, что в излагаемых ниже диффузионных теориях горения с действием активных центров (атомов H) не связывают конкретного механизма разветвления цепи, либо вообще исключают его.

Теория Тенфорда и Пиза

Основная идея этой наиболее распространенной диффузионной теории горения исходит из того, что для ряда смесей $CO-O_2-N_2-H_2O$, H_2 различного состава, как следует из рис. 159, «... не существует никакой корреляции между скоростью пламени и концентрацией атомов O и лишь слабо выраженная корреляция с концентрацией радикалов OH». Наоборот, наблюдается резко выраженная связь между скоростью пламени и концентрацией атомов H [198, 200], имея при этом в виду термодинамически равновесные концентрации в продуктах сгорания. Отсюда делается вывод, что именно атомы H играют решающую роль в процессе распространения пламени, и что «... это связано с повышенной скоростью их диффузии... по сравнению... со всеми остальными радикалами».

Однако действительная причина наблюдаемой корреляции заключена не в особых свойствах атомов H, а в том, что концентрация атомов H, создаваемая в результате диссоциации $H_2 \rightleftharpoons H + H$; $H_2O \rightleftharpoons H + OH$ и т. д., определяется при постоянной концентрации H_2 (1,5%) и H_2O (1,35%) температурой пламени и вместе с ней изменяется симбатно со скоростью горения при изменении соотношения $(CO) : (O_2) : (N_2)$. Наоборот, кон-

центрация атомов и O радикалов OH, помимо температуры пламени, непосредственно зависит и от концентрации O_2 и может поэтому, несмотря на понижение T_f , либо оставаться неизменной, либо даже возрастать вследствие увеличения концентрации O_2 (см. опыты 1—4 или 1—2—3 в табл. 13 а).

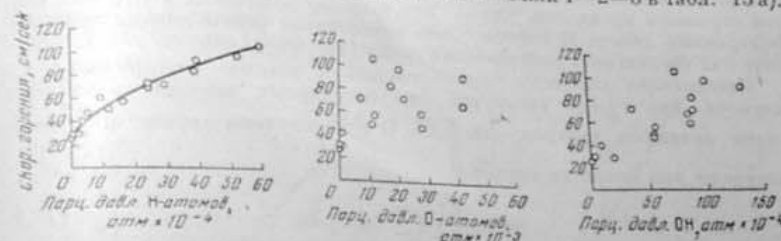


Рис. 159. Соотношение между скоростью горения и равновесной концентрацией свободных радикалов в смесях окиси углерода с воздухом с добавками паров воды и водорода

(по Тенфорду и Пизу [200]).

Но при изменении температуры пламени за счет изменения концентрации разбавителя, при неизменной концентрации O_2 (как в опытах 3—4 или 5—6) можно было бы заметить и связь скорости горения с концентрацией

Таблица 13 а

Связь между концентрацией атомов O и H и скоростью горения [200, стр. 432]

№ опыта	Содержание компонентов		$T_f, ^\circ K$	Парциальное давление, атм		$u_f, \text{см/сек}$
	(O_2) в смеси, $(CO-O_2), \%$	$(N_2), \%$		$(O) \cdot 10^4$	$(H) \cdot 10^4$	
1	19,8	0,8	2860	10,0	59	106
2	29,6	16	2850	17,6	38	83
3	38,5	20	2810	22	24	72
4	37,5	36	2660	10,5	11,6	57
5	24	47	2310	0,1	3,8	40
6	25,6	6	2900	20,3	52	98

атомов O. К этому необходимо добавить, что максимальные концентрации атомов и радикалов в пламенах, которыми, собственно, и определяется диффузионный поток, значительно превосходят термодинамически равновесные, как это следует из условия стационарных концентраций (см. § 13) и из опытных данных (§ 16). Таким образом, базой теории Тенфорда—Пиза является по существу известная связь между скоростью горения и температурой пламени, представленной в теории термодинамической концентрации атомов H в продуктах горения. Как очевидно, указанная связь никакого отношения к самому диффузионному механизму распространения пламени не имеет.

Рассматривая участие кондуктивного теплового потока в распространении пламени только с точки зрения образования атомов H за счет термической диссоциации, авторы приходят к тому самоочевидному выводу, что этот источник может создать лишь ничтожную долю от концентрации атомов H, создаваемой в пламени диффузионным потоком. С точки зрения теории Тенфорда—Пиза роль термического фактора исчерпывается созданием термодинамически равновесной концентрации атомов H.

Хотя теория формально исходит из цепной природы реакций в пламенах, однако при выводе основного соотношения для скорости горения полностью устраняется из рассмотрения главное свойство цепных реакций — размножение активных центров через разветвление цепей, под тем странным предлогом, что «... при высоких давлениях и высоких концентрациях атомов Н относительно интенсивная рекомбинация перекрывает любую скорость разветвления цепи» [199, стр. 146].

Представляя скорость брутто-реакции в каждом сечении плоского пламени, как сумму скоростей бимолекулярных реакций различных видов активных центров — Н, ОН, О с молекулами горючего: $\sum k_i c_i C$, получают для скорости горения:

$$u_T p_0 = \int_0^{+\infty} (\sum k_i c_i C) dx, \quad (14.4)$$

где c_i — концентрации атомов и радикалов; C — горючего и k_i — соответствующие константы скоростей реакций. Правая часть уравнения (14.4) определяется распределением концентраций активных центров по зоне реакции:

$$c_i = c_{\text{макс}} \exp(-B_i x/D). \quad (14.5)$$

Принимая для упрощения средние значения c и C , соответствующие условно принятым средним температурам зоны реакции $T = 0.7 T_{\text{макс}}$ и учитывая, что $\int_0^{+\infty} \exp(-Ax) dx = 1/A$, получают так называемый «закон корня квадратного для скорости пламени»:

$$u_T = \left(N \frac{T_0}{T_{\text{макс}}} \sum k_i p_i D_i / B_i \right)^{1/2}, \quad (14.6)$$

где p_i — молярная концентрация. Количественная проверка теории Тенфорда — Пиза сводится к сопоставлению измеренных скоростей горения с вычисленными при помощи «закона» (14.6).

При вычислении при помощи (14.6) скорости горения обычно принимают $B_{\text{ОН}} = B_{\text{О}} = 1$, а иногда и $B_{\text{Н}} = 1$, пренебрегая рекомбинацией этих атомов и радикалов. Но наиболее существенно, что единственные кинетические параметры, используемые в теории — константы k_i , не определяются из каких-либо независимых данных, а подбираются для данных значений $\sum p_i D_i$ по экспериментальным значениям u_T так, чтобы обеспечить наилучшее совпадение вычисленных и измеренных значений u_T для всего ряда смесей близкой химической природы. По определению авторов, «... константа k представляет, конечно, произвольную величину, подбираемую по наилучшему совпадению с экспериментальными данными» [201, стр. 864]. В работе [79] применяется либо подбор величины k подстановкой в (14.6) одного значения u_T , либо подбор значений E и стерического фактора в уравнении: $k = \omega Z \exp(-E/RT)$. При этом хорошее совпадение вычисленных и измеренных значений u_T отмечается только в узком диапазоне составов смеси с отклонением от стехиометрии не более чем на 15% по α .

В работе Саймон [188, 189] приводятся графики типа рис. 160, а, свидетельствующие, казалось, о наличии определенной связи «между фундаментальной скоростью пламени и относительной концентрацией атомов — суммой $\sum (p_{\text{Н}} D_{\text{Н}} + p_{\text{ОН}} D_{\text{ОН}} + p_{\text{О}} D_{\text{О}})$, в которой диффузионные

коэффициенты ($p_i D_i$) представлены в относительных единицах в соответствии с принятым в теории Тенфорда — Пиза соотношением $D_{\text{Н}} : D_{\text{ОН}} : D_{\text{О}} = 6,5 : 1 : 1$. Получающаяся в значительном диапазоне значений $\sum p_i D_i$ линейная зависимость $u_T = 2,5(6,5 p_{\text{Н}} + p_{\text{О}} + p_{\text{ОН}}) + 21$ оказывается близкой к «закону корня квадратного»: $u_T = 15(6,5 p_{\text{Н}} + p_{\text{О}} + p_{\text{ОН}})^{1/2}$.

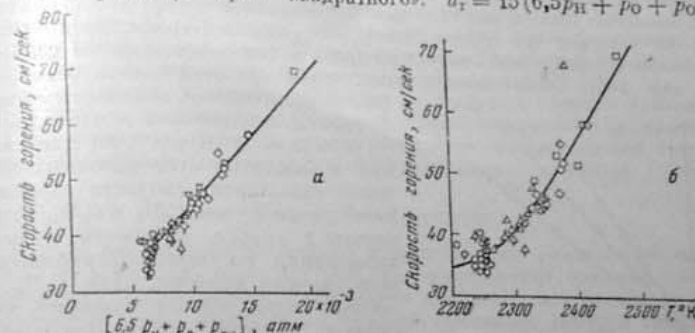


Рис. 160. Соотношение между скоростью горения углеводородов и равновесной концентрацией радикалов (а) и равновесной температурой пламени (б).

Значения относятся к углеводородам различных классов (по Саймон [188]).

Но, как показано на рис. 160, б, те же данные могут быть представлены в виде «...определенного соотношения между скоростью пламени и его равновесной температурой». Не следует поэтому придавать объективного значения и величинам E для «бимолекулярных реакций Н, ОН, О с горючим», вычисленным указанным способом при помощи «закона» (14.6) и измеренных значений u_T , например — 7,8 ккал для СО [201]; 17 ккал для CH_4 ; 18 ккал для C_2H_4 [79].

Сопоставление равновесных концентраций в пламенах тройных смесей СО — C_2H_6 — воздух атомов Н, как на рис. 161, так же как для концентраций ОН и атомов О, с изменением скорости горения привело в работе Уокера [206] к выводу об «...отсутствии соответствия между экспериментальными значениями скорости горения и равновесными парциальными давлениями атомов и радикалов». Это заключение подтверждается и тем, что «...добавка к СО пропана в концентрации до 10% дает значительно большее увеличение скорости горения по сравнению с тем, которое следует из закона корня квадратного».

Фридман и Сайферс [99], варьируя в смесях (СО — O_2 — N_2 — H_2O) отношение (СО) : (O_2) и концентрацию N_2 , сопоставили скорость горения с равновесной концентрацией и пламени Н, О и ОН при неизменной температуре горения 2010° К. Как видно из рис. 162 (и аналогичных

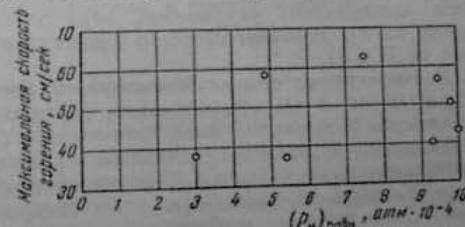


Рис. 161. Соотношение между скоростью горения и равновесной концентрацией атомов Н в пламенах смесей воздуха со смесью СО — C_2H_6 (по Уокеру и Райту [207]).

графиков для соотношения u_r с $(\text{OH})^{1/2}$ и $(\text{O})^{1/2}$, «...богатые и бедные смеси с одинаковой температурой горения и концентрацией (Н) не имеют одинаковой скорости горения... т. е. ни в одном случае не осуществляется соответствие между равновесной концентрацией атомов и радикалов и скоростью горения, подобное тому, которое находили Тенфорд и Пиза».

В качестве одного из главных предсказаний диффузионной теории Тенфорд отметил, что «...при замене водорода дейтерием, ввиду снижения скорости диффузии, следует ожидать и снижения скорости пламени» [199, стр. 144]. Необходимо, однако, чтобы при этой замене оставались бы, по возможности, неизменными коэффициенты теплообмена и массообмена.

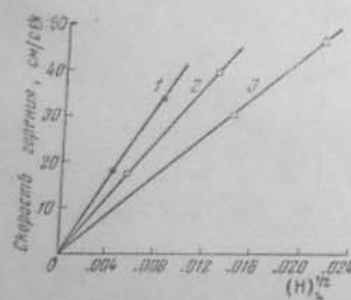


Рис. 162. Соотношение между скоростью горения и равновесной концентрацией атомов Н в пламенах смесей $\text{CO}-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$

$p = 60$ мм рт. ст.; $T_r = 2510^\circ \text{K}$; $l: 1/2$ для $1-0,5-0,7$; $2-1,0$; $3-2,4-2,5$ (по Фридману и Свайдену [199]).

Пиза совпадение ухудшается, если учесть увеличение приблизительно на 9% констант скорости реакции атомов с горючим при переходе от Н к D.

В аналогичных опытах Клигмена и Пиза [64] при замене CH_4 на CD_4 в смесях с $\text{O}_2-\text{N}_2(\text{A})$ также наблюдалось уменьшение скорости горения тем большее, чем выше концентрация горючего. Но для того чтобы наблюдаемое в пределах концентраций метана 8—11% относительное уменьшение u_r от 1,23 до 1,39 в атмосфере А и от 1,27 до 1,49 в атмосфере N_2 точно совпало бы с относительным уменьшением величины $(kp/D)^{1/2}$, оказывается необходимым увеличение константы скорости по крайней мере на 30%.

В работе Броккау и Пиза [53] исследовалось влияние на скорость горения смесей $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{A}$ добавок H_2O и D_2O . Судя по приведенным графикам, никаких различий скорости горения при этом не обнаружено. Но, как отмечается, пламена с примесью D_2O оказались настолько неустойчивыми, что «...измерения дают большой разброс и не могут считаться надежными».

Более определенный эффект был получен в опытах Уотермейера [209] при замене H_2 на D_2 в сухих смесях $\text{CO} + \text{O}_2$, с измерением скорости горения в начальной фазе распространения сферического пламени в бомбе. Для стехиометрического состава отношение скоростей горения составило:

концентрация водорода, %	0,1	0,2	0,5
$u_r(\text{H}_2)/u_r(\text{D}_2)$	1,27	1,33	1,52

Шеллер [184] приводит из опытов Мак-Дональда результаты измерения скорости горения в смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ с добавкой H_2O и D_2O . В пределах концентраций воды 0,12—1,78% замена Н на D приводит к снижению u_r в отношении 1,13—1,24. Однако, по мнению автора, быть объяснено и без привлечения диффузионной теории Тенфорда — Пиза только уменьшением скорости реакции $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ при замене OH на OD. По оценке автора отношение соответствующих констант скорости $k_{\text{OH}}/k_{\text{OD}} = 1,37$ так, что $(k_{\text{OH}}/k_{\text{OD}})^{1/2} = 1,17$. Это совпадает со средним значением отношения $u_r(\text{H}_2\text{O})/u_r(\text{D}_2\text{O}) = 1,18$.

Хотя влияние изотопов водорода на скорость горения качественно и совпадает с предвидением Тенфорда, однако полученные данные опыта не дают оснований говорить о количественном подтверждении гипотезы о распространении пламени через диффузию атомов водорода.

Теория Ван-Тиггелена

В этом варианте диффузионной теории горения, развиваемой, начиная с 1946 г. [203] (см. обзор в [204]), распространение пламени представляется, как диффузионное перемещение активного центра так, чтобы на протяжении зоны реакции «...каждый активный центр в среднем, по крайней мере, один раз участвовал бы в реакции разветвления». Тем самым возможность распространения пламени ограничивается разветвленными цепными реакциями, для чего, как мы видели, нет ни общих, ни экспериментальных оснований (см. § 13). Относя развитие реакции в пламени к некоторой условной средней температуре: $T = T_0 + 0,74(T_r - T_0)$, по ширине зоны реакции, определяемой расстоянием между шпирен-конусом и зоной свечения (что также не соответствует действительной характеристике этих границ) и средней скорости течения $u = u_r \cdot T/T_0$, определяет среднее время реакции в пламени. Полученное в итоге соотношение для скорости горения, как проекции скорости диффузионного перемещения на нормаль к фронту пламени:

$$u_r = (4/\pi) T_0 \cdot [2R(\delta - \beta)/3M \cdot \bar{T}]^{1/2}, \quad (14.7)$$

а после замены кинетических коэффициентов:

$$u_r = 3,8 \cdot 10^3 (l_0/\delta_p) (\bar{T}/M)^{1/2}, \quad (14.8)$$

где численный множитель имеет размерность $(R)^{1/2}$. Соотношение (14.8) широко используется автором для определения молекулярного веса гипотетического активного центра M по эмпирическим значениям условной средней температуры и ширины зоны реакции.

В соответствии с общей концепцией теории $E_{\text{эф}}$ для пламени определяется величиной E для реакции разветвления, т. е. из

$$\delta \sim \exp(-E/RT). \quad (14.9)$$

Подставляя (14.9) в (14.7) и пренебрегая величиной β (вдали от пределов воспламенения), получают зависимость $u_r \sim \exp(-E/RT)$, при помощи которой определяется E , например, по изменению u_r с разбавлением смеси инертным газом, как в [216, 217]. Таким способом для ряда углеводородных пламен получены значения E в пределах 31—40 ккал, для пламен H_2 — 18 и CO — 22 ккал (см. также стр. 198). Но и этот результат теории Ван-Тиггелена лишен объективного значения, поскольку при разбавлении смеси изменение скорости горения обусловлено изменением скорости реакции не только вследствие изменения температуры горения и соответствующего экспоненциального члена, но и вследствие изменения парциальных

давлений реагирующих компонентов (см. пример, разобранный в § 13 в связи с данными рис. 149).

Работа Гейдона и Вольфхарда [112]

Эта попытка количественного подтверждения общей концепции диффузионной теории сопоставлением непосредственно измеряемой протяженности зоны реакции и вычисленного пути диффузии атомов Н за время реакции. При помощи полученного для разреженных пламен ацетиленов соотношения между зонами свечения δ_0 и реакции δ_r (по определению T_r , как на рис. 143) определяется время реакции $t_r = \delta_r / u$. Сопоставляя δ_r с вычисленным путем диффузии $X_H = (2D_{Hr}t_r)^{1/2}$, получают:

$$X_H \approx 2\delta_r, \quad (14.10)$$

что, по мнению авторов, «...представляет сильное подтверждение того взгляда, что диффузия атомов и радикалов играет важную роль в механизме распространения пламени...», поскольку диффузией навстречу потоку они доходят до точки воспламенения, определяемой по началу экзотермической реакции...». Следует, однако, заметить, что вычисленное диффузионное перемещение атомов Н при средней температуре в зоне реакции может не соответствовать фактическому их проникновению на всю глубину зоны реакции в условиях рекомбинации, которая в этом расчете не учитывалась.

Работы Бартоломэ и Мансона

В ряду диффузионных теорий особое место занимают эти работы, в которых диффузия атомов Н из фронта пламени в свежий газ вообще не рассматривается как фактор инициирования цепной реакции.

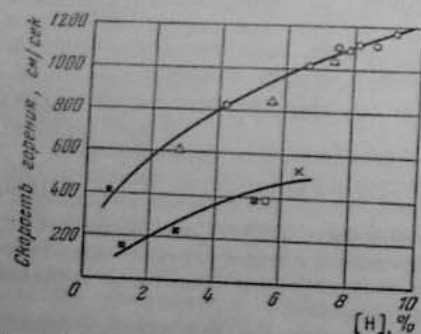


Рис. 163. Соотношение между скоростью горения и равновесной концентрацией атомов Н в пламени:

○ H₂ — O₂; ● H₂ — Cl₂; △ C₂H₂ — O₂; × C₂H₂ — O₂; ■ CH₄ — O₂; □ C₂H₄ — O₂ (по Бартоломэ [45]).

Сопоставляя скорости пламени в воздушных и кислородных смесях, Бартоломэ [45] пришел к заключению, что при переходе от воздушных пламен с $T_r < 2400^\circ K$ и скоростями в пределах 30—70 см/сек к кислородным пламенам с $T_r > 2700^\circ K$ и скоростями в пределах 400—1200 см/сек происходит качественное изменение механизма передачи энергии от пламени в свежий газ. Если при низких температурах пламени нагрев свежего газа осуществляется преимущественно теплопроводностью (тепловые пламена), то при высоких температурах пламени, когда резко возрастает диссоциация продуктов, главным фактором теплопередачи становится, по мнению автора, диффузия атомов Н и их рекомбинация (радикальные пламена). Но, как следует из рис. 163, для радикальных пламен также отсутствует единая зависимость скорости горения от концентрации атомов Н в пламени. Для объяснения этих различий привлекается дополнительная гипотеза — гибель в углеводородных пламенах атомов Н в обменных реакциях типа $RH + \dot{H} \rightarrow H_2 + \dot{R}$. В случае ацетилена, который входит в ряд водородных пламен,

предполагается, распад углеводородного радикала $C = \dot{C}H \rightarrow \dot{C}_2 + \dot{H}$. Однако предлагаемое разграничение пламен по двум механизмам распространения несовместимо с фактическими свойствами пламен.

а) На примере данных Датгера и Грейба (§ 13 рис. 149) видно, что повышение температуры горения O_2 в атмосфере и соответствующее возрастание скорости горения, особенно с учетом изменения парциальных давлений реагирующих компонентов.

б) Различные скорости горения пламени водорода и углеводородов при сравнении их на базе равновесной концентрации атомов Н, как на рис. 163, получает естественное объяснение в рамках классической тепловой теории — увеличенной скоростью диффузионного обмена продуктов сгорания со свежим газом.

в) В чистом виде «радикальный» механизм распространения пламени осуществляется в изотермических, холодных пламенах, в прямом несоответствии с предлагаемой схемой.

Еще более неожиданное толкование роли атомов Н в распространении пламени предлагается в схеме Мансона [155], согласно которой диффузионное проникновение атомов из зоны реакции в свежий газ и последующая их рекомбинация приводят к увеличению числа молекул в свежем газе и образованию перепада давления между свежим и сгоревшим газом (индексы 1 и 2 соответственно):

$$\Delta p = p_1 - p_2 = (p_H)_1 = \frac{1}{2} [(T_1/T_2)(p_H)_2]. \quad (14.11)$$

Поскольку же перепад давления в пламени, в соответствии с уравнением сохранения (11.5), связан со скоростью горения, предлагается новый способ ее вычисления — по парциальному давлению водорода, создаваемому в свежем газе. Приведенные расчеты для смесей H₂ — O₂ оказались в качественном согласии с опытными данными в отношении характера изменения u_r с составом смеси. Это естественно ввиду одинаковой связи u_r и равновесной концентрации атомов Н в пламени с температурой горения и содержанием H₂ в исходной смеси. Для других пламен соответствие вычисленных и опытных данных будет получаться только в той мере, в какой будет существовать соответствие скорости горения с температурой пламени и равновесной концентрацией в нем атомов водорода.

Как неоднократно отмечалось, однозначная связь между указанными величинами сохраняется только для пламен с тождественным механизмом реакции; при сохранении неизменными других условий, кроме температуры, влияющих на скорость горения; при одинаковых условиях массообмена и теплообмена между сгоревшим и свежим газами.

Все попытки установить связь между u_r и концентрацией атомов Н в пламени не выходят поэтому за рамки чисто эмпирических соотношений для строго ограниченного диапазона условий. Отсутствие какого-либо познавательного значения диффузионных теорий Тейлора и Пиза, Бартоломэ и Мансона для раскрытия природы распространения пламени было констатировано также в докладах Кармана и Спюлдинга [131, 192]. Но эти свойства «диффузионных» теорий не следует относить к самой идее о роли диффузии активных центров в процессе распространения реакции и, в частности, к «диффузионно-тепловому» механизму распространения в пламенах с разветвленными цепными реакциями.

§ 15. ПРЕДЕЛЫ ЗАЖИГАНИЯ И РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Хотя в практических взрывных проблемах пределы распространения пламени оказываются часто неотделимыми от пределов его возникновения (пределов зажигания), в действительности это явления по существу

различной природы. Это различие проявляется в том, какую роль в обоих явлениях играет теплоотвод из зоны реакции в свежий газ.

Зажигание от внешнего источника энергии (искры, нагретого тела, пламени и т. п.) влечет за собой рождение очага реакции, способного к самопроизвольному распространению, т. е. рождение фронта пламени. Как явление теплового взрыва оно определяется соотношением между скоростью тепловыделения в реагирующем объеме и скоростью теплоотдачи от него через поверхность раздела S в окружающую среду (см. рис. 164).

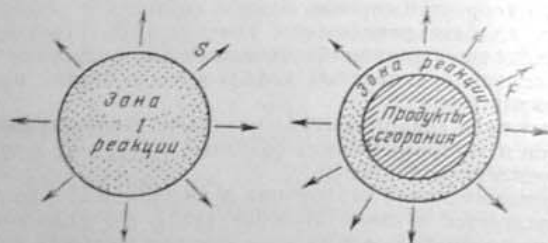


Рис. 164. Схема воспламенения газа от источника I и распространения пламени F .

В этом случае отвод тепла, а также активных центров из зоны реакции в окружающую свежую смесь всегда является фактором, тормозящим воспламенение, в отличие от процесса горения, в котором этот перенос является самым условием распространения фронта реакции (F на рис. 164). Для пламени лишь теплоотвод из зоны реакции в стенки приводит к тепловым потерям, тормозящим или делающим невозможным распространение пламени. Указанное различие явлений зажигания (воспламенения) и распространения пламени заставляет предпочесть традиционному термину английской литературы — «пределы воспламеняемости» (limits of inflammability) более рациональный термин — «пределы распространения».

При рассмотрении пределов зажигания и распространения, которым посвящена поистине необозримая литература, мы остановимся лишь на экспериментальных и теоретических работах, имеющих непосредственное отношение к принципиальной трактовке природы этих явлений.

Тепловые теории искрового зажигания

Наряду с чисто тепловой трактовкой зажигания от искры, как теплового воспламенения, аналогичного воспламенению от «горячей точки», возникла так называемая активационная теория зажигания, предполагающая специфическую способность электрического разряда к прямой химической активации, значительно превосходящей по эффективности термическую активацию. Наиболее последовательно развивавшие эту идею Финч с сотрудниками [52] * пытались установить на примере окисления CO , H_2 и CH_4 в зоне катодного свечения разрядной трубки специфические зависимости скорости брутто-реакции не от общей энергии, освобождаемой в разряде, а от силы тока и пропорциональной ей концентрации ионизированных частиц и их предполагаемых соединений с частицами распыленного металла катода и молекулами воды. В качестве наиболее решающего аргумента нетепловой природы искрового зажигания приводилось то наблюдение, что «при данном значении емкости воспламеняющая способность искрового разряда возрастает с понижением частоты

* См. также обзор [34].

(с увеличением индуктивности), несмотря на то, что количество выделяемой в разряде энергии при этом уменьшается». Но, как было показано специальными опытами, с понижением частоты разряда, возможно, священной концепции, для зажигания необходим «нагрев достаточного объема газа до достаточно высокой температуры» [202, 159, стр. 118]. Мерой воспламенения, может служить либо объем газа, нагреваемый за данное время до температуры воспламенения, либо время, необходимое для нагрева до этой температуры определенного объема газа. Эти величины определяются решением уравнения теплопроводности без источников теплот. Так, приведенный на рис. 165 результат вычисления изменения во времени температуры газа в объеме радиусом $0,75 \text{ мм}$ (объем около 1 мм^3) для двух источников тепла с одинаковым общим тепловыделением $0,001 \text{ ккал}$ показывает, что нагрет воздуха до 700° осуществляется от источника с мгновенным выделением тепла за время, меньшее 1 мсек , а от источника с выделением того же количества тепла в течение 5 мсек за 4 мсек . Расчет также показывает, что за одно и то же время, например 3 мсек , мгновенный источник нагревает тот же объем 1 мм^3 до 1080° , а длительный источник — только до 517° . Все это говорит о преимущественной воспламеняющей способности кратковременных источников тепла, например конденсаторного разряда по сравнению с индукционным.

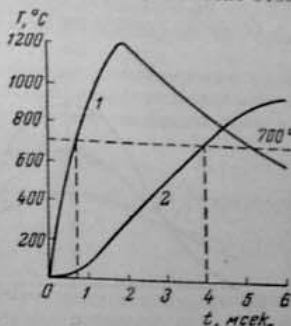


Рис. 165. Изменение средней температуры газа при нагреве от точечного источника тепла: 1 — мгновенного; 2 — длительного (по Моргану [156]).

Искровое зажигание, как явление теплового взрыва, представлено на рис. 166 (по Посту [130]), как распространение тепловой волны от точечного источника зажигания с мгновенным выделением тепла: а) при отсутствии реакции, с постепенным понижением температуры в центральной зоне в последовательные моменты времени t_1 , t_2 ; б) при возникновении реакции, когда в объеме диаметром d_0 устанавливается одинаковая и не изменяющаяся со временем температура, т. е. когда тепловыделение от реакции полностью компенсирует теплоотвод из реагирующего объема в окружающий газ.

Принципиальная трудность в формулировке условий воспламенения заключается в том, что температура начала прогрессивно ускоряющейся реакции (воспламенения) зависит от величины реакционного объема V и отношения $S/V = d^{-1}$. Трудность выбора температуры воспламенения в условиях искрового зажигания усугубляется тем, что на развитие реакции может существенно влиять начальная концентрация активных центров, создаваемых непосредственно в искровом разряде. Поскольку зажигание должно привести к возникновению фронта пламени, способного к самопроизвольному распространению, свойства последнего должны быть воспроизведены в начальном очаге реакции. Рассматриваемые ниже тепловые схемы искрового воспламенения различаются, главным образом, тем, какие свойства пламени используются для характеристики начального очага воспламенения.

1. В схеме Зельдовича [14] создание очага горения, способного к распространению, обусловлено равенством его диаметра ширине зоны

горения δ_p , а температуры — температуре горения T_r . Соответственно, минимально необходимая для зажигания энергия должна обеспечить нагрев определенного принятым условием объема газа до температуры горения:

$$E_{\min} = c_p \phi (T_r - T_0) \delta_p^3 \quad (15.4)$$

В качестве приближенной меры ширины зоны реакции принимается расстояние, на котором относительный рост температуры изменяется в e раз, т. е. согласно уравнению (12.11):

$$\delta_p \approx \lambda / u_r c_p \quad (15.2)$$

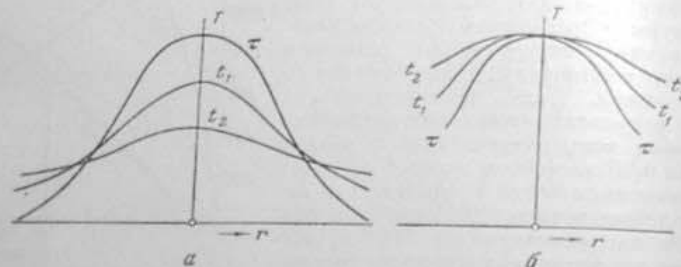


Рис. 166. Распределение температуры вокруг точечного источника тепла для последовательных моментов времени τ_1 ; τ_2 ...
а — без реакции, б — с выделением тепла от реакции (по Посту [130]).

После подстановки (15.2) в (15.4):

$$E_{\min} = \frac{c_p (T_r - T_0) \lambda^3}{u_r^3 c_p^3} \quad (15.3)$$

В соответствии с основным положением схемы ширина зоны реакции в пламени может быть определена двояким способом:

- как диаметр очага воспламенения, по измеренной минимальной энергии зажигания (с учетом к.п.д. искры) при помощи (15.1);
- по измеренной скорости горения при помощи (15.2).

Однако проведенные таким способом расчеты далеки от количественного совпадения. Помимо приближенного характера соотношения (15.2), отнесения величин λ , c_p , ρ к максимальной температуре пламени, в то время как они являются средними значениями для интервала температур $T_0 - T_r$, здесь сказывается и необоснованность исходных положений схемы:

- при отождествлении размера очага воспламенения с шириной зоны пламени не учитывается принципиальное различие роли теплопередачи из зоны реакции в свежий газ в развитии очага воспламенения и в распространении пламени. Только при воспламенении существует минимальный критический размер очага с таким отношением S/V , при котором возможно его развитие без дальнейшего поступления энергии из источника зажигания. В пламени же ширина зоны пламени, определяемая соотношениями:

$$\delta_n \sim \lambda / u_r \quad (15.4)$$

$$\delta_p \sim (\lambda / \tau_p)^{1/2} \quad (15.5)$$

- по существу не может лимитировать распространение пламени;
- из соображений п. «а» вытекает необоснованность расчета минимальной энергии зажигания, исходя из нагрева газа до температуры горения, тем более, что и в самом пламени начало прогрессивно ускоряющейся

реакции относится к температуре значительно более низкой, чем температура горения.

Эдльб и Льюис в обзоре опытных данных, в целях проверки собственной схемы искрового зажигания (см. ниже), отмечают, что минимальная величина межэлектродного расстояния, соответствующая диаметру очага воспламенения, в среднем в 20 раз превышает ширину зоны подогрева в пламени, вычисленную по (15.4), и тем более ширину зоны реакции, соответствующую (15.5). Таким образом, отождествление критического радиуса очага воспламенения с шириной зоны реакции, во всяком случае, не оправдано опытными данными.

2. В схеме Поста [130] в качестве температуры воспламенения также выбрана температура горения, но вместо объема очага задается обменная скорость тепловыделения, равная этой величине во фронте пламени:

$$c_p (T_r - T_0) u_r \delta_p \text{ ккал/см}^3 \cdot \text{сек.}$$

В итоге для минимальной энергии зажигания получено [выражение:

$$E_{\min} = c_p \phi (T_r - T_0) \left(\frac{\lambda}{c_p} \cdot \frac{d_0}{u_r} \right)^3 \quad (15.6)$$

Отличие этого выражения от (15.3) сводится только к тому, что размер воспламеняющегося объема d_0 здесь не заменен шириной зоны реакции δ_p . Ввиду неопределенности величины d_0 (15.6) не может служить для расчета $E_{\min}$ и приводит лишь к самоочевидным выводам, что «газовая смесь зажигается тем легче, чем выше эффективная скорость реакции (больше $u_r/d_0 \text{ сек}^{-1}$) и чем медленнее теплоотвод из объема искры» (меньше $c_p/\lambda \rho$) [130, стр. 304].

3. Особое место в ряду тепловых теорий зажигания от искры занимает гипотеза Льюиса и Эдльба [149, стр. 345; 84], согласно которой для образования очага пламени критического диаметра, способного к самопроизвольному распространению, необходимо создание в нем, за счет энергии искры, определенного избытка энтальпии, по сравнению с полной энтальпией свежего или сгоревшего газа. Согласно гипотезе, минимальная энергия искры:

$$E_{\min} = \pi d^2 \frac{\lambda}{u_r} (T_r - T_0), \quad (15.7)$$

где d — величина межэлектродного расстояния принимается равной критическому диаметру очага воспламенения. Член $\left[\frac{\lambda}{u_r} (T_r - T_0) \right] \text{ ккал/см}^2$ представляет тепло, передаваемое газу кондуктивным потоком на 1 см² поверхности фронта пламени. Так как u_r растет с T_r сильнее, чем по линейному закону, $E_{\min}$ соответственно уменьшается с увеличением u_r и T_r .

Гипотеза «избытка энтальпии» стала предметом широкого обсуждения, резюме которого дано авторами в работе [85]. Приведенная там же сводка опытных данных показывает, что отношение значений энергии искры — вычисленной по уравнению (15.7) и измеренной (0,5 CV²) искры — вычисленной по уравнению (15.7) и измеренной (0,5 CV²) искры — изменяется для различных смесей в пределах от $\frac{2E_{\min}}{CV^2} < 1$ до $\frac{2E_{\min}}{CV^2} > 20$.

Образование «горба энтальпии» в пламени предполагается близки его холодной границы, исходя из того, что кондуктивный тепловой поток значительно превосходит по скорости диффузионное перемешивание свежего и сгоревшего газа, т. е. что $\lambda/c_p \rho \gg D$ (см. § 12, стр. 182). Но это предположение не соответствует принимаемому для большинства случаев условию $\lambda/c_p \rho = D$. Таким образом, гипотезу «горба энтальпии»

нет оснований принять ни как логически вытекающую из теплового механизма распространения пламени, ни в качестве эмпирического правила, оправданного опытными данными по соотношению теплопроводности и коэффициента диффузии в пламенах или по соответствию опыту вычисленных значений энергии зажигания.

Нетрудно убедиться, что различие трех схем, при одинаковой исходной тепловой концепции, сводится только к выбору элемента сходства очага воспламенения с фронтом пламени — равенства: диаметра очага и ширины зоны реакции; скорости объемного тепловыделения; избытка энтальпии. Соответственно, все три схемы становятся тождественными, если, например, в них принять, как в схеме Зельдовича, равенство критического диаметра очага воспламенения ширине зоны реакции в пламени. Тогда замена в уравнении (15.6) $(\lambda/c_p \rho) / u_r = \delta_r$, а в уравнении (15.7) $\lambda/u_r = \delta_r c_p \rho$, при $\delta_0 = \delta_r$ приводит их к (15.3). Но, помимо этих различий, остается неоправданным принятое во всех приведенных схемах предположение, что для воспламенения газа от искры необходим нагрев его до температуры горения.

О цепной теории зажигания

Созданная и развитие «активационной теории» цепная теория зажигания представляет его, как чисто цепное воспламенение, для которого «... в первую очередь необходимо создание достаточной концентрации соответствующим образом активированных молекул» [157]. Математической разработкой этой идеи посвящена работа Ландау [141]. Рассматривая параллельный поток из очага воспламенения в окружающий газ — тепла и активных частиц, теория для случая цепной реакции с линейными разветвлениями представляет условие зажигания, с одной стороны, как условие цепного воспламенения, — чтобы эффективный коэффициент цепного самоускорения реакции $\varphi \geq 0$, а с другой, как условие компенсации теплоотдачи тепловыделением от реакции, т. е. чтобы $dT/dt \geq 0$. Но, как специально отмечается автором, поддержание необходимой температуры рассматривается не как условие перехода к тепловому взрыву, а только как условие, обеспечивающее необходимое значение $\varphi \geq 0$. Но, помимо того, что в реальных случаях зажигание осуществляется не только при наличии цепной разветвленной реакции, зажигание практически всегда происходит при давлениях, далеко выходящих за границы области цепного воспламенения. В этих условиях, даже для цепной разветвленной реакции, зажигание представляет цепочно-тепловой взрыв, условием которого является $\varphi \geq \text{const}$, обеспечивающее достижение в определенный промежуток времени критической скорости реакции и тепловыделения. Уже по этим причинам схема Ландау утрачивает практическое значение, тем более что, по признанию автора, полученные соотношения непригодны для прямого сопоставления с результатами опыта [141, стр. 254].

Фрост и Линнетт [103] на основании своих наблюдений по снижению пределов искрового зажигания по давлению для смесей СО с повышением в них концентрации паров воды также приходят к выводу о несовместимости этих фактов с тепловой природой зажигания и о необходимости принять в качестве «... условия зажигания... неограниченное возрастание во времени в зоне, окружающей искру, концентрации ведущих цепь радикалов». Однако каталитический эффект воды вполне совместим с тепловой природой зажигания, поскольку возрастание пропорционально концентрации H_2O скорости окисления СО означает и соответствующее увеличение скорости тепловыделения, облегчающее тепловой взрыв.

Своеобразный пример действия на пределы искрового зажигания промоторов высокотемпературного воспламенения представляет наблюда-

вшееся в опытах Эльстона и Лаффитта [89] снижение минимального давления зажигания — со 138 до 113 мм рт. ст. для смеси водорода с воздухом и со 185 до 135 мм рт. ст. для смеси СО с воздухом после двух последовательных искр. Этот эффект может быть объяснен образованием в первичной искре NO, на что указывает отсутствие эффекта в смесях с He и зеленым свечением в очаге воспламенения, характерное для реакции $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$ [109, стр. 101].

Ли и др. [143] отмечают значительно более легкое воспламенение от искры сухих воздушных смесей СО по сравнению с кислородными, как проявление промотирующего действия окислов азота. Предварительное образование окислов азота, вероятно, используется и в практике испытаний — применением при определении пределов зажигания серии последовательных искр.

При наличии в начальной фазе искрового разряда очень высоких, хотя и кратковременных температур, достигающих 20 000° [32], газ вначале полностью диссоциировал на ионизированные атомы. Однако высокая чувствительность искрового зажигания к введению активных центров показывает, что при возникновении экзотермической реакции концентрация атомов уже мало отличается от равновесной. Можно поэтому предполагать, что развитие реакции в очаге зажигания происходит в условиях, аналогичных воспламенению от «горячей точки». Также предполагая тождественность этих двух типов воспламенения, Ландау [141] произвел расчет $E_{\text{эф}}$ из опытов Сильвера [186] по воспламенению воздушных смесей от нагретых шариков, получив для светильного газа 70, для водорода — 84 ккал. Расчет по тем же опытным данным по формуле теплового взрыва (1.19) дал для пентана 40 и для водорода 45 ккал [29, стр. 288]. Но следует учитывать зависимость вычисляемых таким способом значений $E_{\text{эф}}$ от принятого порядка реакции (в данном случае $n = 2$). Во всяком случае, значения $E_{\text{эф}}$, рассчитанные по графикам Ландау, ближе к нормальным значениям высокотемпературного самовоспламенения.

Пределы распространения в трубах

При некотором снижении температуры горения в результате разбавления горючей смеси ее компонентами или инертным газом распространение пламени в трубе становится невозможным. Пламя затухает после зажигания обычно при соприкосновении со стенкой, что указывает на роль теплоотдачи в стенке трубы.

Теплоотвод через боковую поверхность зоны пламени, охватывающей зоны подогрева и реакции, —

$$q' \approx \pi d \delta_{\text{ст}} (T_r - T_0) \text{ кал/сек},$$

где T_0 — температура стенки, принятая равной температуре свежей смеси. Заменяя коэффициент теплопередачи $\alpha = \text{Nu} \lambda / d$ и $\delta_{\text{ст}} \approx \lambda / u_r$, получаем:

$$q' \approx \pi \text{Nu} \lambda \kappa / u_r, \quad (15.8)$$

Тепловыделение в пламени

$$q \approx \rho_0 M_r \pi d^2 Q \text{ кал/сек} \quad (15.9)$$

и относительный теплоотвод, характеризующий степень охлаждения пламени стенкой:

$$q'/q \approx \text{Nu} \lambda \kappa / \rho_0 M_r d^2 \quad (15.10)$$

или, заменяя $Q = (T_r - T_0) c_p$ и $\kappa = \lambda / c_p \rho_0$:

$$q'/q \approx \text{Nu} (\lambda / c_p \rho_0 M_r d)^2. \quad (15.11)$$

Теплопередача от пламени к стенкам определяется только свойствами газа (его теплопроводностью и состоянием его движения) и не зависит от свойств материала стенок. Именно поэтому от материала стенок не зависит ни скорость распространения пламени в трубах, как это было обнаружено еще в опытах Мадлара и Ле Шателье, ни пределы распространения, как это было установлено в опытах Хольма [125] — изменение теплопроводности стенок в 460 раз изменило пределы распространения всего на 2,6%. Общеизвестное значение теплопроводности материала в пламягасителях типа предохранительной сетки лампы Дэви связано, как это отметил Иост, с предупреждением в условиях стационарного пламени разогрева сетки до температуры воспламенения смеси [129, стр. 111].

Тушение пламени в узких трубках Хольм объясняет не теплоотдачей в стенки трубы, а усилением теплового потока в свежий газ по мере увеличения кривизны фронта пламени. Ошибочность этой трактовки следует уже из того, что усиление теплопередачи к свежему газу, например увеличение поверхности горения (на единицу площади сечения трубы), может привести только к ускорению распространения пламени. В действительности же влияние диаметра трубы обусловлено изменением относительно теплоотвода в стенки трубы.

В ламинарном режиме движения газа $Nu \sim Re_{0,3} \sim d_{0,3}$ [23, стр. 87], так что

$$q' / q \sim d^{-1,5}. \quad (15.12)$$

Согласно (15.12), относительный теплоотвод резко усиливается с уменьшением диаметра в узких трубках и значительно слабее в широких.

Как показывает опыт, у пределов распространения скорость горения снижается до 10–20 см/сек, а температура горения для углеводородных пламен приблизительно до 1300°. Для потока газа перед фронтом пламени, при неподвижных продуктах сгорания, в трубе с $d > 5$ см число $Re > 10 \cdot \left(\frac{1570}{280} - 1 \right) \cdot 5/0,13 \approx 1700$, т. е. становится возможным переход к турбулентному режиму движения, для которого $Nu \sim d_{0,8}$ и

$$q' / q \sim d^{-1,2}. \quad (15.13)$$

Как следует из сравнения (15.12) и (15.13), в трубах с диаметром больше 5 см влияние диаметра на относительную теплоотдачу должно резко снизиться. Именно поэтому в трубах с диаметром, большим 5 см, концентрационные пределы мало изменяются с дальнейшим увеличением диаметра, как это видно из приведенных в табл. 14 данных Уайта [213], [51, стр. 96]:

Таблица 14

Концентрационные пределы распространения пламени — нижний (НКП) и верхний (ВКП), в процентах горючего

Горючее	Диаметр трубы, см	2,5	5	7,5
H ₂	НКП	4,25	4,15	4,15
	ВКП	73,9	74,5	75,0
CH ₄	НКП	5,8	5,4	5,35
	ВКП	13,2	14,2	14,8

На этом основании диаметр 5 см выбран в качестве стандартного в технических определениях концентрационных пределов. Но этот стандарт относится только к воздушным смесям и, например по опытам Эджертон и Паулинга [81], при разбавлении метановых смесей гелием НКП снижается с 4,8 до 4,5% при увеличении диаметра трубы с 5 до 10 см, в то же время, как при разбавлении аргоном НКП остается неизменным при том же увеличении диаметра. Эта особенность гелиевых смесей может быть вызвана тем, что в них переход к турбулентному режиму осуществляется при значительно большем диаметре трубы и соответствии со значительно

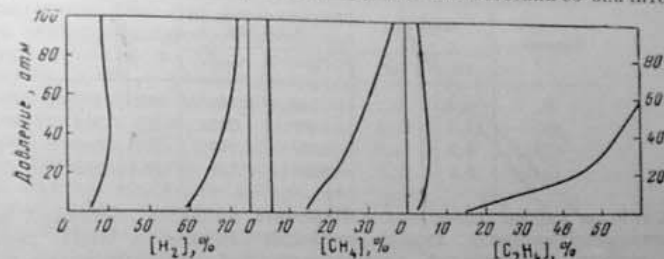


Рис. 167. Влияние давления на пределы распространения пламени (по Ньюитту и Тауненду [164]).

более высокой кинематической вязкостью у He по сравнению с Ar и с N₂ ($\nu_{He/Ar} \approx \frac{1,9 \cdot 40}{2,2 \cdot 4} \approx 8,6$).

С повышением давления относительный теплоотвод уменьшается благодаря увеличению объемного тепловыделения при неизменной кондуктивной теплоотдаче в стенки; изменяется в соответствии с временем сгорания в пламени. Однако оценка этого изменения осложняется ввиду того, что с повышением давления одновременно снижается скорость горения и, судя по наблюдениям при низких давлениях, сокращается протяженность зоны пламени. Приведенные на рис. 167 типичные диаграммы изменения пределов распространения с давлением, по Ньюитту и Тауненду [164], показывают, что только верхний предел неизменно расширяется с ростом давления, а нижний предел либо остается неизменным (для метана), либо даже повышается в некотором интервале давлений. Можно предполагать, что в этом случае уменьшение скорости горения с ростом давления компенсирует или даже превышает сокращение зоны пламени.

Особо обстоит дело с концентрационными пределами для CO. Связанное с повышением давления понижение парциального давления водяных паров естественно приводит к сужению пределов распространения, например, к повышению НКП с 14,2 до 20,7% при переходе от 1 к 125 атм. При неизменном парциальном давлении водяных паров пределы распространения для CO остаются неизменными [164, стр. 2888]. Но и в этих условиях относительная концентрация водяных паров понижается с ростом давления; можно поэтому предполагать, что при сохранении ее неизменной пределы распространения будут расширяться с повышением давления.

Повышение начальной температуры смеси приводит к расширению пределов распространения, как это видно из приведенных в табл. 15 данных Уайта [51, стр. 100]. Однако расчет, проведенный для этих данных Эджертон и Паулингом [81], показывает, что соответствующее понижению НКП уменьшение теплоты сгорания приблизительно компенсируется

(для водорода с избытком) повышением начальной энтальпии смеси. Судя по этим данным, подогрев смеси вызывает такое снижение НКП, чтобы адиабатическая температура горения оставалась неизменной. И только для CO можно говорить о некотором положительном эффекте начального подогрева в расширении пределов распространения.

Таблица 15

Влияние начальной температуры смеси на нижний концентрационный предел воспламенения

Горючее	НКП при		Теплота сгорания на НКП при		$Q_1 - Q_2$	ΔH
	17°	400°	17°	400°		
H ₂	9,4	6,3	543	364	179	272
CO	16,3	11,4	1103	770	333	273
CH ₄	6,3	4,8	1202	917	285	282
C ₂ H ₄	3,4	2,5	1088	789	299	283

В той же работе Эджертона и Паулинга приведен обширный экспериментальный материал, характеризующий влияние на НКП термических свойств разбавителей, составляющих подавляющую часть крайне обедненных смесей. Для НКП облегчен и расчет адиабатической температуры пламени — объективной меры изменения концентрационного предела. В табл. 16 сопоставлены по опытам Коуарда и Джонса * НКП для метановоздушных смесей чистых и с добавкой 19% различных разбавителей (X).

Таблица 16

Влияние инертных разбавителей на нижний концентрационный предел воспламенения метана с воздухом

Состав смеси	НКП, % CH ₄	T _{ад} , °K	$\lambda_X / \lambda_{O_2}$	$\epsilon_{O(X)} / \epsilon_{O(O_2)}$
Воздушная смесь	5,3	1260	1	—
Воздушная смесь + 19% N ₂ . . .	5,4	1280	0,96	0,93
Воздушная смесь + 19% CO ₂ . . .	6,0	1280	1,15	1,75
Воздушная смесь + 19% A	4,85	1240	0,8	0,46
Воздушная смесь + 19% He	5,3	1340	4,7	0,46

Как видно из таблицы, при разбавлении воздушной смеси азотом, когда остаются неизменными и теплопроводность и теплоемкость газа, не изменяются и значения НКП. При разбавлении смеси CO₂ и A, когда теплопроводность изменяется незначительно, и слегка изменяется только теплоемкость, НКП либо возрастает (при увеличении теплоемкости), либо уменьшается (при уменьшении теплоемкости), но в обоих случаях остается неизменной адиабатическая температура сгорания на НКП. Наконец, при разбавлении смеси He, при сильном увеличении теплопроводности и уменьшении теплоемкости, НКП остается неизменным, но со значительным повышением T_{ад}, по сравнению с воздушной смесью. Можно предположить, что с учетом повышенного теплоотвода фактическая температура пламени на НКП и здесь остается неизменной.

Как видно из диаграммы рис. 168, при достаточно высоких концентрациях разбавителя, например выше 25% CO₂ или 38% N₂, распространение

* Coward, Jones, Bull. U. S. Bureau of Mines, № 279 (1938).

пламени становится вообще невозможным при любых концентрациях горючего. Вблизи этого абсолютного концентрационного предела отмечается резкое повышение адиабатической температуры пламени, по сравнению с ее постоянным значением на НКП (например, до 20% CO₂ или N₂). Одновременно здесь констатируется значительное недогорание. Аналогичные наблюдения описаны для кислородных смесей H₂ и D₂ с неполным сгоранием до 30% [65]. Каковы бы ни были причины, вызывающие неполное сгорание при значительном избытке окислителя, сам этот факт означает, что повышение адиабатической температуры пламени и здесь является фиктивным, и что с учетом неполного сгорания фактические температуры пламени могут быть и в этих условиях теми же, как на НКП для данного горючего. Представляется поэтому вероятным, как это заключают авторы, что распространение пламени становится невозможным при снижении его температуры до некоторой критической, свойственной данному горючему величине, например ниже 1300° для метана и 800° для водорода. Для ряда алканов отмечается «...возрастание T_{ад} и степени обогащения на НКП, указывающее на прогрессивное затруднение воспламенения у высших углеводородов по сравнению с низшими» [81, стр. 202]. Однако это заключение авторов не находится в точном соответствии с приведенными в табл. 17 данными.

Только при переходе от метана и этана к пропану имеет место заметное обогащение смеси на НКП, с постоянным значением $\alpha = 1,6$ для группы от пропана до пентана и $\alpha = 1,5$ — от гексана до октана. Причиной этих различий $\alpha_{пред}$ и T_{ад} для пламени с весьма близкими скоростями горения и термическими свойствами смеси не получили рационального объяснения.

Таблица 17

Нижние концентрационные пределы воспламенения воздушных смесей алканов [81]

НКП	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	н-С ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄	n-C ₇ H ₁₆	n-C ₈ H ₁₈	н-С ₉ H ₂₀
% горючего	5,26	3,4	2,5	1,9	1,6	1,6	1,46	1,26	1,12	1,15
α	1,8	1,8	1,57	1,6	1,56	1,56	1,48	1,47	1,46	1,43
T _{ад} , °K	1255	1260	1430	1445	1485	1481	1568	1569	1575	1606

Хотя термические свойства стенок трубы не влияют на теплоотвод на пламени, однако в серии работ Панинтье и Лаффиата [166] отмечено заметное влияние состояния стенок никрессовой трубки на тушение пламени в смесях с воздухом CH₄, C₂H₆ и (CH₃)₂O — повышение верхнего предела после предшествующих опытов со взрывом и его снижение после предварительной тщательной промывки стенок; понижение нижнего

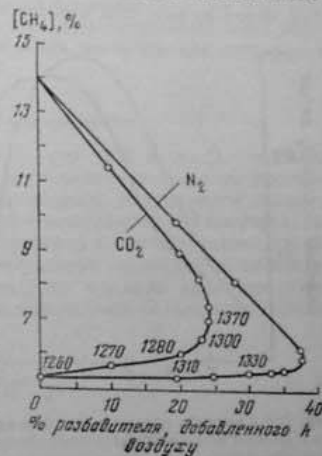


Рис. 168. Концентрационные пределы воспламенения метановоздушных смесей при разбавлении CO₂ и N₂ (по Эджертону и Паулингу [81])

предела после промывки стенок и его повышение после предшествующего взрыва.

Противоположное действие состояния стенок на верхний и нижний пределы (поскольку, например, снижение верхнего предела означает затруднение, а нижнего — облегчение распространения пламени) проявляется и на изменении скорости распространения пламени вне пределов, как видно на рис. 169, в возрастании скорости пламени в области бедных

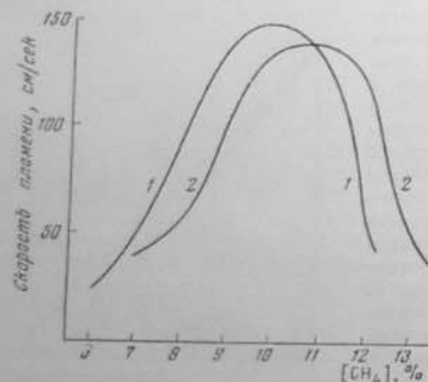


Рис. 169. Скорость пламени в метановоздушных смесях:

1 — после очистки стенок, 2 — после воспламенения (по Памисте и Лафетту [166, 167]).

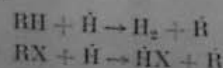
и снижении в области богатых смесей после очистки стенок трубы. Больше того, различные скорости распространения пламени наблюдались в двух отрезках одной и той же трубы, один из которых был предварительно очищен [166, 167]. Этот эффект, «...природа которого, по замечанию Льюиса и Эльбе, неясна» [149, стр. 336], во всяком случае показывает, что на распространение пламени, наряду с теплообменом со стенкой, влияет также гибель на стенках, либо сохранение на них активных продуктов, образующихся в пламени.

В процессе исследования проблемы взрывобезопасности накоплен обширный материал по тушащему действию небольших добавок, заведомо не изменяющих термических свойств смеси. Приведем примеры такого действия.

1. В опытах Диксон-Льюиса и Линнетта [75] наблюдалось снижение верхнего предела для водородовоздушной смеси с 70 до 40% при добавке 1% от объема смеси изобутана и до 55% от 2% метилового спирта.

2. В работе Блюмберг и др. [3] наблюдалось понижение верхнего предела в тех же смесях при добавке бутана (см. табл. 18).

3. По опытам Симмонса и Вольфхарда [187], добавка 2,5—2,9% CH_3Br повышает нижний предел в воздушных смесях метана и этана с $\alpha = 1,95$ до $\alpha = 1,0$, что соответствует возрастанию адиабатической температуры пламени с 1500 до 2170°. В этих примерах тушащее действие добавок углеводородов или галогензамещенных может быть сведено к замене активных радикалов (H , OH , O) на менее активные в результате обменной экзотермической реакции типа:



В соответствии с тем, что связь $\text{R}-\text{H}$ ослабевает при переходе от первичного атома углерода к вторичному и третичному, термический эффект этих реакций больше для углеводородов изостроения, например для изо-

бутана по сравнению с н. бутаном (п. 2) или изобутана по сравнению с н. октаном (п. 1).

Торможение реакции в пламени добавками, с одной стороны, снижает скорость объемного тепловыделения, а с другой, удлиняет зону реакции, усиливает теплоотвод, т. е. в конечном счете приводит к возрастанию относительного теплоотвода из пламени. Но до сих пор не найдено веществ, добавка которых расширяла бы концентрационные пределы без увеличения теплоты сгорания смеси. Необходимое для этого сокращение зоны реакции можно, вероятно, ожидать от добавки озона, на основании описанного в § 13 его действия на скорость горения.

Теории пределов распространения

1. По Зельдовичу [12] (см. также [37, стр. 262 и сл.]), тушение пламени у концентрационных пределов наступает в результате прогрессирующего возрастания теплоотвода, вызванного замедлением пламени и снижением скорости пламени, вызванного понижением его температуры. Прогрессирующее охлаждение пламени приводит к его затуханию, так же как прогрессирующий разогрев смеси от реакции приводит к возникновению пламени. Из того, что теплоотвод из пламени пропорционален ширине зоны пламени $\delta_{\text{пл}} \sim \kappa/u$, а тепловыделение — скорости горения u , снижение температуры пламени:

$$T_{\text{ад}} - T_{\text{ф}} = \Delta T = \frac{a}{u^2}, \quad (15.14)$$

где индексы «ад» и «ф» относятся к адиабатической и фактической температурам пламени. Соответствующее охлаждению пламени уменьшение его скорости:

$$u/u_0 \approx \exp(-E \cdot \Delta T / 2RT_{\text{ад}}^2). \quad (15.15)$$

Заметим, что здесь, помимо определения скорости горения через максимальные температуры пламени — $T_{\text{ад}}$ и $T_{\text{ф}}$, снижение температуры при тушении пламени принимается настолько малым, чтобы можно было заменить $T_{\text{ад}} \cdot T_{\text{ф}} \approx T_{\text{ад}}^2$. Замена ΔT по (15.14),

$$u/u_0 = \exp\left(-\frac{E}{2RT_{\text{ад}}^2} \cdot \frac{a}{u^2}\right) = \exp(-b/u^2), \quad (15.16)$$

где $b = aE/2RT_{\text{ад}}^2$.

Трансцендентное уравнение (15.16) имеет, кроме тривиального решения $u = 0$, которое не соответствует конечным значениям u у пределов распространения, решение:

$$u = u_0 e^{-1/b} \quad (15.17)$$

при

$$b = u_0^2/2c. \quad (15.18)$$

Равенство (15.17) дает предельное снижение скорости горения, по сравнению с адиабатической, при тушении пламени. Из (15.17) и (15.15) определяется величина предельного снижения температуры пламени, необходимого для его затухания:

$$\Delta T = RT_{\text{ад}}^2/E. \quad (15.19)$$

В соответствии с принятым в приближенной теории горения высокими значениями E_{ϕ} в пламенах оказывается, что для тушения пламен достаточно небольшого охлаждения. Однако, приняв более правдоподобные значения $E_{\phi} < 20$ ккал и действительные значения $T_{ад}$ у пределов распространения, например в табл. 17 — $T_{ад} = 1530^\circ\text{K}$, как минимальное для углеводородных пламен, получим $\Delta T > 2 \cdot 1530^2 / 20 \cdot 000 \approx 230^\circ$. Такое снижение температуры пламени в результате теплоотвода не только нереально само по себе, но и показывает необоснованность замены: $T_{ад} - T_{\phi} \approx T_{ад}$, а тем самым и вытекающее из нее соотношение (15.15).

Как следует из приведенных на стр. 224 соображений, стабилизация концентрационного предела в широких трубах отражает стабилизацию теплоотвода в стенку трубы при переходе к турбулентному режиму движения газа.

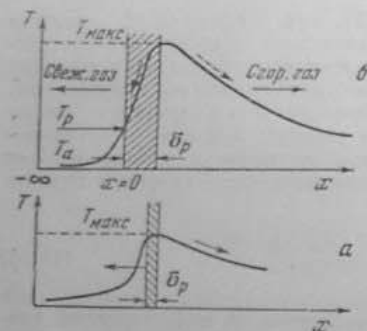


Рис. 170. Структура ламинарного пламени.

а — по тепловой теории [11]; б — реальная зона реакции.

В трубах диаметром более 5 см теплоотвод в стенку практически исчезает и что тушение пламени в этих условиях осуществляется главным образом продольным кондуктивным теплоотводом из зоны реакции в продукты сгорания, в которых в результате радиационных потерь тепла устанавливается определенный градиент температур, как на схеме рис. 170, а. Наличие в пламенах снижения температуры в продуктах сгорания подтверждается непосредственным определением распределения температуры, например приведенным в книге Льюиса и Эльбе [149, стр. 691] — при $T_r = 2000^\circ\text{K}$ $\Delta T / \Delta x = 50$ град/см. Как видно из рис. 170, теплоотвод в продукты сгорания может представить только при сосредоточении всей зоны реакции у максимальной температуры пламени; при реальном же распределении зоны реакции в значительном интервале температур тепловой поток из нее должен быть целиком направлен в свежий газ. Добавим к этому, что попытки обнаружить влияние теплового излучения пламени на концентрационные пределы также не дали положительного результата. Так, в работе Эджертона и Паулинга [80, стр. 8] приводятся измерения пределов для водородовоздушных смесей в трех сериях опытов — в трубе с обычными стенками (4,19—74,6%); стенками, покрытыми зеркальным слоем (4,17—74,8%); зачерненными стенками (4,12—74,3), из чего было сделано заключение, что «...потери на радиацию составляют ничтожную долю полной потери тепла».

2. Работа Фенна [91, 92] представляет попытку установления связи между адиабатической температурой пламени на нижнем пределе и эффективной энергией активации, исходя из того, что «... на пределе распространения, при чисто термической интерпретации, можно принять скорость генерирования тепла во фронте пламени как раз равной скорости, с которой тепло (отдается) фронтом пламени с единицы его поверхности» [91, стр. 2865]. В общем виде это условие тушения пламени выражается уравнением:

$$u_r Q = \alpha (T_r - T_0) \text{ ккал/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (15.20)$$

где множитель α должен иметь размерность длины *. Полагая $\alpha = \delta_{ад}$ и учитывая, что $\delta_{ад} \cdot u = u_r \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$, можно (15.20) свести к

$$u_r Q = \alpha (T_r - T_0), \quad (15.21)$$

или, изменяя $Q = c_p(T_r - T_0)$ и u — соответствующим выражением тепловой теории, получить искомое соотношение между E_{ϕ} и адиабатической температурой пламени на нижнем пределе T_r :

$$\exp(-E_{\phi}/2RT_r) / c_p = \alpha, \quad (15.22)$$

или

$$E_{\phi} \approx kT_r. \quad (15.23)$$

Как следует из определения и (15.21), к затуханию пламени в данной схеме приводит не теплоотвод через боковую поверхность пламени в стенку или из зоны реакции в продукты сгорания, а тепловой поток из фронта пламени в свежий газ, т. е. по существу сам процесс распространения реакции. Неприемлемая по этой причине данная схема, как очевидно, не может объяснить наблюдаемую зависимость пределов распространения от диаметра трубы. Однако вывод (15.23) качественно представляет тот факт, что тушение пламени должно осуществляться тем легче, т. е. при тем более высокой адиабатической температуре пламени, чем быстрее снижается скорость реакции в пламени с его температурой.

Для проверки этого соотношения для большого числа пламен углеводородов и их производных были определены E_{ϕ} двумя способами.

а) по температурной зависимости минимальной энергии зажигания, принимая ее равной теплоте нагрева до температуры горения критического объема с радиусом, пропорциональным ширине зоны реакции в пламени (условие, близкое к принятому в схеме Зельдовича):

$$H \sim (T_r^2 - T_0) \exp(3E_{\phi}/2RT_r); \quad (15.24)$$

б) по зависимости скорости горения от температуры пламени по приближенным формулам тепловой теории.

Все полученные таким способом значения E_{ϕ} оказались в пределах 25—30 ккал, а множитель k — в пределах 16—18 ккал/град. моль, оправдывая эмпирическое соотношение (15.23) в той мере, в какой эти значения E_{ϕ} близки к определенным другими способами, описанными в § 13.

3. В работе Сполдинга [193] проблема пределов распространения рассматривается на основе решения общего уравнения пламени с учетом тепловых потерь в окружающие стенки. Потери тепла приводят к затуханию пламени, потому что скорость теплового выделения падает с понижением температуры круче, чем скорость теплоотвода в стенки. В отличие от адиабатического, уравнение с учетом тепловых потерь дает для данного состава смеси два значения скорости пламени (как на рис. 171), из которых в общем случае только более высокое соответствует стабильному режиму. Но при достаточно сильном теплоотводе оба значения совпадают, что соответствует скорости пламени на пределе распространения. Эта скорость

* Сам автор вводит в выражение для скорости реакции предэкспоненциальный множитель, обозначенный как «... константа Аррениуса A_{ϕ} с такой размерностью, чтобы скорость генерирования тепла была бы отнесена к единице поверхности фронта пламени» [91, стр. 2866].

определяется некоторым значением для числа Пекле *, составленного из теплоемкости c , массовой скорости горения в адиабатических условиях u , тушащего диаметра $d_{пред}$ и теплопроводности смеси λ :

$$Pe = c u d_{пред} / \lambda = C, \quad (15.25)$$

где C определяется значением $E_{эф}$ в пламени.

По вопросу о тушении пламени в результате гибели активных центров на стенках Сполдинг, по аналогии с тепловым механизмом, отмечает, что прогрессирующее снижение скорости горения может быть осуществлено только при условии, что скорость генерирования активных центров будет спадать при снижении их концентрации сильнее, чем скорость их рекомбинации.

Поскольку же последние второго порядка, то даже при квадратичном разветвлении требуемое условие не будет выполнено, и тушение пламени окажется невозможным. Однако это заключение верно лишь в том случае, если гибель активных центров определяется скоростью самой реакции рекомбинации на стенках. В действительности же время собственно рекомбинации исчезающе мало, по сравнению с временем диффузии активных центров из пламени к стенкам, а диффузионный поток растет с концентрацией по линейной зависимости: $q = \beta \cdot \Delta C$, где β — константа скорости диффузии, см/сек. Наличие более высокого порядка для процесса разветвления, чем для брутто-процесса рекомбинации, подтверждается существованием пределов распространения в изотермических холодных пламенах, распространение которых, по теории Семенова, идет через квадратичные разветвления, и в которых тушение пламени может происходить только в результате гибели активных центров на стенке. Но, как показывают приведенные в § 14 примеры, эти пределы даже в относительно узких трубках соответствуют крайним степеням разбавления, граничащим с чистым воздухом на нижнем и с чистым горючим на верхнем концентрационном пределе.

Что касается горячих пламен, то вывод из зоны реакции активных центров играет тем большую роль, чем слабей тепловой механизм тушения и чем больше роль активных центров в самом процессе распространения пламени. Эти два условия связаны друг с другом, и, например, в пламенах с разветвленными цепями, в которых значение $E_{эф}$ относительно мало, слабей спад скорости реакции и пламени в процессе его охлаждения, а, с другой стороны, уменьшение концентрации активных центров в пламени сильнее сказывается на скорости его распространения. Наоборот, в пламенах с прямыми цепями стационарные концентрации активных центров не изменятся в результате их выноса из пламени так же, как в результате их диффузии вдоль зоны реакции. Для этих пламен относительно высоко значение $E_{эф}$, чем обеспечивается интенсивный тепловой механизм тушения пламени.

О концентрационных пределах в условиях горелки

В пламени горелки должен действовать принципиально тот же механизм тушения, что и в трубе. Однако практическое определение концентрационных пределов и их интерпретация осложняются диффузионным про-

$$* Pe = Re \cdot Pr = \frac{u d}{\nu} \cdot \frac{\nu}{\alpha} = u d \cdot c p / \lambda.$$

никновением в зону реакции из окружающей атмосферы воздуха, с завышением и нижнего и верхнего пределов; тем, что здесь неотделимы концентрационные пределы распространения от пределов стабилизации пламени.

Первое осложнение в значительной мере устраняется в плоском пламени, для которого в опытах Эджертон с Табетом [83] и с Бадами [43] были получены для метана и этилена значения нижнего предела, близкие к значениям в широких трубках, и более низкие значения предела для высших алканов — от пропана до гептана. Особенно сильное снижение предела было получено в опытах Диксон — Льюиса [74], благодаря применению интенсивного подогрева — до 905°, стабилизирующей пластины (D на рис. 131).

Таблица 19

Нижний концентрационный предел воспламенения этилено-воздушной смеси [74]

	Нижний предел, % C ₂ H ₄	T _{ад} , °K	u _р , см/сек
В трубе	3,05	1212	>6
В плоском пламени	1,43	954	1,5

С точки зрения общей теории пределов это снижение нижнего предела связано с уменьшением теплоотвода из пламени, поскольку в результате подогрева стабилизирующей пластины повышается и температура горелки (матрицы) — в данном случае до 394°.

Но одновременно существенно изменяются и условия стабилизации пламени. Как показывает приведенное на рис. 172, из работы Леви и Вейнберга [145], поле линий тока, зафиксированное методом траассирующих частиц, непрерывное воспламенение в такой горелке осуществляется в результате смещения свежей смеси с рециркулирующим потоком продуктов сгорания. Подогрев свежей смеси от матрицы и замедление охлаждения продуктов сгорания вследствие снижения разности температур пламени и стабилизирующей сетки (до 50°), — все это, естественно, способствует расширению пределов стабильности плоских пламен. Так же как в трубках значения пределов распространения зависят от конкретных условий теплоотвода из пламени в стенку, пределы стабильного горения в горелке зависят от условий поджигания свежей смеси от продуктов сгорания.

Но в обоих случаях лишено смысла понятие так называемых фундаментальных пределов, как величины, подобно фундаментальной скорости пламени, определяемой физико-химическими свойствами смеси, независимо от внешних условий. Аналогичный вывод делают Липнетт [150], а также Диксон-Льюис [74].

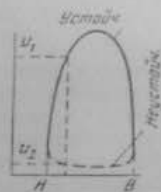


Рис. 171. Схема пределов воспламенения (по Сполдингу [193]).

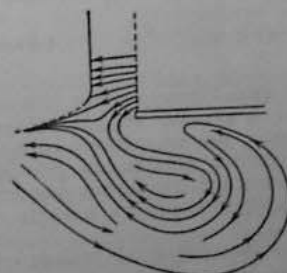


Рис. 172. Линии тока у плоского пламени горелки (по Леви и Вейнбергу [145]).

Концентрация атомов и радикалов
в зоне реакции пламени

Как отмечалось в § 13 (стр. 200), максимальная концентрация О атомов в пламени распада озона, вычисленная по методу стационарных концентраций, на много порядков превосходит термодинамически равновесную.

То же должно иметь место и в других пламенах, в которых максимальная концентрация активных центров определяется равновесием для

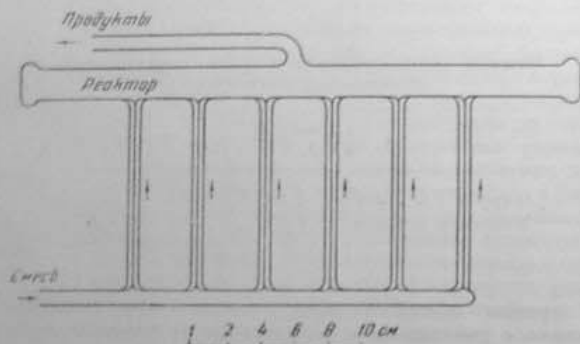


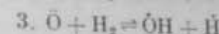
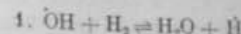
Рис. 173. Схема реактора для спектроскопического изучения разреженных пламен
(по Кондратьеву и Зиссину [176]).

реакции генерирования (пламена с прямыми цепями) и тем более для пламен, в которых эти равновесия не устанавливаются в зоне реакции (пламена с разветвленными цепями). Эта специфическая особенность пламен с цепным механизмом реакции была экспериментально обнаружена до проведения указанных расчетов [133, стр. 28], в работах Кондратьева с сотрудниками на примере разреженных пламен H_2 , CO , C_2H_2 [18, 19].

Использованный в этих опытах реакционный сосуд, приведенный на рис. 173, представляет своеобразный «гомогенный реактор» с приблизительно постоянными температурой и концентрацией по всему реакционному объему в отличие от распределения температуры и концентрации в ламинарном стационарном пламени. При низких давлениях в трубке диаметром 20 мм относительный теплоотвод в стенки настолько велик, что температура реакционной зоны в смеси $2H_2 + O_2$ снижается до $1000^\circ K$, превышая температуру стенок всего на 230° . В еще более узкой трубке (диаметр 10 мм) в опытах Дубовицкого [16] в той же смеси зона реакции растягивается до 12 см с температурой, всего на 4° превышающей температуру не реагирующей газовой струи.

Вычисленная термодинамически равновесная концентрация (OH) при $1000^\circ K$ и давлении 10 мм рт. ст. составляет $p_{(OH)} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Фактическая средняя концентрация, непосредственно измеренная в зоне реакции методом линейчатого поглощения, с использованием в качестве источника света разрядной трубки с парами воды, составляет $p_{(OH)} =$

$= 3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., превышая равновесную в 10^4 раз. В соответствии с циклом реакций продолжения и разветвления цепи:



между стационарными концентрациями H , OH и O существует определенное соотношение:

$$(H):(OH):(O) = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{(H_2)}{(O_2)} : \frac{2k_3}{k_4} : 1, \quad (16.1)$$

которое после подстановки вычисленных значений констант скоростей k_1, k_2, k_3 дает соотношение концентраций:

$$(H):(OH):(O) = 7500:50:1. \quad (16.2)$$

Согласно (16.2) при $p_{(OH)} = 3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $p_H = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 150 = 4,5$ мм рт. ст., т. е. концентрации, «...сравнимая с концентрациями воды и водорода в зоне горения» [19, стр. 27].

Аналогичным способом определены концентрации (OH) , (H) , (O) в разреженном пламени CO с примесью воды ($p_{H_2O} = 0,5$ мм рт. ст.). При давлении 31,5 мм рт. ст. температура в зоне пламени $1000^\circ K$, а $p_{(OH)} = 4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., что также на много порядков превышает равновесную. Вычисленное по методу стационарных концентраций соотношение между концентрациями других активных центров:

$$(H):(OH):(O):(O_2) = 30:1:5:150. \quad (16.3)$$

Но при переходе от условий «гомогенного реактора» с сильным теплоотводом к почти адиабатическому горячему пламени мы сталкиваемся с двумя принципиальными трудностями.

1. С повышением температуры возрастает равновесная концентрация радикалов, так что уменьшается возможный разрыв между ней и фактической концентрацией. Поясним это примером.

В пламени $(2H_2 + O_2)$ при $T = 3000^\circ K$ и $p = 1$ атм равновесная концентрация OH , по расчетам Кондратьева [18, стр. 49], составляет $0,24$ атм, а максимально возможная, соответствующая полной диссоциации: $2H_2O \rightarrow 2OH + H_2$, $0,67$ атм, что менее чем в 3 раза превышает равновесную. Естественно, что в этих условиях необходима высокая степень точности и в расчете равновесной, и в измерении фактической концентрации радикалов, чтобы с уверенностью констатировать отклонение от равновесия.

2. При высоких температурах и давлениях ширина зоны реакции сужается до сотых долей миллиметра, причем значительно возрастает скорость установления термодинамического равновесия в пламенных газах за пределами зоны реакции. В этих условиях необходима высокая точность локализации измерений, чтобы его результаты можно было отнести к реакционной зоне.

Для сопоставления фактической и равновесной концентрации атомов O в зоне реакции горячего пламени смесей $CO + O_2$ в работе Кармиловой и Кондратьева [16] вычислялась равновесная концентрация атомов O , соответствующая температуре, измеренной методом обращения D линии «...непосредственно над вершиной внутреннего конуса пламени», определялась фактическая концентрация атомов O по интенсивности излучения NO_2^* в интервале $\lambda 5400-6500$ Å, возникающего в результате открытой

Гейдоном специфической реакции на атомы O: $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2^*$ [109, стр. 101], для чего в струе кислорода примешивали от 0,8 до 6% NO от смеси. Как видно из рис. 174, в отдельных опытах (сплошные кружки) фактическая концентрация атомов O превышает равновесную не более чем в 3—6 раз при общей тенденции к их сближению по мере возрастания температуры пламени. Наблюдаемые колебания степени неравновесности

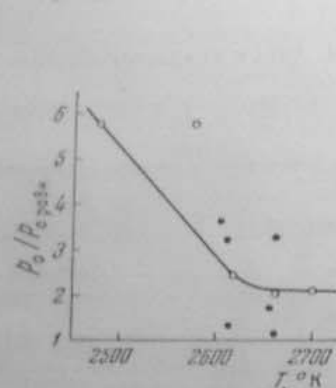


Рис. 174. Отношение измеренной концентрации атомов O к равновесной в пламени CO при атмосферном давлении

(по Наркисовой и Кондратьеву [16]).

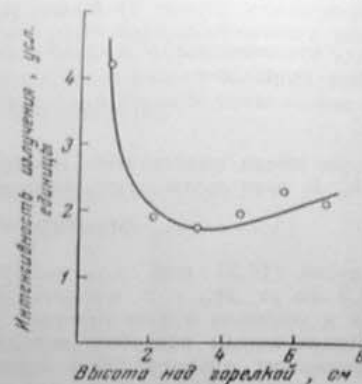


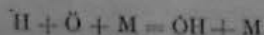
Рис. 175. Зависимость интенсивности излучения в сплошной части спектра NO_2 от высоты над краем горелки

(по Дэвису и Сагдену [127]).

относительно среднего значения (○) могут быть вызваны небольшими изменениями соотношения объемов реакционной зоны и сгоревшего газа, охватываемых измерением. Это предположение подтверждается опытами Джеймса и Сагдена [127], в пламени водородовоздушных смесей в горелке Мекера. Как видно из рис. 175, с приближением к первичным конусам пламени (несколько миллиметров) происходит резкое возрастание интенсивности излучения NO_2^* при неизменной температуре газа. Уже сам этот факт указывает на неравновесность концентрации атомов O вблизи зоны реакции, а ход кривой — на вероятность значительного превышения равновесной концентрации в самой зоне реакции.

Свечение и температура пламени

Для гомогенной зоны реакции водорода с сильным теплоотводом было установлено и нетермическое происхождение характерного излучения. По подсчетам Кондратьева, при 1000°K интенсивность излучения $(\text{OH})^*$ при термическом их возбуждении, в соответствии с необходимой для этого энергией $92,5 \text{ ккал}$, не может превышать 50 квант/сек , в то время как в действительности она составляет около $10^{14} \text{ квант/сек}$. Основным источником энергии возбуждения являются рекомбинационные реакции типа:



* Абсолютная интенсивность излучения $I = N \exp(-E/RT)/\tau$, где N — общее число молекул; E — требуемая для возбуждения энергия; $1/\tau$ — вероятность излучения. В данном примере $N = 10^{18}$ радикалов (OH) в объеме реакционной зоны; $1/\tau = 5 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$.

или



выделяющие около 103 ккал [18, стр. 98]. Таким образом, само сверхравновесное количество атомов H и O в пламени приводит и к излучению с интенсивностью, более чем в 10^{12} раз превышающую интенсивность термического излучения.

При измерении интенсивности излучения, относящегося к зоне реакции адиабатических горячих пламен, мы сталкиваемся с теми же затруднениями, как и при измерении концентраций атомов и радикалов. Но приведенные в § 13 примеры распределения температур в пламенах (стр. 185 и сл.) показывают, что начало свечения регистрируется в разреженных и сильно разбавленных пламенах при 800° (при $T_{\text{макс}} = 1200^\circ$), как на рис. 143 и 144, а для воздушных пламен с $T_{\text{макс}} \approx 2200^\circ$ вблизи 1200° , как на рис. 146. Но даже в последнем случае термическое возбуждение заведомо не может обеспечить наблюдаемого излучения горячих пламен, главным образом C_2^* в начале зоны реакции, а затем CH^* и OH^* . Нетермическое происхождение излучения этих пламен подтверждается и следующими измерениями:

а) Гейдон и Вольфгард [111] определяли в пламенах C_2H_2 распределение и интенсивности линий ротационного спектра OH по частоте:

$$I = CP\nu^A \exp(-E/kT_{\text{рот}}), \quad (16.4)$$

где P — вероятность перехода; ν — частота. Полученная из наклона прямых в координатах: $A = (\lg I - CP\nu^A)$ и $B = (E/k)$, эффективная ротационная температура оказалась для смеси: $(\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5 \text{ O}_2)$ $T_{\text{рот}} = 8750^\circ\text{K}$ при давлении 1,5 мм рт. ст. и 5700° при давлении от 13 мм рт. ст. до 1 атм, при равновесной температуре от 2700° до 3300°K .

б) В опытах Бройда и Костковского [55] ротационная температура OH в плоском пламени той же смеси при давлении 1,6 мм рт. ст. составила 12000°K у основания пламени и 7400°K на расстоянии 70 мм от него. Но уже при давлении 4 мм рт. ст. эти температуры снижаются соответственно до 8000 и 5000°K . Эта зависимость ротационной температуры от давления и от расстояния от зоны реакции сама по себе показывает, что возбуждение OH происходит непосредственно в элементарном химическом акте, например: $\text{CH} + \text{O}_2 = \text{OH}^* + \text{CO}$, и что увеличение числа столкновений способствует дезактивации возбужденных таким способом частиц.

в) Если, наоборот, как для излучения C_2^* , эффективная ротационная температура понижается с уменьшением давления — с 4950° при 1 атм до 3800° при 8 мм рт. ст., это может служить указанием на квазитермическую природу излучения — образование возбужденного радикала C_2^* в результате распада промежуточного соединения после ряда последовательных столкновений [113].

г) При измерении температуры ацетиленовых пламен по обращению резонансных линий Fe, вводимого в виде $\text{Fe}(\text{CO})_5$, для зоны реакции была получена температура 3450°K при адиабатической температуре 2340°K . Но еще более высокая температура, до 8000° , получается из наклона прямой в координатах: $(E/kT) - E$, указывающая на сверхравновесное количество возбужденных атомов Fe в интервале обратных длин волн E от 20000 до 40000 см^{-1} [114].

д) Наконец, применение в работе Бройда и Шулера [56] спектра Fe, вводимого в виде ферроцена (дициклопентадиенциклоза) в качестве «электронного термометра», показало, что в пламенах смесей $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в реакционной зоне температуры близки к адиабатическим, но в области обратных длин волн появляются линии в области обратных длин волн 5000 —

60 000 см⁻¹, соответствующие температурам до 10 000°. Необходимая для этого энергия может быть получена из реакции окисления осколков углеводородной молекулы — CH, CH₂, CH₃ атомарным кислородом, выделяющих около 256 ккал. В пламенах смесей H₂ + O₂, в которых максимальная теплота элементарных реакций не превышает 116 ккал, в зоне реакции наблюдаются значительно более низкие электронные температуры, соответствующие обратным длинам до 38 000 см⁻¹ и температурам до 3325° при адиабатической 3100° К.

Вторичное свечение пламенных газов

Вопрос о термическом или химическом происхождении свечения приобрел особое значение применительно к явлению вторичного свечения (reillumination), возникающего при сгорании в замкнутых сосудах в пламенных газах за фронтом пламени вблизи места зажигания и охватывающего отсюда весь объем сгоревшего газа, как это можно проследить по фотографическим разверткам пламен в сферической бомбе на рис. 177, 184, а также по известным моментальным фотографиям Элвиса и Уилера [87, 88].

Имеются две альтернативные точки зрения на природу вторичного свечения: одна, выдвинутая в первых исследованиях этого явления, связывает возобновление свечения с возобновлением химического процесса в пламенных газах, с его *догооранием* после завершения процесса распространения пламени; другая, выдвинутая Льюисом и Эльбе, рассматривает вторичное свечение, как термическое излучение, вызванное повышением температуры в части заряда, сгорающего в первую очередь.

Образование температурного градиента в сгоревшем газе при сгорании в замкнутом объеме было открыто Гопкинсоном [126] (см. также [54, стр. 241]) в бомбе объемом 175 л после сгорания смеси коксового газа (H₂, CO, CH₄ и пр.) с воздухом, температура сгоревшего газа оказалась в момент достижения максимального давления около 1900° в центре бомбы, в месте искры, и 1100—1300° на расстоянии 1 см от стенок. Гопкинсон дал и первое качественное объяснение происхождения температурного градиента, именно, что «... в центре газ сгорает почти при атмосферном давлении и сжимается после сгорания до 6,5 атм, в то время как у стенок он сначала сжимается до 6 атм, а затем воспламеняется без последующего сжатия». Таким образом, для сгорающей в первую очередь порции заряда расширение совершается при более низком давлении p_0 , а последующее сжатие — от p_0 до $p_{\text{макс}}$ так, что работа сжатия превышает работу расширения; наоборот, для последней порции заряда предварительное сжатие свежего газа совершается от p_0 до $p_{\text{макс}}$, а последующее расширение продуктов сгорания — при постоянном давлении $p_{\text{макс}}$ так, что работа расширения в данном случае превышает работу сжатия. Метод расчета температурного градиента после сгорания дан Махе [152] (см. также [21, стр. 174 и 324]). В цилиндре двигателя с искровым зажиганием, где повышение давления от сгорания относительно давления конца сжатия $p_{\text{макс}}/p_c \approx 3$, непосредственно измеренные по обращению линии Na температуры в начальной и конечной частях заряда в момент максимального давления оказались равными соответственно 2320 и 2070° [215].

В обоснование термической трактовки вторичного свечения приводят то, что вторичное свечение не наблюдается при сгорании при постоянном давлении, т. е. там, где не возникает температурный градиент в сгоревшем газе; вторичное свечение в замкнутом сосуде возникает в момент, когда «...повышение давления становится особенно крутым...», т. е. когда температура внутренней части заряда начинает быстрее расти вследствие

сжатия». По мнению авторов, это «...делает излишним обращаться к какому-либо другим объяснениям» [146]*.

Для выяснения природы вторичного свечения углеводородов Рассейлер и Уитроу [174] сравнили спектры свечения фронта пламени и вторичного свечения в цилиндре двигателя, выделяя соответствующей установкой стробоскопического диска над кварцевым окном в головке различные фазы сгорания. Эти опыты показали, что спектр вторичного свечения углеводородных топлив отличается от спектра фронта пламени исчезновением полос CO^{*} и CH^{*}, с сохранением из этого спектра только полос OH^{*} и появлением полос CO₂^{*}, тождественных со спектром пламени CO, установленным Кондратьевым [17]; при использовании в качестве топлива окиси углерода спектры фронта пламени и вторичного свечения оказались тождественными. Таким образом, по крайней мере для пламен углеводородов, вторичное свечение представляет свечение пламени CO.

Представление о вторичном свечении как явлении, связанном с договорением, предполагает, что в процессе распространения пламени остается невыделенной часть химической энергии, так называемая скрытая энергия, и что средняя температура продуктов сгорания за фронтом пламени оказывается вначале ниже термодинамически равновесной температуры. Для избежания усложнения расчета этой температуры при наличии температурного градиента в сгоревшем газе измерения производят в начальной стадии сгорания до заметного повышения давления.

1. В серии работ Давида и его сотрудников [72], наиболее последовательно развивавших концепцию «скрытой энергии», температура за сферическим фронтом пламени, измеренная при помощи платинового термометра сопротивления в кварцевой оболочке, неизменно оказывалась ниже термодинамической, например 1400 и 1580° для богатой смеси CO. Однако при определении абсолютных значений температуры таким способом трудно обеспечить необходимую точность, особенно в учете инерционности термометра и потерь на излучение**. Но значительно меньше зависят от погрешностей метода относительные изменения температуры сгоревшего газа, например ее возрастание в трубе от 1570° в 37 мм от искры до 1810° на расстоянии 230 мм при почти неизменном давлении, или уменьшение определенного запаса «скрытой энергии» с 15 до 11% при добавке к CO небольших количеств водорода или воды.

2. Описанная в § 11 методика определения скорости горения в сферической бомбе по изменению текущего давления и радиуса сферического фронта пламени может быть использована также для оценки средней температуры сгоревшего газа T из уравнения:

$$r^3 p_0 \frac{T_0}{T} \cdot \frac{n_1 p}{n_2 p_0} = R^3 p_0 - (R^3 - r^3) p_0 (p/p_0)^{1/\gamma},$$

откуда:

$$T = \frac{T_0 (n_1/n_2) (p/p_0)^{1/\gamma} (r/R)^3}{1 - [1 - (r/R)^3]^{1/\gamma}} \quad (16.5)$$

где n_1/n_2 — отношение чисел молекул до и после сгорания; r — радиус сферического фронта пламени; R — радиус бомбы; $\gamma = c_p/c_v$. Этот метод был впервые применен в работе Ли [142] с одновременной регистрацией распространения пламени и давления в сферической бомбе. Как видно из рис. 176, определенные по уравнению (16.5) средние температуры газа за фронтом пламени при сгорании CO до $d < 75$ мм значительно ниже теоре-

* Позднее те же авторы предположили менее категорическую формулировку, что «температурный градиент может быть причиной вторичного свечения» [149, стр. 451].
** Критику этих измерений см. в статьях Льюиса и Эльбе [148] и Рибо др. [175].

тических температур. Но в определении средней температуры сгоревшего газа, так же как и скорости горения, наибольшая погрешность имеет место как раз в начальной фазе — при очень малом $(r/R)^3$ знаменатель в (16.5) также мал, а относительная ошибка в его определении велика. Однако трудно было бы объяснить только погрешностью метода систематическое снижение средней температуры с уменьшением радиуса пламени, или значительное повышение этой температуры и соответственно уменьшение

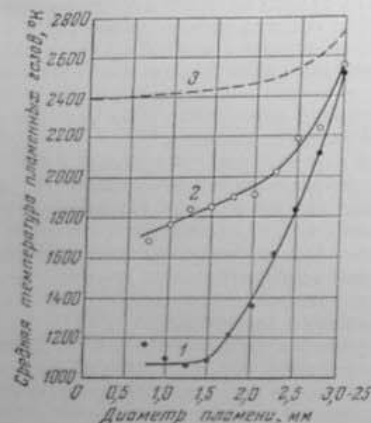


Рис. 176. Изменение средней температуры в сферическом пламени в сухой (1) и влажной (2) смеси (37% CO + 63% воздуха) при 1 атм; 3 — теоретическая температура (по Ля [142]).

(мыльным пузыре) в течение «...очень короткого интервала времени, непосредственно после зажигания, имеет место ускорение пламени» (см. рис. 179). Время Δt , названное «задержкой», сокращается с увеличением концентрации H_2O и удлиняется с понижением начального давления. В дальнейшем эти наблюдения были подтверждены в опытах в сферической бомбе [94], где для смесей CO и углеводородов на протяжении $1/6 - 1/4$ пути пламени отмечалось непрерывное возрастание видимой скорости пламени, как на рис. 180. Так как повышение давления при $r/R < 1/3$ не превышает $p/p_0 = 1,15$, а соответствующее повышение температуры свежей смеси — $T/T_0 = 1,15^{0,312} = 1,03$, то скорость горения на этом участке должна была бы оставаться неизменной. Поскольку же скорость потока свежего газа, созданного расширением продуктов сгорания и направленного в сторону распространения пламени, уменьшается с увеличением r/R , то и u_n на этой стадии горения должна была бы уменьшаться. Наблюдаемое, в противоположность этому, возрастание u_n может быть вызвано возрастанием либо u_r , либо степени расширения при сгорании, либо и того и другого, т. е. означает, что либо u_r , либо средняя температура сгоревшего газа, либо обе эти величины в начальной фазе горения значительно ниже их нормальных значений, соответствующих полному выделению энергии сгорания.

5. К тому же выводу приводят и опыты Олсена и Гайхарда [165] — определение видимой скорости пламени $u_n = \frac{1}{S} dV/dt$ в потоке гомогенной

запаса не выделенной в пламени энергии при переходе от сухой к влажной смеси (см. кривые 1 и 2 на рис. 176).

3. Аналогичный эффект наблюдался при добавке к гептановоздушной смеси $Fe(CO)_5$ (до 3% от горючего). Как видно из приведенных на рис. 177 регистраций пламени и давления, при этом резко усиливается общее свечение за фронтом пламени, но исчезает вторичное свечение; замедляется распространение пламени (что отмечалось в § 13, на стр. 207), и исчезают ускорение сгорания и ударные волны в последней фазе сгорания (о чем см. § 24).

Как видно из рис. 178, в начальной стадии при $r/R < 0,75$ при сгорании одинакового объема в присутствии $Fe(CO)_5$ имеет место большее повышение давления и более высокие средние температуры по сравнению с чистой смесью.

4. Фиок и Марвин [93] обратили внимание на то, что при сгорании смесей $(CO + O_2)$ в бомбе постоянного объема или постоянного давления

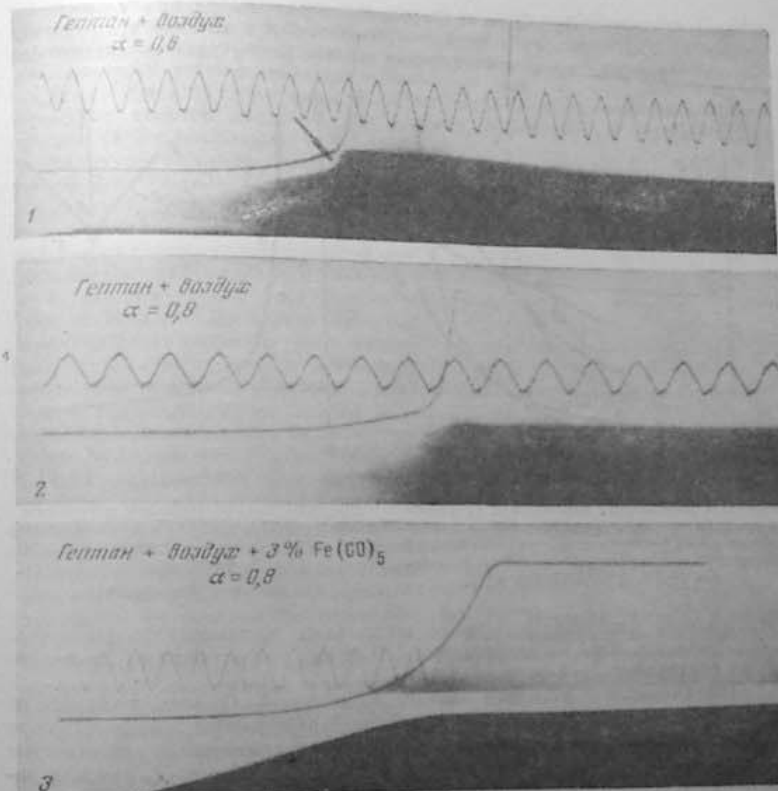


Рис. 177. Регистрации пламени и давления в сферической бомбе. Смесью гептана с воздухом $p_0 = 3$ атм (ИХФ АН).

горючей смеси после искрового зажигания по изменению объема очага V и его поверхности S по шпирен-кинематографическим регистрациям. Как видно из рис. 181, величина $A = u_r \cdot T_0 / (u_n \cdot n_1)$ резко снижается на протяжении 0,1–0,2 мсек после искры, а затем более плавно жает к значению $A = 10^3$ для водородной смеси с $\alpha = 2$ и до до значения $A = 10^3$ для пропановоздушной смеси с $\alpha = 1$. Для этих смесей $A = 3,5 \cdot 10^3$ для пропановоздушной смеси с $\alpha = 1$. Для этих смесей нормальные значения $A = u_r \cdot T_0$, по расчетам авторов, составляют: для водорода $50 \times 2000 = 10^5$, для пропана $44 \times 2225 = 9,8 \cdot 10^4$. Таким образом, в пределах интервала менее 1 мсек величина A для пропана далеко не доходит до своего нормального значения*. Как отмечают

* Вопрос о распространении этого вывода на пламена водорода следует оставить открытым до уточнения скорости горения для смеси $\alpha = 2$. Судя по тому, что для максимальной скорости в работе Бурвассера и Пиза [59] получено $u_r = 312$ см/сек вместо 260 см/сек по Ину [149, стр. 460], возможно, что и для бедной смеси фактическое значение u_r больше принятого в расчете $u_r = 50$ см/сек так, что $A = 10^3 < u_r \cdot T_0$.

авторы, в опытах Арнольда и Шербарна с пропановоздушными смесями также наблюдалось пониженное значение A в течение того же интервала времени, но с последующим возрастанием этой величины до

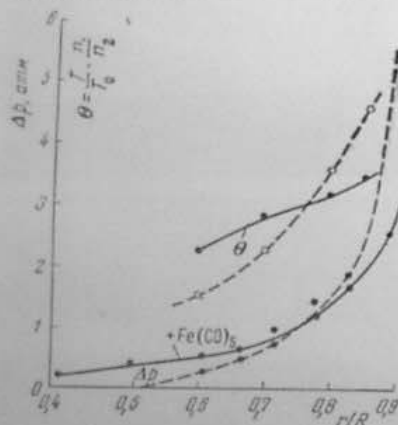


Рис. 178. Повышение давления от сгорания и средняя температура в сферических пламенах смеси гентана с воздухом — чистый (пунктир) и с добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (сплошная); $p_0 = 3$ атм (ИХФ АН).

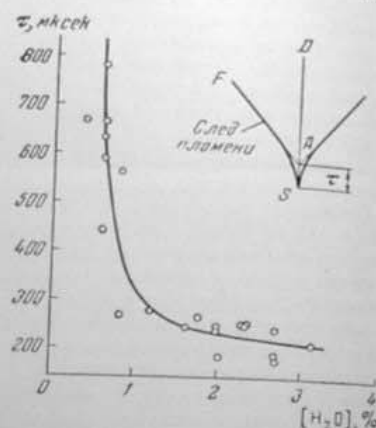


Рис. 179. Распространение пламени в начальном периоде (FS) и влияние паров воды на «задержку» τ . Смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$ при 1 атм (по Файону и Марану [93]).

нормального значения в течение нескольких миллисекунд [165, стр. 148]. Заметим, что, по данным рис. 180, время возрастания u_n до максимума составляет 2—4 мсек.

Дополняющие друг друга данные наблюдений Файока и Олсена не оставляют сомнений в том, что в фазе формирования пламени после искрового зажигания имеет место пониженное по сравнению с нормальным значение $A = u_r \cdot T_r$ как при зажигании в замкнутом сферическом сосуде, так и в бомбе постоянного давления или в потоке.

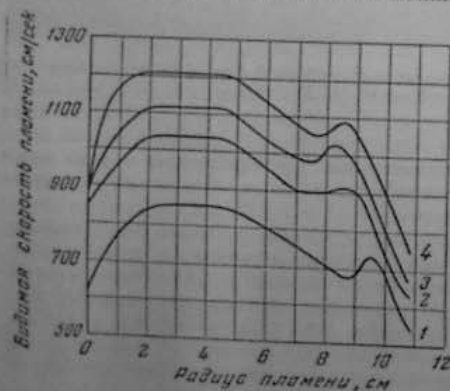


Рис. 180. Скорости пламени в сферической бомбе в смеси с $(\text{O}_2 + 2\text{N}_2)$: 1 — $\text{CO} + 2,7\% \text{H}_2\text{O}$; 2 — пропан; 3 — гентан; 4 — бензол; $p_0 = 1$ атм (по Файону с соотр. [94]).

В наблюдаемом снижении $u_n = u_r \cdot T_r / T_0$ определенную роль может играть снижение u_r вследствие малого радиуса кривизны пламени. Как отмечалось в § 11 (стр. 167), действие этого фактора существенно при радиусе, сопоставимом с шириной зоны горения, т. е. до $r \approx 1$ мм. Между тем пониженные значения u_n регистрируются и при значительно больших радиусах, например, судя по рис. 180, до $r > 20$ мм, что означает существование и других причин, снижающих либо скорость, либо температуру горения в начальной стадии.

6. Ли и др. [144] при исследовании начальной стадии сгорания в сферической бомбе использовали видоизмененный метод «двойного термоэлемента» для определения концентрации атомов Н в зоне реакции. Зонд состоял из двух термопар, помещенных в кварцевых оболочках, одна из которых, атомов Н и служила для измерения температуры газа, а другая, покрытая слоем $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, обладала такой же активностью к рекомбинации, как и платина. Количество рекомбинируемых в секунду частиц на ней определяется диффузионным потоком, т. е. концентрацией этих частиц в объеме. В опытах Ли вместо термопар применены термометры сопротивления из платины: один в кварцевой оболочке (собственно термометр), другой — голый. В случае сильно обогащенных смесей $\text{CO} - \text{O}_2$, особенно сухих, избыток тепла, выделяющегося на платине, может быть полностью отнесен за счет каталитической реакции $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2 + 127$ ккал. Измеренная таким способом концентрация атомов О в продуктах сгорания составила 1,3%, что соответствует 9,5% от теплоты сгорания. Количество же невыделившейся теплоты, соответствующей разности температур — теоретической и регистрируемой кварцевым термометром, оказалось равным около 30% от теплоты сгорания.

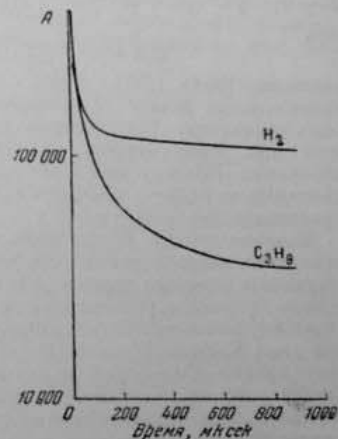


Рис. 181. Изменение $A = u_r T_r$ в начальной стадии распространения сферического пламени в воздушных смесях водорода и пропана (по Олсену и Гейхарту [165]).

О природе «скрытой энергии» были высказаны два предположения — первое Давида [72], связанное с особой формой длительного электронного возбуждения у части молекул CO_2 , второе Гейдона — с избытком у них вибрационной энергии [109, стр. 163], что в обоих случаях должно приводить к аномально высокой, по сравнению с термодинамической, диссоциации CO_2 .

Но невыделившаяся теплота сгорания может быть связана и с наличием за фронтом пламени в начальной стадии сверхравновесной концентрации атомов О, если учесть, что, согласно (16.3), стационарной концентрации атомов О в пламени CO соответствует в 30 раз большая концентрация O_2 , не регистрируемого дифференциальным термометром из-за малой скорости диффузии O_2 . Даже в том случае, если эта концентрация O_2 завышена (как это отмечается в книге Кондратьева [19, стр. 54]), то за счет теплоты реакций распада O_2 и окисления CO : $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2$, вместе с реакцией атомарного кислорода, может быть отнесено все регистрируемое количество «скрытой энергии».

Особенность горения в начальной фазе с этой точки зрения сводится к фактическому замедлению реакции в пламени, т. е. к аномальному расширению зоны реакции — до $\delta_r > 50$ мм, по оценке Ли [143], и возобновлению реакции O_2 и атомов О с испусканием вторичного свечения по мере повышения давления.

Ионизация в зоне реакции пламени

Рассматривая ионизацию как вид термодинамического химического равновесия для обратимой реакции: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A^+ + e^-$, было получено уравнение для константы равновесия:

$$K = k_1/k_2 = (p_A + p_e)/p_A = \frac{x^2}{1-x^2} P = 3,27 \cdot 10^{-7} T^{2,5} \exp(-1,17 \cdot 10^4 V_u/T)$$

или

$$\lg K = -5040 V_u/T + 2,5 \lg T - 6,5 \quad (16.6)$$

уравнение Шаха [181]. Здесь $x = n/N$ — степень ионизации газа; n — концентрация ионов; N — общее число молекул в 1 см³; V_u — потенциал ионизации. Для обычных продуктов сгорания $V_u \approx 12-13$ эв, что дает при температурах воздушных пламен крайне низкую степень ионизации. Поэтому при исследовании ионизации пламени вводят соли щелочных металлов, имеющих $V_u \approx 4-5$ эв, что повышает константу K приблизительно в 10¹⁰ раз.

Многочисленные определения степени ионизации пламенных газов, либо по их электропроводности (начиная с работ Уилсона [214]), либо по затуханию коротких радиоволн (в работах Сагдена [196]) проводились за пределами реакционной зоны и показали полное совпадение с ионизацией, вычисленной по уравнению Шаха. В пламенах горелки с шириной зоны меньше 1 мм введение электрического зонда в реакционную зону крайне затруднено, а применение метода поглощения радиоволн длиной в несколько сантиметров вообще исключено. Все эти затруднения отпадают при осциллографической регистрации ионизационного тока в пламени, проходящем через неподвижный электрический зонд. Этим методом была исследована ионизация пламен в воздушных смесях пропана и водорода в опытах Аравина и Семенова [1], проведенных в сферической бомбе с центральным зажиганием и приспособлениями для фоторегистрации пламени и оптической записи давления (см. рис. 124 в § 11).

Ионизационный датчик состоял из двух платиновых проволок диаметром 0,3 мм, оплавленных в виде шариков диаметром 0,8 мм, с промежутком 1,2 мм, заключенных в кварцевые капилляры и жесткую оправу с уплотнением и подающим механизмом для установки электродов на различных расстояниях от центра бомбы.

Введением последовательно с электродным промежутком добавочного сопротивления, по схеме рис. 182, масштаб измерения тока уменьшался по мере его увеличения, что позволяло при постоянной степени усиления регистрировать с достаточной чувствительностью и момент возникновения ионизационного тока и его максимальное значение.

Благодаря относительно низкому напряжению, средняя напряженность поля не превышала $3 : 0,8 = 3,8$ в/см, так что измерения проводились в пределах токов, далеких от насыщения, т. е. в условиях, когда электропроводность газа не зависит от напряженности.

Проводимость пламенных газов определяется практически целиком только концентрацией электронов n^- , подвижность которых в 10³—10⁴ раз превышает подвижность ионов. Искомое значение n^- определяется по измеренной силе тока i из уравнения

$$ien^-b^- = \int_0^\infty E \cdot 2\pi r \cdot dx, \quad (16.7)$$

в котором e — заряд электрона; $b^- = \frac{e}{2m} \cdot \frac{\lambda}{w}$ — подвижность электронов в условиях пламени; m , λ , w — масса, длина свободного пробега, тепловая скорость электрона; величина интеграла определяется распре-

делением напряженности E в межэлектродном промежутке, приведенном на рис. 183.

В условиях сгорания в замкнутом объеме температура пламени зависит, помимо начального состояния смеси, и от радиуса пламени — от расстояния до центра зажигания, а температура продуктов сгорания повышается по мере повышения давления в бомбе. Все необходимые для расчета данные получаются из комбинированных регистраций пламени, давления и ионизационного тока, образцы которых даны на рис. 184.

В момент соприкосновения фронта пламени с электродами регистрируется резкий подъем ионизационного тока с последующим спадом его почти до нуля, несмотря на почти неизменные температуру сгоревшего газа и давление в бомбе (особенно при измерении вблизи точки зажигания). Это само по себе является одним из наиболее убедительных

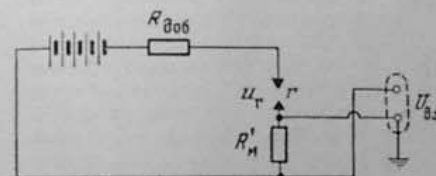


Рис. 182. Схема измерения ионизационного тока (по Аравину [1]).

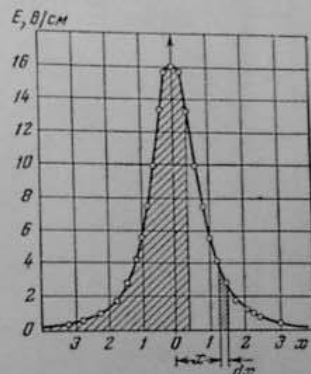
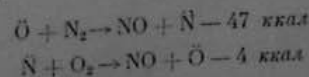


Рис. 183. Распределение напряженности поля между электродами (по Аравину [1]).

свидетельств *нетермической природы* ионизации пламени. С ростом давления в бомбе и возникновением вторичного свечения регистрируется вторичный подъем ионизационного тока, достигающего максимума при максимальном давлении, а затем также исчезающего, несмотря на то, что давление изменяется мало, а температура сгоревшего газа несколько снижается в центральной части заряда, но зато повышается в периферической зоне за счет выравнивания температурного градиента.

Для расчета равновесного значения ионизационного тока, соответствующего уравнению Шаха, необходимо определение температуры и выбор значения ионизационного потенциала. На рис. 185 приведены вычисления для пропановоздушных пламен температуры при различных положениях фронта и для продуктов сгорания при различных давлениях в бомбе.

Среди продуктов сгорания воздушных пламен наименьшее значение $V_u = 9,5$ эв соответствует NO. Но его равновесная концентрация очень низка в смесях с недостатком воздуха — $5 \cdot 10^{-5}$ при $\alpha = 0,5$, и заметно выше только при избытке воздуха — $5 \cdot 10^{-3}$ при $\alpha = 1,25$. Однако, как отмечено в работе Зельдовича и др. [15], и эти концентрации NO достигаются только значительное время спустя после прохождения фронта пламени. Исходя из схемы Семенова образования NO в двух последовательных реакциях:



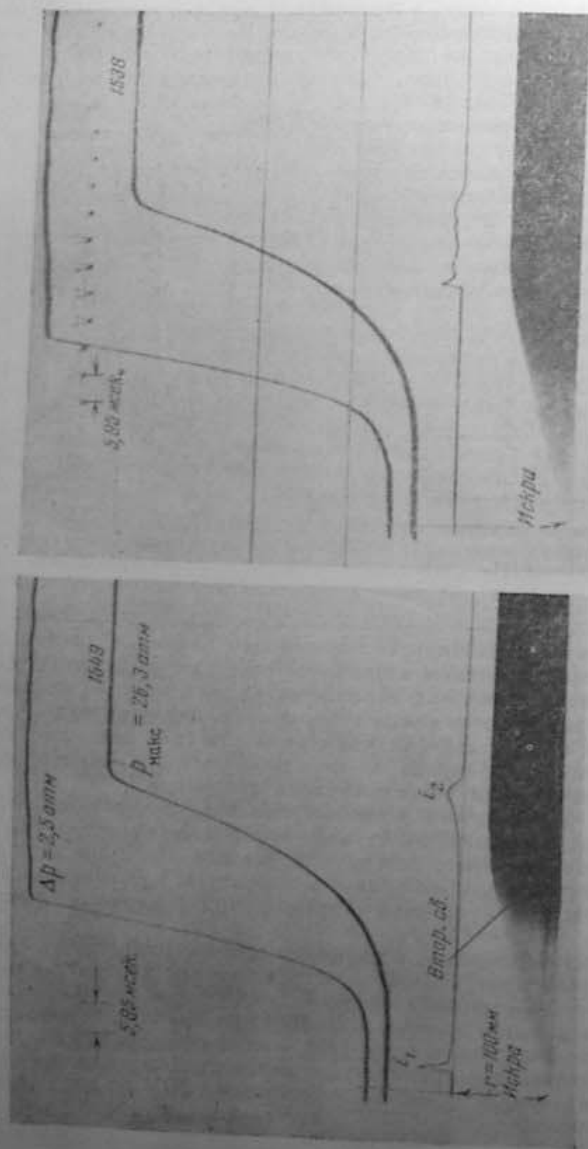


Рис. 184. Образцы регистрации пламени, давления, ионизационного тока в пламенах пропановоздушной смеси: $\alpha = 1$; $p_0 = 3$ атм; $T_0 = 330^\circ \text{K}$. Расстояние зонда от центра (центра) — a — 11,6 мм; b — 10,5 мм (по Аравину [1]).

авторы приходят к заключению, что «... вследствие большой теплоты активации реакции O с N_2 и легкости реакции O с горючим, следует ожидать, что продолжительность существования O с горючим, следует ожидать концентрации атомарного кислорода в пламени будет недостаточна для образования заметного количества окиси азота и в основном реакция окисления азота пройдет уже после реакции горения топлива» [15, стр. 69]. Таким образом, участие окислов азота в ионизации пламени можно было бы предполагать только за фронтом пламени, но там как раз наблюдается резкий спад ионизационного тока. Поэтому при расчете равновесной ионизации в воздушных пламенах в качестве эффективного потенциала ионизации остается принять минимальное его значение для других продуктов — $V_{12,5}$ эв, соответствующее кислороду, исходя из которого вычислены равновесные значения ионизационного тока i_p , использованные в табл. 20.

Как видно из таблицы, фактическая степень ионизации в зоне реакции воздушных пламен на много порядков превышает равновесную и тем больше, чем ниже температура пламени и равновесная ионизация. Степень неравновесности i/i_p оказывается значительно большей в начальной стадии, чем в конце распространения пламени, например для стехиометрической пропановоздушной смеси — $6 \cdot 10^3$ у центра и около $6 \cdot 10^2$ у стенок бомбы. Если же учесть, что теоретическая температура пламени существенно превышает фактическую при малых радиусах и приближается к ней с удалением от центра, это различие окажется еще более значительным.

Величина ионизационного тока во втором максимуме для пламени пропана ниже первичного. Для водородных пламен измерение вторичного тока осложнено возникновением волн давления и вибраций тока.

Для оценки равновесного значения ионизационного тока после вторичного нагрева продуктов сгорания от сжатия i_{12} используем рассчитанные значения i_{12} в пламени и зависимость i_p от p и T , согласно уравнению Шаха.

Так как $n = xN \sim xp$, а константа равновесия $K = x^2 p / (1 - x^2) \approx x^2 p$, то $n \sim (Kp)^{1/2}$ и, согласно (16.6):

$$n \sim (T^{2.5} \cdot 10^{-3040 V_{12} / T} \cdot p)^{1/2} \quad (16.8)$$

Соответственно:

$$i \sim nb \sim [T^{2.5} \cdot 10^{-3040 V_{12} / T} \cdot p]^{1/2} \cdot T^{1/2} \cdot p^{-1} \sim T^{1.75} \cdot 10^{-1520 V_{12} / T} \cdot p^{-1/2} \quad (16.9)$$

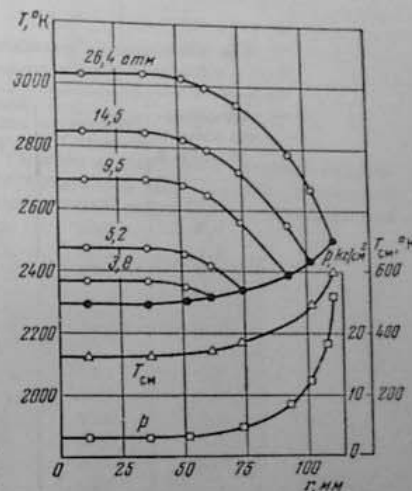


Рис. 185. Изменение с радиусом пламени: давления p , температуры негоревшей смеси T_u ; распределение температуры в сгоревшем заряде при различных давлениях. Смесь пропана с воздухом; $\alpha = 1$; $p_0 = 3$ атм; $T_0 = 330^\circ \text{K}$ (по Аравину [1]).

и при $V_H = 12,5 \text{ эв}$:

$$i \sim T^{1.75} \cdot 10^{-21600/T} \cdot p^{-1/2} \quad (16.10)$$

Вычисленные при помощи (16.10) по рассчитанным температурам пламени и сгоревшего газа после его сжатия до максимального давления

Таблица 20

Ток ионизации на расстоянии 12 мм от центра
Пропановоздушные пламена. $p_0 = 3 \text{ атм}$

Коэффициент избытка воздуха, α	Температура пламени, °K	Ионизационный ток измеренный i , мкА	i/i_p
0,66	2000	0,4	$1,5 \cdot 10^2$
0,85	2250	0,9—1,1	$7 \cdot 10^2$
1,0	2290	1,1—1,8	$6 \cdot 10^2$
1,3	1970	0,3	$2 \cdot 10^2$

Водородовоздушные пламена. $p_0 = 1 \text{ атм}$

α	Температура пламени, °K	i , мкА	i/i_p
0,3	1690	0,2	$5 \cdot 10^2$
0,5	2075	0,2—0,5	$3 \cdot 10^2$
0,85	2357	0,1—0,4	$4 \cdot 10^2$
1,0	2365	0,1—0,7	$4 \cdot 10^2$
1,25	2185	0,1—0,2	$2 \cdot 10^2$
1,5	1990	0,1	$4 \cdot 10^2$

равновесные значения тока i_{zp} приведены в табл. 21 вместе с измеренными величинами i во втором максимуме.

Вторичная ионизация превышает равновесную менее чем в 10 раз. Отмеченный же ранее факт, что спад вторичного тока происходит при почти постоянном давлении и без значительного снижения температуры сгоревшего газа или даже при ее повышении, показывает, что основная часть

Таблица 21

Ионизационный ток в пламени и сгоревшем газе

Горючее	α	T_H , °K	p_H/p_0	T_H , °K	i , мкА	i_{zp}/i_{1p}	i_{zp}/i_{1p}	i , мкА	i/i_{zp}
Пропан . .	1	2290	8,8	3050	2,1	$6 \cdot 10^2$	10^3	1,0	5
" . .	1,3	1970	7,6	2670	0,3	$2 \cdot 10^2$	10^4	0,08	5
Водород . .	1,0	2365	7,0	3045	0,2	$4 \cdot 10^2$	270	0,9	7

вторичной ионизации обязана возобновлению в процессе сжатия химической реакции в сгоревшем газе.

Аналогичные результаты были получены при измерении ионизационного тока в цилиндре двигателя с одиночным циклом в аппаратуре с непрерывной регистрацией распространения пламени по сечению камеры и изменении давления (описанной в § 18). Приведенные в табл. 22 данные снова показывают значительное превышение измеренного тока над равновесным, особенно в разбавленных смесях.

Таблица 22
Ионизационный ток в пламени в условиях двигателя

α	Температура пламени, °K	p , атм	Ток, абс. ед.		i/i_p
			i_p	i	
0,6	2250	9,6	0,31	$3,6 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$
0,8	2440	11,6	3,16	$9 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$
1,0	2470	11,0	4,67	$4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$
1,1	2390	11,2	1,65	$7 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
1,2	2380	9,5	0,42	$4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$

Как видно из фоторегистраций взрывов в замкнутых сосудах, вторичное свечение охватывает не только начальную часть заряда, в которой идет формирование фронта пламени и где обнаруживается значительное

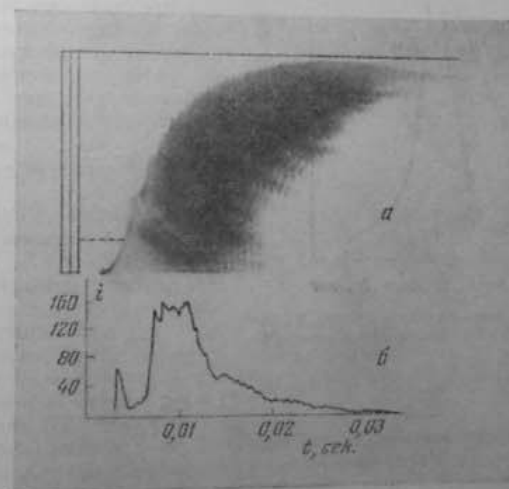


Рис. 186. Вибрации пламени (а), и ионизационного тока (б), в смеси состава $2CO + O_2$ (по Киркби [135]).

недовыделение энергии сгорания, но и весь остальной объем. В качестве дополнительного источника вторичного свечения, в частности в этой части сгоревшего газа, следует предполагать процесс рекомбинации, идущий в тройных столкновениях $A^* + e^- + M \rightarrow A + M$ и соответственно резко усилившийся с повышением давления. Освобождаемая при этом энергия — более 10 эв, более чем достаточна для оптического возбуждения таких молекул, как CO_2 . Так создается, вероятно, и свечение на пути распространения волны сжатия в сгоревшем газе, что подтверждается и совпадением частот периодического свечения, колебаний ионизационного тока, фронта пламени и давления при вибрационном горении, образец которого из работы Киркби [135] приведен на рис. 186.

Идея о связи вторичного свечения с рекомбинацией ионов была высказана в работе Гарнера и Джонсона [108], но с объяснением самой ионизации

ции поглощением сгоревшим газом ультрафиолетового излучения фронта пламени.

Первый опыт оценки концентрации ионов в зоне реакции пламени горелки был осуществлен в работе Калькота [60] косвенным методом, основанным на измерении отклонения конуса пламени бутановоздушной смеси в поперечном электрическом поле. По смещению пламени в электрическом поле заданной напряженности может быть вычислено общее количество ионов на длине δ зоны пламени $n^+ \delta$. Исходя же из того, что введение щелочного металла не отражается на величине наблюдаемого отклонения, делается заключение, что величина $n^+ \delta$ для зоны реакции чистого углеводородного пламени близка к его значению $n^+ \delta$, рассчитанному для всего пламени с добавкой щелочного металла — $8 \cdot 10^{10}$ ионов/см². Приняв предположительно ширину зоны реакции $\delta_r \approx 8 \cdot 10^{-2}$ см, получают концентрацию ионов в зоне реакции около 10^{12} ионов/см³, что превышает в $10^3 - 10^4$ раз равновесную концентрацию, соответствующую температуре данного пламени 2110°K.

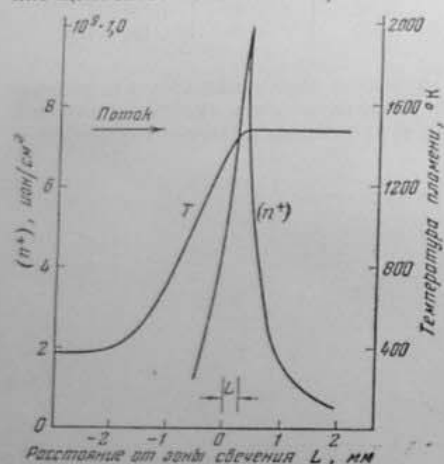


Рис. 187. Распределение температуры T и концентрации ионов n^+ в пламени пропановоздушной смеси; $\alpha = 1,25$. L — зона свечения (по Калькоту и Кингу [62]).

В дальнейшем Калькот и Кинг [62] провели прямое определение распределения концентрации ионов в пламени, измеряя плотность силы тока, создаваемого потоком ионов к тонкой проволоке при наложении на нее отрицательного потенциала (метод зонда Лангмюра). Как видно из рис.187, здесь, так же как в проходящих пламенах, наблюдается резкий спад концентрации ионов при переходе от зоны реакции к продуктам сгорания, несмотря на сохранение неизменной или даже повышение температуры. В свете этого факта снимается возможность объяснения повышенной ионизации пламени проникновением из атмосферы частиц NaCl ($V_u = 5,1$ эв) [185]. В качестве другого возражения против такого предположения в работе [62] приводится тот факт, что в воздушных пламенах CS_2 и H_2S с температурой, близкой к температуре углеводородных пламен (2100—2260°K), степень ионизации оказывается в 10^3 раз ниже углеводородных пламен, несмотря на возможность такого же «загрязнения» их щелочными солями.

Льюис и Эльбе [149, стр. 206] в качестве «... наиболее вероятного источника ионов» в пламени предполагают полимеризованные частицы C_n с $V_u > 4$ эв. К этой же гипотезе примыкает заключение Кинбара и др. [134], сделанное ими на основании опытов с разреженным пламенем пропана, именно что рождение ионов происходит главным образом в начальном очень тонком слое реакционной зоны, с зеленым свечением, где реакционными центрами являются радикалы C_2 ; отсюда ионы выносятся потоком в последующие слои, где центрами являются радикалы CN и OH . При этом необходимо предположить, что C_2 (с $V_u = 12$ эв) является только материалом для образования частиц C_n .

Однако и это предположение трудно совместить с теми фактами, что

нет существенного различия для степени ионизации в зоне реакции углеводородных пламен с близкими температурами горения и с избытком и недостатком горючего, например для $\alpha = 0,66$ и $1,3$ в табл. 20; сверхравновесные концентрации ионов наблюдаются и в водородных пламенах. Остается поэтому предположить, в качестве общего источника сверхравновесной концентрации ионов в зоне реакции, их образование непосредственно за счет энергии, освобождаемой в элементарных радикальных реакциях. Однако, поскольку энергия отдельных элементарных актов не превышает 4—5 эв, оказывается необходимой дополнительной энергия, аккумулированная в возбужденных частицах (см. [61]).

Зенгер [182] для объяснения неравновесной ионизации в пламенах предположил, что образование ионов происходит до установления равновесного распределения энергии брутто-реакции по степеням свободы молекул, именно когда вся энергия сосредоточена в поступательном движении, т. е. что ионизация осуществляется по термическому механизму, но при неравновесной температуре в пламени $T = \frac{2}{3} Q/R$. Согласно гипотезе Зенгера, степень ионизации в пламени определяется брутто-энергией химической реакции, что делает всю схему внутренне противоречивой, — выделение энергии брутто-реакции осуществляется в результате достаточно большого числа столкновений, чтобы могло установиться равновесное распределение этой энергии по степеням свободы молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аравин Г. С. Ионизация пламени и пламенных газов в условиях бомбы и двигателя. Диссертация. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1951.
2. Беляев А. Ф. Ж. физ. химии, 14, 1009 (1940).
3. Блюмберг Э. А., Васильев В. Н., Эмануэль Н. М. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 10, 1172 (1957).
4. Воронков В. Г., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 4, 1385 (1935).
5. Воронков В. Г., Семенов Н. Н. Ж. физ. химии, 13, 1695 (1939).
6. Дубовицкий Ф. И. Physikal. Z. Sowjetunion, 4, 586 (1932).
7. Зарембо К. С., Зельдович Я. Б. Ж. физ. химии, 22, 427 (1948).
8. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Докл. АН СССР, 19, 693 (1938).
9. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Ж. физ. химии, 12, 100 (1938).
10. Зельдович Я. Б., Семенов Н. Н. Ж. эксперим. и теор. физ., 10, 1116, 1123, 1427 (1940).
11. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов. М., Изд-во АН СССР, 1944.
12. Зельдович Я. Б. Ж. эксперим. и теор. физ., 11, 159 (1941).
13. Зельдович Я. Б. Ж. физ. химии, 22, 27 (1948).
14. Зельдович Я. Б., Симон Н. Н. Ж. физ. химии, 23, 1361 (1949).
15. Зельдович Я. Б., Садоников П. И., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. М., Изд-во АН СССР, 1947.
16. Кармилова Л. В., Кондратьев В. Н. Ж. физ. химии, 25, 312 (1951).
17. Кондратьев В. Н. Z. f. Physik., 63, 322 (1930).
18. Кондратьев В. Н., Зискин М. Ж. физ. химии, 9, 542 (1937).
19. Кондратьев В. Н. Свободный гидроксил. М. Госхимиздат, 1939.
20. Кондратьев В. Н. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1944.
21. Кондратьева Е. И., Кондратьев В. Н. Ж. физ. химии, 20, 1239 (1946).
22. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М., ИЛ, 1948.
23. Маркенин А. М. Ж. физ. химии, 22, 941 (1948).
24. Михеев М. А. Основы теплопередачи, 3-е изд. М., Госэнергоиздат, 1956.
25. Михельсон В. А. О нормальной скорости воспламенения гремучих газовых смесей. Собр. соч., т. 1. М., 1930, стр. 87—161.
26. Никитин Д. Г. Диссертация. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1950.
27. Розловский А. И. Ж. физ. химии, 28, 51 (1954).
28. Розловский А. И. Ж. физ. химии, 30, 912 (1956).
29. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.

29. Семенов Н. Н. Успехи физ. наук, 23, 251—291 (1940).
30. Семенов Н. Н. Успехи физ. наук, 24, 433 (1940).
31. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
32. Соболев Н. Н. Ж. эксперим. и теор. физ., 13, 137 (1943).
33. Соколин А. С. Горение и детонация в газах. Л., Гостехтеориздат, 1934.
- 33a. Соколин А. С., Ветров Е. Physik. Z., Sow. Un., 1, № 4, 597 (1932).
34. Соколин А. С. Механизм окислительных реакций в электрическом разряде. Сб.: Проблемы кинетики и катализа. Хим. теорет. изд-во. Л., 1937, стр. 61—72.
35. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Изд-во АН СССР, 1947.
36. Франк-Каменецкий Д. А. Докл. АН СССР, 19, 693 (1938).
37. Франк-Каменецкий Д. А. Дополнения к русскому переводу книги Льюиса Б. и Эдмунда Г. «Горение, пламя и взрывы в газах». М., ИЛ, 1948.
38. Хитрин Л. Н. Technic. Physics USSR, 3, 1028 (1936).
39. Хитрин Л. Н. Физика горения и взрыва. Изд. МГУ, 1957.
40. Чередищенко В. М., Носилова Н. Н., Пшечедский С. Я. Ж. физ. химии, 32, 2673 (1958).
41. Adams G. K., Stocks G. W. Fourth Symposium on Combustion. N. Y., 1953, p. 239.
42. Andersen J. W., Fein R. S. J. Chem. Phys., 17, 1268 (1949).
43. Badami C. N., Egerton A. C. Proc. Roy. Soc. A, 228, 297 (1955).
44. Bartholomé E. Z. Elektrochem., 53, 191 (1949).
45. Bartholomé E. Naturwissenschaften, 36, 171, 206 (1949).
46. Bartholomé E. Z. Elektrochem., 54, 169 (1950).
47. Bartholomé E., Dreyer H. J., Lesemann K. J. Z. Elektrochem., 54, 246 (1950).
48. Bechert K. Ann. Physik., 6 Folge, 4, 191 (1949).
49. Bodenstein M., Lind S. C. Z. phys. Chem., 57, 168 (1906).
50. Bone W. A. J. Chem. Soc., 338 (1931); Успехи физ. наук, 12, 469 (1932).
51. Bone W. A., Townsend D. T. A. Flame and Combustion in Gases. London, 1927.
52. Bradford B. W., Finch G. T. Chem. Rev. 21, 221 (1937).
53. Brokaw R. S., Pease R. N. J. Amer. Chem. Soc., 75, 1454 (1953).
54. Broeze J. J. Third Symposium on Combustion. N. Y., 1949, p. 146.
55. Broida H. P., Kostkowski H. J. J. Chem. Phys., 23, 754 (1955).
56. Broida H. P., Shuler K. E. J. Chem. Phys., 27, 993 (1957).
57. Burgoyne J. H., Weinberg F. J. Fourth Symposium on Combustion. N. Y., 1953, p. 294.
58. Burgoyne J. H., Weinberg F. J. Proc. Roy. Soc., A, 224, 286 (1954).
59. Burwasser H., Pease R. N. J. Amer. Chem. Soc., 77, 5806 (1955).
60. Calcote H. F. Third Symposium on Combustion. N. Y., 1949, p. 245.
61. Calcote H. F. Combustion and Flame, 1, 385 (1957).
62. Calcote H. F., King I. R. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1954, p. 423.
63. Clingman W. H., Brokaw R. S., Pease R. N. Fourth Symposium on Combustion. N. Y., 1953, p. 310.
64. Clingman W. H., Pease R. N. J. Amer. Chem. Soc., 78, 2695 (1956).
65. Clusius K., Gutschmidt H. Z. Elektrochem., 42, 498 (1936).
66. Conan H. R., Linnett J. W. Trans. Faraday Soc., 47, 981 (1951).
67. Cooley S. D., Anderson R. C. Industr. and Engng. Chem., 44, 402 (1952).
68. Coward H. F. J. Chem. Soc., 1382 (1934).
69. Coward H. F., Hartwell F. J. J. Chem. Soc., 2676 (1932).
70. Coward W. F., Payman W. Chem. Revs., 21, 359 (1937).
71. Damköhler G. Z. Elektrochem., 46, 601 (1940).
72. David W. T. J. a. Proc. of the Inst. of Mech. Eng., 151, 236 (1944).
73. Dixon-Lewis G. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 263.
74. Dixon-Lewis G., Isles G. L. Seventh Symposium on Combustion. London, 1958, p. 475.
75. Dixon-Lewis G., Linnett J. W. Proc. Roy. Soc. A, 210, 48 (1951).
76. Dixon-Lewis G., Wilson J. G. Trans. Faraday Soc., 47, 1106 (1951).
77. Dugger G. L. J. Amer. Soc., 72, 5271 (1950).
78. Dugger G. L., Graab D. D. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 302.
79. Dugger G. L., Simon D. M. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 336.
80. Egerton A. C. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 4.
81. Egerton A. C., Powling J. Proc. Roy. Soc. A, 193, 172, 190 (1948).
82. Egerton A., Sen D. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore 1953, p. 321.
83. Egerton A., Thabet S. K. Proc. Roy. Soc. A, 211, 445 (1952).
84. Elbe G. von. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 14.
85. Elbe G. von. Seventh Symposium on Combustion. Preprints. London, 1958, p. 58.
86. Elbe G. von, Mentser M. J. Chem. Phys., 13, 89 (1945).
87. Ellis O. C., Wheeler R. V. J. Chem. Soc., 127, 764 (1925).
88. Ellis O. C., Wheeler R. V. J. Chem. Soc., 310 (1927).
89. Elston J., Laffitte P. Rev. Inst. franc. pétrole, 4, 502 (1949).
90. Evans M. W. Chem. Rev., 51, 363 (1952).
91. Fenn J. B. Industr. and Engng. Chem., 43, 2865 (1951).
92. Fenn J. B., Calcote H. F. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 231.
93. Flock E. F., Marvin Ch. F. Jr. Chem. Rev. 21, 367 (1937).
94. Flock E. F., Marvin Ch. F. Jr., Caldwell F. R., Roeder C. H. NACA. Rep. № 682 (1940).
95. Friedman R. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 259.
96. Friedman R., Burke E. Industr. and Engng. Chem., 43, 2772 (1951).
97. Friedman R., Burke E. J. Chem. Phys., 22, 824 (1954).
98. Friedman R., Cyphers J. A., J. Chem. Phys., 23, 1875 (1955).
99. Friedman R., Cyphers J. A. J. Chem. Phys., 25, 448 (1956).
100. Friedman R., Levy J. B. Combustion and Flame, 2, 105 (1958).
101. Friedman R., Nugent R. C. Seventh Symposium on Combustion. London, 1958, p. 311.
102. Fristrom R. M., Prescott R., Neumann R. K., Avery W. H. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 267.
103. Frost W. E., Linnett J. W. Trans. Faraday Soc., 45, 416 (1948).
104. Garner F. H., Long R., Ashforth G. K. Fuel, 28, 272 (1949).
105. Garner F. H., Long R., Ashforth G. K. Fuel, 30, 17 (1951).
106. Garner F. H., Long R., Thorley B. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 386.
107. Garner F. H., Long R., Thorley B. Fuel, 33, 394 (1954).
108. Garner W., Johnson C. J. Chem. Soc., 280 (1925).
109. Gaydon A. G. Spectroscopy and Combustion Theory. London, 1948.
110. Gaydon A. G. Nat. Bur. Standards Circ., № 523, 1 (1954).
111. Gaydon A. G., Wolfhard H. G. Proc. Roy. Soc. A, 194, 169 (1948).
112. Gaydon A. G., Wolfhard H. G. Proc. Roy. Soc. A, 196, 105 (1949).
113. Gaydon A. G., Wolfhard H. G. Proc. Roy. Soc. A, 201, 561 (1950).
114. Gaydon A. G., Wolfhard H. G. Proc. Roy. Soc. A, 205, 118 (1951).
115. Giddings C., Hirschfelder J. O. Sixth Symposium on Combustion. N. Y., 1956, p. 199.
116. Gilbert M. Sixth Symposium on Combustion. N. Y., 1956, p. 74.
117. Gilbert M., Altman D. Sixth Symposium on Combustion. N. Y., 1956, p. 222.
118. Gouy M. Ann. de Chim. et de Phys., [5], 18, 5 (1879).
119. Gray P., Lee J. C., Jeach H. A., Taylor D. C. Sixth Symposium on Combustion. N. Y., 1956, p. 255.
120. Guénoche H., Gouy M. Rev. Inst. franc. pétrole, 9, 582 (1954).
121. Henkel M. J., Spalding W. P., Hirschfelder J. O. Third Symposium on Combustion. N. Y., 1949, p. 127.
122. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F. Third Symposium on Combustion. N. Y., 1949, p. 121.
123. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Campbell D. E. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 190.
124. Hoare M. F., Linnett J. W. Trans. Faraday Soc., 49, 1038 (1953).
125. Holm J. M. Philos. Mag., 14, 18 (1932).
126. Hopkinson B. Proc. Roy. Soc. A, 77, 387 (1906).
127. James C. G., Sugden T. M. Nature, 175, 252 (1955).
128. Johnston W. C. Soc. Autom. Eng. J., 53, 62 (1947).
129. Jost W. Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin, 1939.
130. Jost W. Z. phys. Chem., 196, 298 (1950).
131. Kármán Th. von. Sixth Symposium on Combustion. N. Y., 1956, p. 1.
132. Kármán Th. von, Millán Gr. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 173.
133. Kármán Th. von, Penner S. S. Selected Combustion Problems AGARD. London, 1954, p. 5.
134. Kinbara Tozuro, Nakamura Junji, Iregami Hideo. Seventh Symposium on Combustion. London, 1958, p. 263.
135. Kirkby W. A. J. Chem. Soc., 160 (1935).
136. Kirkby W. A., Wheeler R. V. J. Chem. Soc., 847 (1931).
137. Klaukens H., Wolfhard H. G. Proc. Roy. Soc. A, 193, 512 (1948).
138. Kurz Ph. F. Industr. and Engng. Chem., 45, 2672 (1953).

139. Kurz Ph. P. *Industr. and Engng. Chem.*, 45, 2361 (1953).
140. Kurz Ph. P. *Industr. and Engng. Chem.*, 47, 297 (1955).
141. Landau H. G. *Chem. Rev.* 21, 245 (1937).
142. Leah A. S. *Philos. Mag.*, 34, 795 (1943).
143. Leah A. S., Godrich J., Jack H. R. S. *Fuel*, 34, 133 (1955).
144. Leah A. S., Rountwaite C., Bradley D. *Philos. Mag.*, 41, 478 (1950).
145. Levy A., Weinberg F. J. *Seventh Symposium on Combustion*. London, 1958, p. 296.
146. Lewis B., Elbe G. von. *J. Chem. Phys.*, 2, 283 (1934).
147. Lewis B., Elbe G. von. *J. Chem. Phys.*, 2, 537 (1934).
148. Lewis B., Elbe G. von. *Philos. Mag.*, 20, 44 (1935).
149. Lewis B., Elbe G. von. *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. N. Y., 1951 (Горение, пламя и взрывы в газах. Русский перевод с изд. 1938 г. М., ИЛ, 1948).
150. Linnett J. W., Simpson C. J. S. M. *Sixth Symposium on Combustion*. N. Y., 1956, p. 20.
151. Lloyd P. *Proc. Sixth Intern. Congress of Appl. Mech.* 1946.
152. Mache H. *Die Physik der Verbrennungserscheinungen*. Leipzig, 1918.
153. Mache H., Hebra A. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 150, 157 (1941).
154. Maillard E., Le Chatelier H. *Ann. des Mines, Série 4*, 8, 274 (1883).
155. Manson N. *Rev. Inst. franc. pétrole*, 4, 338 (1949).
156. Manton J., Elbe G. von, Lewis B. *Fourth Symposium on Combustion*. N. Y., 1953, p. 358.
157. Mole G. *Proc. Phys. Soc.*, 48, 857 (1936).
158. Morgan G. H., Kane W. R. *Fourth Symposium on Combustion*. N. Y., 1953, p. 343.
159. Morgan J. D. *Principles of Ignition*. London, 1942. Русский перевод. Морган Д. Принципы зажигания. М., Машино, 1947.
160. Mullins B. P. *Third Symposium on Combustion*. N. Y., 1949, p. 704.
161. Murray R. C., Hall A. R., *Trans. Faraday Soc.*, 47, 743 (1951).
162. Nagai Yuzaburo. *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 33, 295, 525 (1930).
163. Neubert U. *Z. angew. Phys.*, 4, 121 (1952).
164. Newitt D. M., Townend D. T. A. *Science of Petroleum*, 4, 2884 (1939).
165. Olsen H. L., Gayhart E. L. *Fourth Symposium on Combustion*. Baltimore, 1953, p. 144.
166. Pannetier G., Laffitte P. *Compt. rend.*, 221, 469, 553 (1945); 223, 800 (1946).
167. Pannetier G., Laffitte P. *Compt. rend.*, 224, 1429 (1947).
168. Parker W. G. *Combustion and Flame*, 2, 69 (1958).
169. Parker W. G., Wolfhard H. G. *Fourth Symposium on Combustion*. Baltimore, 1953, p. 420.
170. Passauer H. *Gas- und Wasserfach*, 73, 313, 343, 392 (1930).
171. Poll van de A. N. J., Westerdijk T. *Z. techn. Phys.*, 22, 29 (1941).
172. Powling J. *Fuel*, 28, 25 (1949).
173. Price T. W., Potter J. H. *Fourth Symposium on Combustion*. Baltimore 1953, p. 363.
174. Rassweiler G. M., Withrow L. *Industr. and Engng. Chem.*, 24, 528 (1932).
175. Ribaud G. J. *Inst. Fuel*, 12, 18 (1939).
176. Ribaud G., Gaudry H. *Compt. rend.*, 206, 1648 (1938); Dix-huitième Congrès de Chimie Industrielle Cr. I. 18-c, 1938.
177. Rice F. O. *Trans. Faraday Soc.*, 30, 152 (1934).
178. Sachsse H. *Z. phys. Chem. B*, 33, 229 (1936).
179. Sachsse H. *Z. phys. Chem. A*, 180, 305 (1937).
180. Sachsse H., Bartholomé E. *Z. Elektrochem.*, 53, 183 (1949).
181. Saha M. N. *Philos. Mag.*, 40, 72 (1920).
182. Sängner E., Goerke P., Bredt I. *Z. phys. Chem.*, 199, 46 (1952).
183. Schardin H. *Ergebnisse der exakt. Naturwiss.*, 20, 303 (1942).
184. Scheller K. *Sixth Symposium on Combustion*. N. Y., 1957, p. 280.
185. Shuler K. E., Weber J. J. *Chem. Phys.*, 22, 491 (1954).
186. Silver R. S. *Philos. Mag.*, [7], 23, 633 (1937).
187. Simmons R. F., Wolfhard H. G. *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1211 (1955).
188. Simon D. M. *Industr. and Engng. Chem.*, 43, 2718 (1951).
189. Simon D. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 422 (1951).
190. Slootmaekers P. J., Tiggelen v. A. *Bull. Soc. Chim. Belge.*, 67, 135 (1958).
191. Smith D., Agnew J. T. *Sixth Symposium on Combustion*. N. Y., 1957, p. 83.

192. Spalding D. B. *Sixth Symposium on Combustion*. N. Y., 1957, p. 12.
193. Spalding D. B. *Proc. Roy. Soc. A*, 240, 83 (1957).
194. Stevens F. W. *NACA Rep.*, No. 372, 1930.
- 194a. Strehlow R. A., Stuart J. G. *Fifth Symposium on Combustion*. N. Y., 1955, p. 329.
195. Strickland-Constable R. F. *Third Symposium on Combustion*. N. Y., 1949, p. 229.
196. Sugden T. M. *Fifth Symposium on Combustion*. N. Y., 1955, p. 406.
197. Szwarc M. *Proc. Roy. Soc. A*, 198, 267 (1949); *J. Chem. Phys.*, 17, 505 (1949).
198. Tanford Ch. *J. Chem. Phys.*, 15, 433 (1947).
199. Tanford Ch. *Third Symposium on Combustion*. 1949, p. 140.
200. Tanford Ch., Pease R. N. *J. Chem. Phys.*, 15, 431 (1947).
201. Tanford Ch., Pease R. N. *J. Chem. Phys.*, 15, 861 (1947).
202. Taylor-Jones E., Morgan J. D., Wheeler R. V. *Philos. Mag.*, 43, 359 (1928).
203. Tiggelen von A. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 55, 202 (1946); 58, 259 (1949).
204. Tiggelen von A., Deckers J. *Sixth Symposium on Combustion*. N. Y., 1957, p. 61.
205. Townend D. T. A. *Fuel*, 29, 64 (1950).
206. Walker P. L. Jr. *Fuel*, 35, 146 (1956).
207. Walker P. L. Jr., Wright C. C. J. *Amer. Chem. Soc.*, 74, 3769 (1952).
208. Warren D. R. *Fuel*, 23, 203 (1954).
209. Watermeier L. A. *J. Chem. Phys.*, 27, 1118 (1957).
210. Well S. A., Searight E. F., Ellington R. T. *Industr. and Engng. Chem.*, 50, 1101 (1958).
211. Westerdijk T. *Rev. Inst. franc. pétrole*, 4, 75 (1949).
212. Wheatley P. J. *Fuel*, 29, 80 (1950).
213. White A. G. *Trans. Chem. Soc.*, 127, 672 (1921).
214. Wilson H. A. *Modern Physics*, 3rd ed. London, p. 304, 1948.
215. Withrow L., Rassweiler G. M., *Soc. Autom. Eng. Trans.*, 30, 125 (1935).
216. Wouterghem van J., Tiggelen van A. *Fifth Symposium on Combustion*. N. Y., 1955, p. 637.
217. Wouterghem van J., Tiggelen van A. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 64, 99 (1955).
218. Wright F. H., Becker J. L. *Jet Propulsion*, 26, 973 (1956).

ТУРБУЛЕНТНОЕ ГОРЕНИЕ

§ 17. ТУРБУЛЕНТНАЯ СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ

Скорость горения в стабилизированных турбулентных пламенах

Хотя общие представления о роли турбулентности в ускорении распространения пламени появились, по крайней мере, еще с работ Маллара и Ле Шателье в виде воздействия на пламя движения свежего газа, создаваемого самим пламенем*, по первые идеи о механизме воздействия турбулентных пульсаций скорости на пламя были сформулированы только в 1940 г. [29] применительно к стабилизированному пламени горелки Бузена. В дальнейшем проблема определения скорости турбулентного горения рассматривается независимо от самого способа стабилизации, которая, как отмечалось (см. § 15), сводится в конечном счете к воспламенению потока свежего газа от пламенных газов — пилотного пламени, в рециркуляционной зоне за плохо обтекаемым телом или над краем горелки.

В отличие от ламинарных пламен, на фотографиях турбулентных пламен отсутствует резкая граница зоны свечения. Несмотря на это, Дамклер, а впоследствии большое число исследователей применили при экспериментальном определении турбулентной скорости горения принципы метода Гуи — Михельсона, измеряя объем сгорающего в единицу времени газа на единице поверхности *воображаемой* поверхности воспламенения. В качестве такой поверхности Дамклер выбрал внутренний край размытого конуса пламени (см. рис. 188), как «...геометрическое место наиболее быстрого сгорания». Соответственно внешняя, столь же неопределенная граница турбулентного конуса, рассматривается как геометрическое место наиболее медленной, ламинарной скорости горения, причем это замедление горения в пределах турбулентного пламени приписывается прогрессирующему разбавлению свежего газа продуктами сгорания [29, стр. 606]. Заметим по этому поводу, что при любой трактовке механизма турбулентного горения перемешивание свежей смеси с продуктами сгорания следует рассматривать, как способ переноса тепла и активных центров реакции, способствующего распространению пламени, а не тормозящего его.

* Роль этого так называемого предварительного потока (*chasse préalable*), детально рассматриваемого в монографии Крюссара [28], сводится не только к воздействию на фронт пламени, но и, что особенно важно в условиях рудничных взрывов, к перемешиванию горючей пыли с воздухом и созданию детонирующей пылевоздушной смеси.

Столь же произвольно другие исследователи [64] в качестве поверхности воспламенения выбрали промежуточную между внутренней и внешней границами (см. рис. 191).

Более объективно, по максимальному почернению негатива, фиксируется поверхность воспламенения в турбулентном пламени в работе Карловича и др. с определением турбулентной скорости горения по «...углу вектора средней локальной скорости течения газа со средним (положением) фронта пламени» [40, стр. 544]. В работе Воля и Шора [65] показано, что максимальная интенсивность свечения в турбулентном пламени в смеси с избытком горючего ($\alpha = 1,25$) соответствует той части зоны, где расходуется приблизительно 50% исходного кислорода.

Как следует из приведенных на рис. 189 искровых шпирен-фотографий турбулентных стабилизированных пламен, в них, в отличие от ламинарных пламен, вообще отсутствует непрерывная стационарная поверхность воспламенения, и усредненная при большой экспозиции граница максимального свечения отражает лишь максимальную вероятность появления пламени в данных точках пространства.

Поскольку концентрация ионов в зоне реакции всегда значительно выше, чем в продуктах горения, статистическое определение границы воспламенения может быть произведено и по величине ионизационного тока. Этот метод использован, например, в работе Власова [2] быстрым траверсированием ионизационного зонда через стабилизированное турбулентное пламя с осциллографической записью тока; в работе Деннистона и др. [30] (см. также [37]) — измерением частоты возникновения тока, превышающего ток в сгоревшем газе, для различных положений зонда относительно пламени.

Наиболее широко применяется измерение u_r по наклону к оси потока усредненной границы обращенного конуса пламени, стабилизированного на стабилизаторе.

В соответствии со статистическим характером регистрируемой границы свечения, ее наклон к оси потока, определяющий скорость турбулентного горения $u_r = \bar{u} \cdot \sin \alpha$, растет с экспозицией (время выдержки $\times$ светосила), например, $\sin \alpha$ от 0,19 до 0,25 при $\bar{u} = 6$ м/сек, или с 0,14 до 0,18 при $\bar{u} = 12$ м/сек, при возрастании экспозиции с $1/200$ до $1/10$ [5].

Вероятностный характер наклона границы турбулентного пламени подтверждается на рис. 190 распределением по кривой Гаусса значений $\sin \alpha$, полученных для нескольких сотен последовательных мгновенных шпирен-фотографий типа 1 и 2 рис. 189.

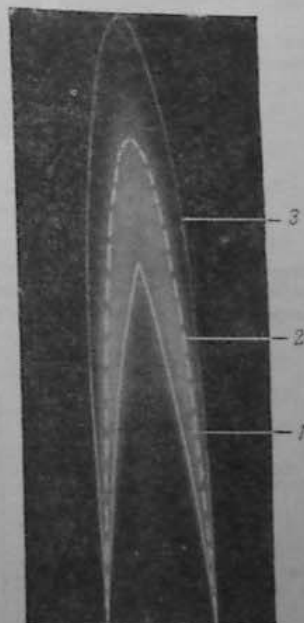


Рис. 188. Внутренняя (1), средняя (2) и внешняя (3) границы турбулентной зоны пламени (по Уильямсу и Боллинджеру [64]).

При определении ламинарной скорости горения на основе принципа Гун — Михельсона предполагается не только стационарность самой поверхности воспламенения, но и постоянство на подавляющей ее части

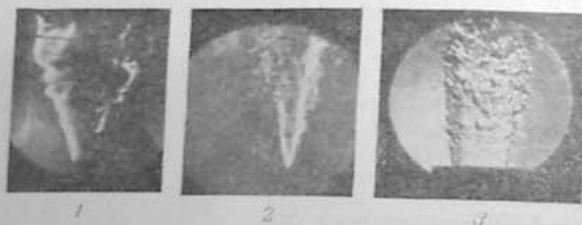


Рис. 189. Шлирен-фотографии турбулентных пламен: 1, 2 — на стабилизаторе; 3 — в горелке (по Загладину [5]).

скорости горения, что обусловлено независимостью коэффициентов молекулярного переноса от изменяющейся по сечению ламинарного потока его скорости. В отличие от этого коэффициент турбулентного переноса,

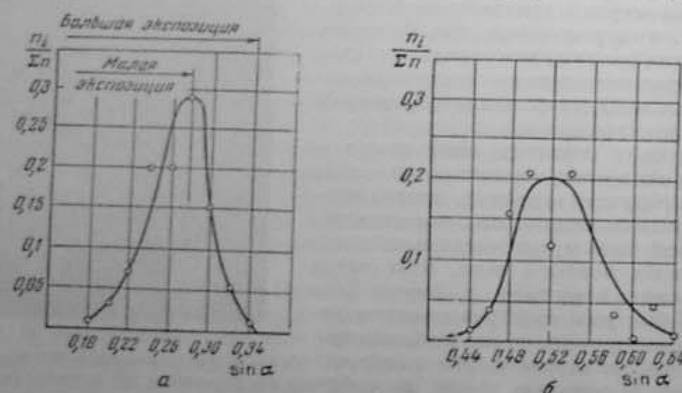


Рис. 190. Кривые распределения углов наклона поверхности турбулентного пламени к оси потока: а — 0,2% CH_4 ; $\bar{u} = 12$ м/сек, 300 фотографий; б — 8,2% CH_4 ; $\bar{u} = 3$ м/сек, 146 фотографий (по Загладину [5]).

аналогичный по размерности с коэффициентами температуропроводности и диффузии, непосредственно определяется характеристикой турбулентного потока:

$$\kappa_t = l u' = l^2 \left(\frac{du}{dy} \right) \text{ см}^2 / \text{сек.} \quad (17.1)$$

Величина $A = \kappa_t \rho$ г/см · сек с размерностью вязкости определяет турбулентный перенос тепла:

$$Q = -c_p A Q \left(\frac{dT}{dy} \right) \text{ кал} / \text{см}^2 \cdot \text{сек.} \quad (17.2)$$

или вещества:

$$M = -A_m \left(\frac{dc}{dy} \right) \text{ г} / \text{см}^2 \cdot \text{сек} \quad (17.3)$$

(см. [12, стр. 150]). Здесь l — длина пути перемешивания, аналогичная масштабу турбулентности; u' — значение пульсационной скорости в направлении, перпендикулярном оси y .

В условиях трубной турбулентности, когда l растет от стенок к оси трубы, а градиент скорости уменьшается, максимальное значение κ_t имеет на рис. 191, убывает от пограничного

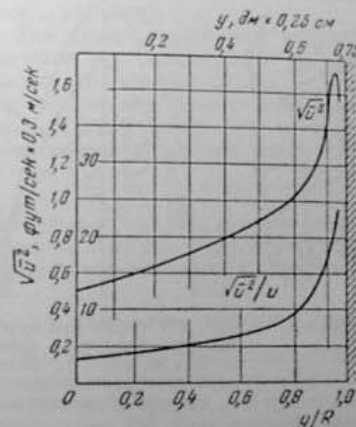


Рис. 191. Изменение абсолютной и относительной интенсивности турбулентности по сечению трубы диаметром 37,5 мм при $\text{Re} = 14\,500$ (по Холзу [35]).

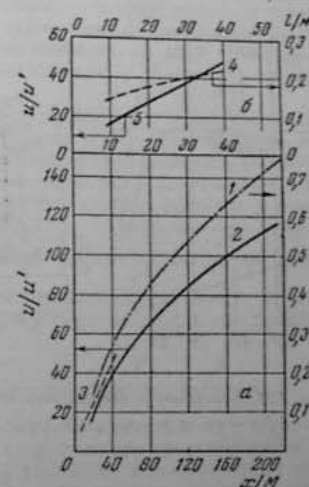


Рис. 192. Изменение интенсивности турбулентности с расстоянием от турбулизующей решетки при $M = 6$ мм (а) и 12,5 мм (б); 1 и 4 — L/M ; 2 и 5 $U/\bar{u}$. По [31].

слоя к оси трубы [35]. Таким образом, различным участкам турбулентных пламен типа 1 и 2 на рис. 189, в зависимости от расстояния от оси трубы, соответствуют и различные характеристики турбулентного потока.

Для турбулентных пламен горелки турбулентные характеристики потока изменяются с высотой над срезом горелки — в частности, относительная интенсивность турбулентности ($u'/\bar{u}$) переходит через максимум (12%) на высоте, равной восьми диаметрам горелки [55]. Относительная интенсивность турбулентности, создаваемой турбулизующими решетками, падает с удалением от них, что соответствует на рис. 192 возрастанию обратной величины $\bar{u}/u'$, а масштаб возрастает (на рис. 192 отнесен к размеру ячейки L/M так же, как расстояние от решетки x/M) [31]. Общий закон затухания интенсивности турбулентности для начального участка кривых рис. 192 описывается уравнением:

$$\bar{u}/u' = A(x/M) + C, \quad (17.4)$$

выведенным Тейлором [59, стр. 441]. Согласно этому уравнению, чем крупнее ячейки, тем медленнее затухает турбулентность. Все это означает, что для турбулентных стабилизированных пламен скорость горения

не может быть определена как величина, одинаковая для всей поверхности воспламенения, независимо от того, каким способом определяется ее вероятное расположение. Имеют смысл лишь локальные значения скорости горения в данной точке условно усредненной поверхности воспламенения. Это подтверждается приведенными на рис. 193 результатами измерений Карловича и др. [40] — с продвижением вдоль поверхности турбулентного пламени бузеновской горелки, т. е. с удалением от края горелки по высоте или с приближением к оси пламени возрастают и $\sin \alpha$.

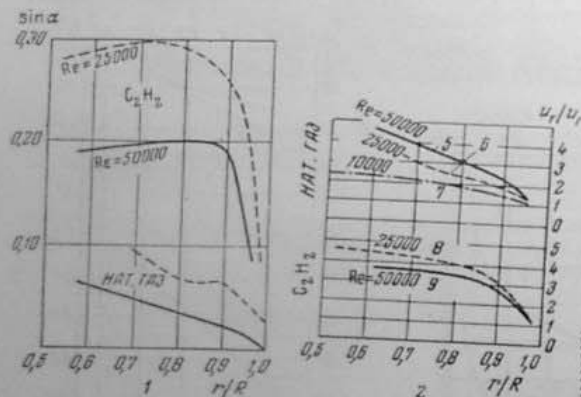


Рис. 193. Изменение с расстоянием от оси горелки:
 $I \rightarrow \sin \alpha$; $F \rightarrow u_T/u_{T\infty}$. По [40].

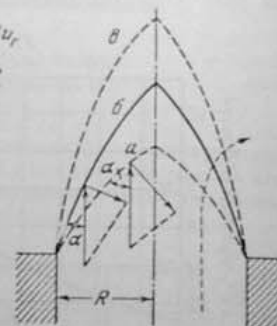


Рис. 194. Структура турбулентного пламени — границы зон начала (а), максимальной интенсивности (б) и конца (в) свечения.

и турбулентная скорость горения, вычисленная по методу Гуи—Михельсона. Отметим, что с изменением числа Re , соответствующего объемному секундиному расходу газа, определенная этим методом величина u_t растет с Re для пламени природного газа и убывает для ацетилена (что не отмечается авторами).

Одним из условий применения принципа Гуп—Михельсона является также возможность трактовки пламени, как плоскости разрыва. Только в предположении бесконечно тонкой зоны горения можно пренебречь различием величины поверхности воспламенения и ее наклона к оси потока для границ зон подогрева*, начала или окончания реакции. Но как видно из схемы рис. 194, и это условие не выполняется в стабилизированном турбулентном пламени, для которого характерна значительная глубина зоны реакции. Наиболее существенно, что изменение глубины зоны, вызванное изменением свойств потока или смеси, представляется как изменение скорости турбулентного горения, измеряемой по методу Гуп—Михельсона, а соответствующее влияние механических или физико-химиче-

* Отметим здесь же, что с точки зрения новой трактовки турбулентного пламени как распространения нуклеируемого воспламенения (см. § 19, стр. 293) для турбулентных пламен утрачивает смысл само разграничение зон подготовки и реакции, как в ламинарном пламени. В отличие от него, в турбулентном пламени подготовка свежего газа осуществляется по всей глубине зоны пламени, в отдельных объемах размером l_0 (длинаков масштаба турбулентности), в которых происходит перемешивание свежего и сгоревшего газов.

еких факторов на глубину зоны превращения будет интерпретироваться, как зависимость от них скорости распространения «фронта» турбулентного пламени. Из примеров недоразумений такого происхождения приведем отмечавшееся в работе Уильямса и др. [63] отсутствие влияния на турбулизирующих решеток, при сильной зависимости u_t от скорости потока. Как было показано, в стабилизированных турбулентных пламенах можно определить скорости горения, как нормальной составляющей скорости потока u на поверхности воспламенения — непрерывности и стационарности поверхности воспламенения; одинаковые и стационарные значения коэффициентов теплообмена и массообмена на всей поверхности воспламенения; бесконечно тонкая, по сравнению с величиной пламени, зона горения.

Тем самым утрачивают объективное значение не только абсолютные значения u_r , определенные на основе метода Гуи — Михельсона, но и получаемые в этих условиях ее зависимости от турбулентных характеристик потока или физико-химических свойств смеси, независимо от технического совершенства самих измерений. В качестве примера приведем соотношение из работы [64]:

$$n_s = 0,1761 \cdot n_r \cdot d^{0,2564} \cdot \text{Re}^{0,238}, \quad (17.5)$$

выведенное по результатам измерений средней поверхности свечения (граница 2 на рис. 188) с неоправданной для данного случая точностью определения числовых множителей.

Скорость горения в свободном турбулентном пламени

Возможности определения скорости горения в движущемся турбулентном пламени, по аналогии с фундаментальной скоростью ламинарных пламен (метод Коуарда и Хартвелла в § 11), были исследованы в работе Загряжнина [5]. Весь процесс развития турбулентного пламени в открытом канале прямоугольного сечения, на основе пиллер-кинематографических регистраций рис. 195, можно разграничить на три стадии с различными условиями определения величины u_T .

Первая стадия — от искры до перекрытия пламенем сечения канала (кадры 1—5), представляет развитие свободного сферического очага турбулентного пламени, видимая скорость распространения которого dr/dt определяется изменением во времени радиуса круга, равного площади j_t шпирен-фотографии (с учетом масштаба): $r_t = (j_t/\pi)^{1/2}$. Образцы шпирен-фотографий для этой стадии соответствуют горению в условиях трубной турбулентности и за турбулязирующими решетками — «мелкой», из двух рядов стержней диаметром 4 мм и с интервалами 4 мм, и «крупной», с диаметром и интервалами 12 мм. Как видно на рис. 196, турбулентное дробление очага усиливается с увеличением его размеров даже в том случае, когда интенсивность турбулентности понижается с удалением от турбулязирующей решетки. Такое усиление действия турбулентного потока на сферическое пламя связано с тем, что очаг увеличенного размера становится доступным воздействию пульсаций все больших масштабов, которым соответствуют и большие значения пульсационной скорости.

Для перехода от видимой скорости распространения сферического пламени к скорости горения (относительно свежего газа) необходимо определение степени расширения продуктов сгорания

$$\tau = \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{св}}} = (n_{\text{пр}}/n_{\text{св}}), \quad (17.6)$$

$$z_T = p_0 / p_1 = (T_0 / T_1) \cdot (n_1 / n_0). \quad (17.6)$$

В начальной стадии развития турбулентного пламени зона реакции, представляющая смесь продуктов сгорания с несгоревшим газом, составляет значительную часть объема пламенной сферы, так что величина $\bar{T}_1$ — средняя температура газа в очаге горения, оказывается значительно более низкой по сравнению с адиабатической: $\bar{T}_1 < T_{ад}$. Напомним, что

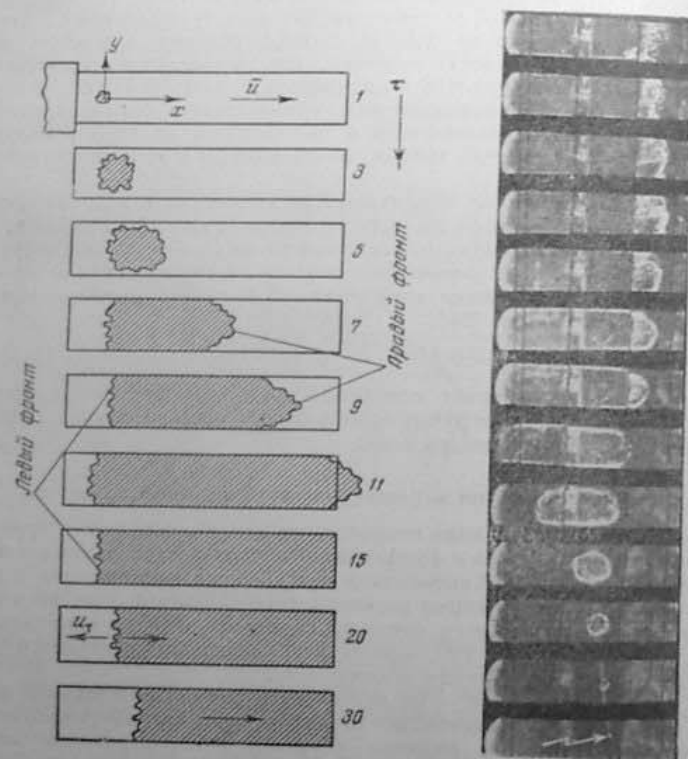


Рис. 195. Три стадии турбулентного горения в канале.
1—5 — 1-я стадия; 7—15 — 2-я стадия; 17—30 — 3-я стадия (по Загряжину [5]).

это же имеет место и в начальной стадии развития ламинарного пламени до тех пор, пока сохраняется аномально большая ширина зоны реакции (см. § 16). В турбулентных пламенах средняя температура газа приближается к адиабатической только тогда, когда ширину зоны реакции можно считать пренебрежимо малой по сравнению с радиусом очага, т. е. в пламенах очень большого размера.

В настоящее время не существует метода оценки степени выгорания в очаге турбулентного пламени в потоке, что делает невозможным и определение скорости турбулентного горения: $u_t = u_n / e_t$. Применение же в (17.6) в качестве $\bar{T}_1$ адиабатической температуры пламени, как в работах [25] и [46], предвещающее соответственно бесконечно тонкую зону реакции*, заведомо не оправдано для турбулентных пламен. Тем самым

* Это условие упоминается в [46], но без соответствующих выводов из него.

утрачивают объективное значение и полученные таким путем соотношения для u_t .

При интенсивной турбулентности и в сильно разбавленных смесях в течение значительного интервала времени — до 10 мсек после искры, наблюдается прекращение развития очага пламени, а иногда и его затухание [5]. В опытах Олсена и Гайхарда [49, 50] в потоке с изотропной турбулентностью, в течение 1 мсек после зажигания, скорость развития

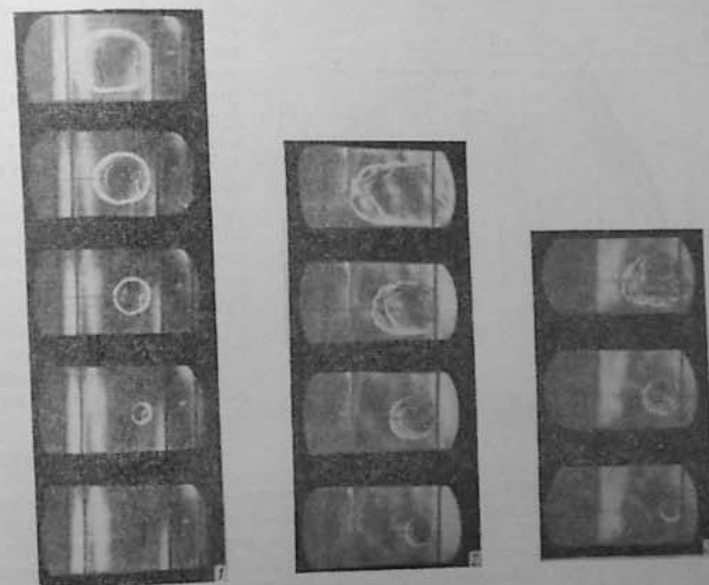


Рис. 196. Развитие очага пламени:

1 — гладкая труба; 2 — мелкая решетка; 3 — крупная решетка. $Re = 4000$ по Загряжину [5].

турбулентного очага не превышала скорости ламинарного пламени, а в опытах Больца и Берлаге [25] она была даже значительно меньше ламинарной. Тормозящее действие турбулентности на развитие пламени в начальной стадии может быть связано с двумя различными эффектами: усилением теплоотдачи от начального очага реакции, затрудняющим воспламенение, и расширением зоны реакции в турбулентном пламени, снижающим среднюю температуру газа в нем и, соответственно, степень его расширения.

Вторая стадия — распространение двух турбулентных «фронтов» пламени, перекрывающих сечение камеры, одного по потоку, к выходному отверстию, другого против потока. Как ясно из приведенной на рис. 197 схемы временной развертки пламени*, в этой стадии элиминируется скорость потока по очевидному соотношению:

$$(\Delta x_1 + \Delta x_2) / \Delta t = (u_1 z_1 + \bar{u}) + (u_2 z_2 - \bar{u}) = 2u_1 z_1. \quad (17.7)$$

* Временные развертки получены обработкой кинематографических широкой регистраций в открытой камере.

Но переход к скорости горения и здесь неосуществим из-за неопределенности степени расширения; в данном случае средняя температура газа в пламени снижена не только вследствие конечной протяженности зоны реакции, но и от теплоотдачи в стенки камеры.

Третья стадия. После выброса одного из фронтов пламени из камеры распространение другого фронта происходит в условиях, аналогичных распространению ламинарного пламени при зажигании у открытого конца — в методе Маллара и Ле Шателье (§11, стр. 158). Как видно

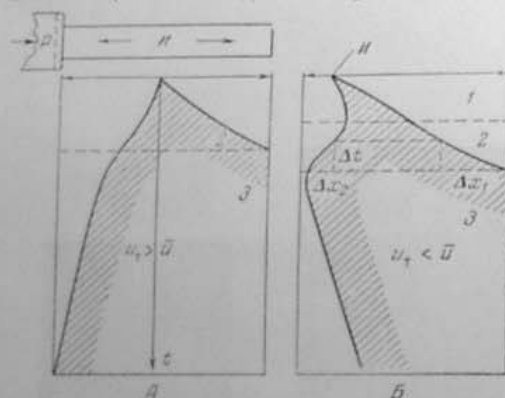


Рис. 197. Распространение пламени в открытой камере (по Лазарову [5]).

из рис. 197, в этой стадии действительно осуществляется «равномерное распространение» (uniform movement) турбулентного пламени по или против потока в зависимости от соотношения скоростей $u_t \leq u$ (случаи А и В на рис. 197). Если в этих условиях, как в ламинарном горении, элиминируется влияние расширения, то скорость турбулентного горения может быть определена непосредственно по видимой скорости пламени:

$$u_t = u_n \pm \bar{u} \quad (17.8)$$

при $u_t \leq u$. Но сохранение в камере постоянных давления, скорости потока и, соответственно, постоянной его турбулентной характеристики можно ожидать только при небольших скоростях истечения и пренебрежимо малых перепадах давления на выходе из камеры. Лишь в этих ограниченных условиях, соответствующих слабой турбулентности, можно реализовать наблюдения в открытой камере для определения турбулентных скоростей горения.

§ 18. ТУРБУЛЕНТНОЕ ГОРЕНИЕ В ЦИЛИНДРЕ ДВИГАТЕЛЯ

Источник возникновения турбулентности и ее характеристики

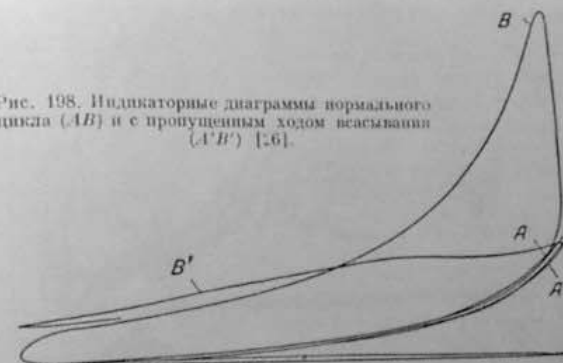
Процесс сгорания в цилиндре поршневого двигателя, помимо технического значения его, представляет и самостоятельный интерес, как пример развития турбулентного пламени в условиях замкнутого объема.

Еще в известном опыте Клерка 1912 г. [26, стр. 244] было установлено, что турбулентное движение заряда в фазе сгорания создается в процессе наполнения. Это следовало из того, что при зажигании после двух-трех предшествующих циклов с закрытым всасывающим клапаном сгорание резко замедлялось (диаграммы АВ и А'В' на рис. 198).

Однако только в 1956 г. были осуществлены первые измерения турбулентных характеристик движения газа в цилиндре двигателя и выяснены источники возникновения этой турбулентности [14]. Предшествующая ей

работа Венгера [60], в которой впервые в условиях цилиндра двигателя был применен электрический термоанемометр (нить которого попеременно служила для определения теплоотдачи и температуры газа), была ограничена измерениями направленных скоростей потока. Ее основные выводы сводились к тому, что «...нельзя обнаружить никакой зависимости в протекании кривых изменения скорости потока по углу поворота коленчатого вала с расстоянием от стенки цилиндра...»; усредненные по всей длине камеры скорости воздушного потока возрастают с увеличением числа оборотов и открытием дросселя.

Рис. 198. Индикаторные диаграммы нормального цикла (АВ) и с пропущенным ходом всасывания (А'В') [26].



В циклическом процессе поршневого двигателя регистрируемая термоанемометром скорость потока в данной точке камеры и в определенной фазе цикла колеблется от цикла к циклу по следующим причинам:

- 1) невоспроизводимость фаз открытия клапана и давления на всасывании (действительные флуктуации скорости);
- 2) влияние колебаний давления и температуры на теплоотдачу от нити термоанемометра (фиктивные колебания скорости);
- 3) наложение на направленную скорость потока турбулентных пульсаций скорости, статистических по своей природе.

На рис. 199 показан принцип метода определения средней скорости потока в определенной фазе для большого числа последовательных циклов $\bar{u}$, отличие ее от направленной скорости для данного цикла $\bar{u}_n$. В условиях двигателя необходимо усреднять для большого числа последовательных циклов как направленные, так и пульсационные скорости; приводить регистрируемый в данной фазе ток к начальным условиям температуры и давления, учитывая их влияние на теплоотдачу нити термоанемометра.

Автоматическое выполнение этих операций осуществляется в электронной аппаратуре, работающей в сочетании с двумя датчиками: 1) двухнитевым термоанемометром (ЭТА-6) Чебышева [20, 21], в котором нить термометра сопротивления длиной 12 мм служит для регулирования тока перегрева нити длиной 4 мм собственно термоанемометра, и 2) дополнительного термометра сопротивления ТС на рис. 200, служащего для выполнения операции приведения регистрируемого тока к начальной температуре. Произведение напряжения ТС, соответствующего текущей температуре газа, на сигнал ЭТА дает ток моста, приведенный к начальному состоянию заряда, непосредственно определяющий скорость течения газа.

Вырезая из непрерывного сигнала ЭТА импульсы длительностью в 24 градуса поворота коленчатого вала (ПКВ)*, прибор непосредственно измеряет статистические значения, усредненные за 20—40 последовательных циклов; и — направленные скорости потока для последовательных фаз цикла; выделенные из этих импульсов пульсационные скорости в пределах частот 300—6200 гц, которые после детектирования дают среднеквадратичные значения $(\bar{u}^2)^{1/2}$ для последовательных фазовых интервалов**. Приводим наиболее существенные результаты измерений, проведенных на режиме холостой прокрутки двигателя для испытаний топлив (CFR).

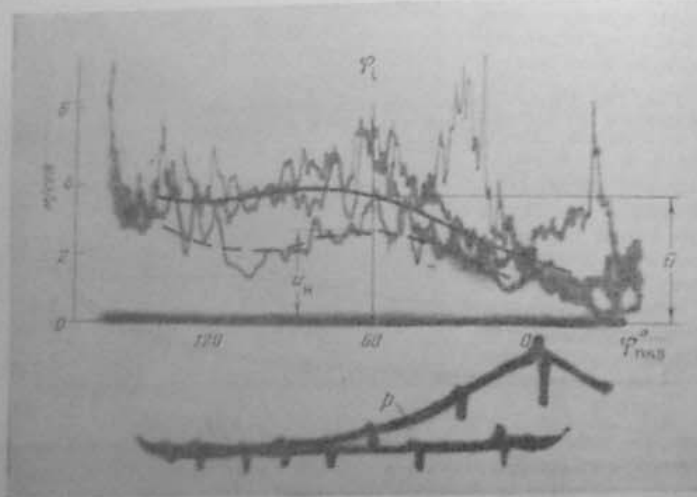


Рис. 199. Определение «средней» ($\bar{u}$) и «направленной» (u_n) скоростей в цилиндре двигателя (по Семенову и Соколову [14]).

1. Как видно из приведенных на рис. 201 графиков, в ходе всасывания скорость потока $\bar{u}$ резко возрастает в начале открытия всасывающего клапана, особенно вблизи зазора клапана ($r = 10-15$ мм от оси цилиндра), и, что особенно существенно, эта скорость различна для одной и той же фазы в различных точках камеры. Это с несомненностью свидетельствует о *струйном* характере наполнения цилиндра — результат, прямо противоположный заключению Венгера. Видные на графиках рис. 201 колебания скорости низкой частоты (90—180 гц) вызваны продольными колебаниями воздушного столба во всасывающей системе и, как показал опыт, полностью исчезают при удалении всасывающей трубки [11].

Струйный характер наполнения приводит к образованию в цилиндре градиентов скоростей, особенно больших на границах струй — больше 6000 сек^{-1} .

2. Максимальные скорости и градиенты скоростей образуются в определенных местах камеры — приблизительно против зазора всасывающего клапана, на пути воздушной струи. По мере наполнения цилиндра, с уда-

* При 900 об/мин это соответствует интервалу около 5 мсек.

** Подробное описание см. в работе [13].

лением от ВМТ снижаются и скорости потока, регистрируемые в данной точке камеры, сглаживаются и соответствующие им градиенты — до 20 сек^{-1} в конце всасывания. Максимальные значения скорости и ее градиентов растут с числом оборотов и степенью открытия дросселя (коэффициентом наполнения).

3. Именно струйный характер наполнения и создаваемые при этом градиенты скоростей являются основным источником, генерирующим турбулентность в цилиндре двигателя. Это наглядно подтверждается приведенной на рис. 202 непрерывной регистрацией скорости в условиях опыта Клерка — после первого же пропуска хода наполнения почти полностью исчезают турбулентные пульсации скоростей.

4. Как видно из рис. 203, уже в первой трети хода сжатия снижаются до минимума значения $\bar{u}$ и $(\bar{u}^2)^{1/2}$. В ходе сжатия, вместе с исчезновением струйного характера течения газа в цилиндре двигателя, исчезает и зависимость

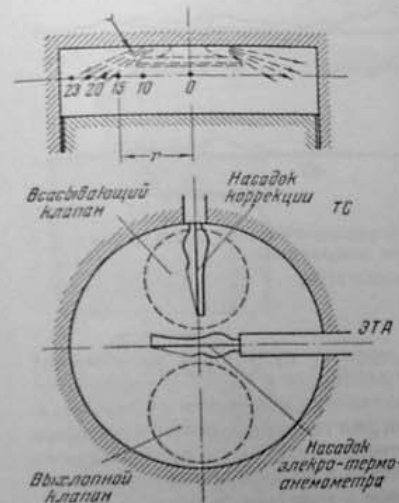


Рис. 200. Расположение электротермоанеометра (ЭТА) и корректирующего термометра (ТС) в цилиндре двигателя [14].

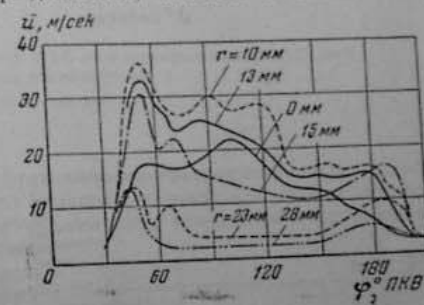


Рис. 201. Уменьшение скорости течения газа в ходе всасывания в различных точках камеры: $\varepsilon = 6$; 900 об/мин. (по Семенову и Соколову [14]).

регистрируемой скорости от ориентировки нити термоанеометра. Это означает, что в ходе сжатия и особенно в последней его части, вблизи ВМТ величину $\bar{u}$ следует рассматривать не как скорость направленного потока, а либо как скорость вихревого движения в камерах, где оно создается вытеснителем или экранированным всасывающим клапаном, либо как среднее значение низкочастотных турбулентных пульсаций (см. [14, 6]). Таким образом, в той части цикла, в которой осуществляется процесс сгорания, в камере сжатия существуют только турбулентное и вихревое движение газа. В этих условиях становится поэтому чисто условным понятие относительной интенсивности турбулентности, которая у ВМТ достигает 100%, если исходить из значений $(\bar{u}^2)^{1/2}$ вычисленных с поправкой на длину нити анеометра по [33].

5. В фазе сгорания интенсивность турбулентности растет с числом оборотов и с коэффициентом наполнения — факторами, усиливающими турбулентность в ходе наполнения, и остается почти неизменной при увеличении в широких пределах степени сжатия — от 4 до 10.

Повышение числа оборотов должно усиливать турбулентность и фазе сгорания не только в результате повышения ее интенсивности, создавае-

мой в ходе наполнения, но и благодаря сокращению длительности хода сжатия, т. е. времени затухания турбулентности. Как следует из хода кривых рис. 203, особенно резко интенсивность турбулентности падает в первой половине хода сжатия, с последующим подъемом к ВМТ, по-видимому, благодаря частичному перераспределению энергии крупных вихрей на пульсации высоких частот при уменьшении объема камеры. Еще

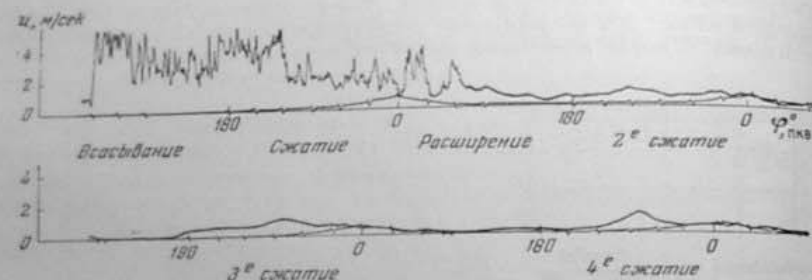


Рис. 202. Осциллограммы тока ИТА для нормального цикла и для цикла с пропущенным ходом всасывания (по Семенову и Соколову [14]).

более сильно возрастает энергия турбулентных пульсаций на единицу объема заряда вследствие повышения его плотности к ВМТ. В итоге обеспечивается необходимое усиление турбулентности как раз в фазе, отводимой для сгорания, и более сильное повышение вихревых и турбулентных скоростей в этой фазе с числом оборотов, чем в ходе всасывания:

в ВМТ: $\bar{u} \sim n^{2.15}$

$$\sqrt{\bar{u}^2} \sim n^{1.05}$$

в ходе всасывания:

$$\sqrt{\bar{u}^2} \sim n. \quad (18.1)$$

6. В пределах фазы сгорания ($\pm 15^\circ$ ВМТ) значения $\sqrt{\bar{u}^2}$ и $\bar{u}$ мало изменяются и во времени и с расстоянием от оси цилиндра. Можно поэтому принять, что сгорание развивается в условиях почти стационарного и одинакового по всему объему камеры турбулентного движения заряда. Резкое же ослабление турбулентности в ходе расширения, видное на рис. 203, подтверждает, помимо других соображений, необходимость завершения процесса сгорания до начала заметного расширения заряда.

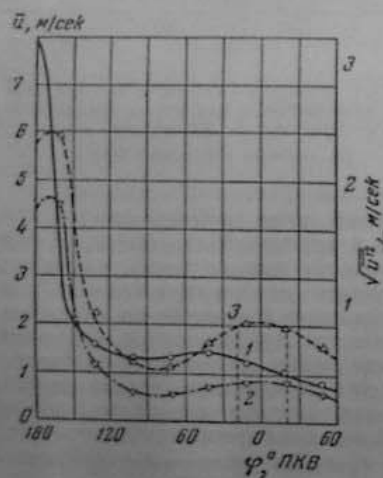


Рис. 203. Изменение $\bar{u}$ и $\sqrt{\bar{u}^2}$ после закрытия всасывающего клапана:

1 — $\bar{u}$; 2 — $\sqrt{\bar{u}^2}$; 3 — $\sqrt{\bar{u}^2}$ с учетом k_1 , $k_2 = 0.71$; $r = 23$ мм [14].

Сгорание в цилиндре двигателя

Фотографические наблюдения за развитием свободного турбулентного пламени в цилиндре двигателя проще всего осуществляются в плоской цилиндрической камере, в которой изменение фотографической проекции пламени достаточно близко отражает изменение охватываемого им объема заряда. Для таких наблюдений в работе [15] была применена аппаратура одиночного цикла, воспроизводящая в основном процесс сгорания в двигателе, но без осложняющих обстоятельств, связанных с реальным рабочим процессом. Аппаратура состоит из рабочего цилиндра с плоской

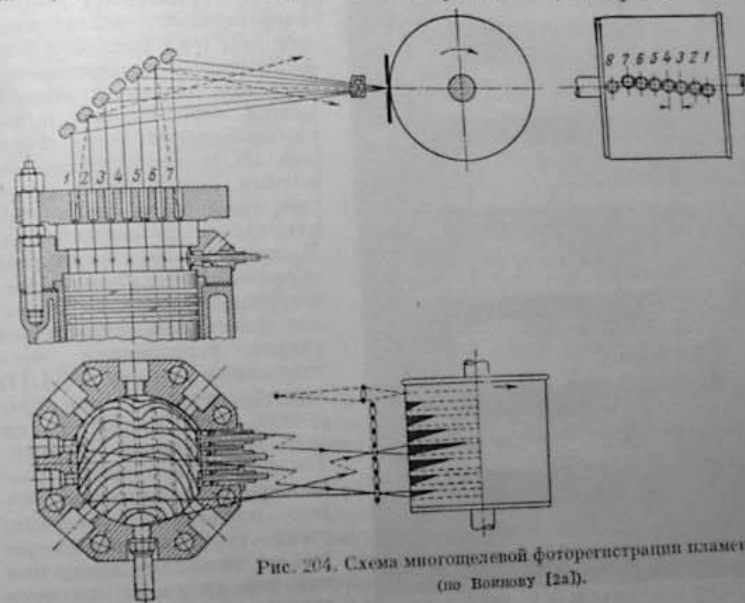


Рис. 204. Схема многоцелевой фоторегистрации пламени (по Вокнову [2а]).

камерой*, наполнение которого производится горячей смесью под определенным давлением из резервуара через автоматически управляемый клапан в откаченный рабочий цилиндр. С перепуском автоматически же связаны запуск смеси искрой, включение аппаратуры для регистрации изменения давления и распространения пламени методом фотографической развертки через семь параллельных щелей (рис. 204). Определяя по каждой из фоторазверток положение фронта пламени вдоль соответствующих щелей для последовательных моментов времени (на рис. 205), можно построить усредненные контуры проекции фронта пламени для последовательных моментов, например с интервалами 2° ПКВ, как на рис. 206, а. Площадь, заключенная между двумя последовательными положениями фронта, измеряемая планиметром, есть мера охваченного пламенем объема заряда ΔV за время Δt , а длина контурной линии, измеряемая курвиметром, есть мера усредненной поверхности «плоского» двухмерного турбулентного фронта пламени S так, что регистрируемая скорость пламени, усредненная по его поверхности,

$$u_{\text{тв}} = \Delta V / S \cdot \Delta t. \quad (18.2)$$

* Более подробное описание аппаратуры и методики опыта см. в работе [2а].

Примерное изменение охваченного пламенем объема v , его поверхности S и скорости пламени u_n показано кривыми на рис. 206, б.

Но переход от видимой скорости пламени к турбулентной скорости горения встречает и здесь, так же как при сгорании в потоке, принципиальные трудности из-за отсутствия данных о средней плотности газов за фронтом турбулентного пламени при значительной ширине зоны реакции,

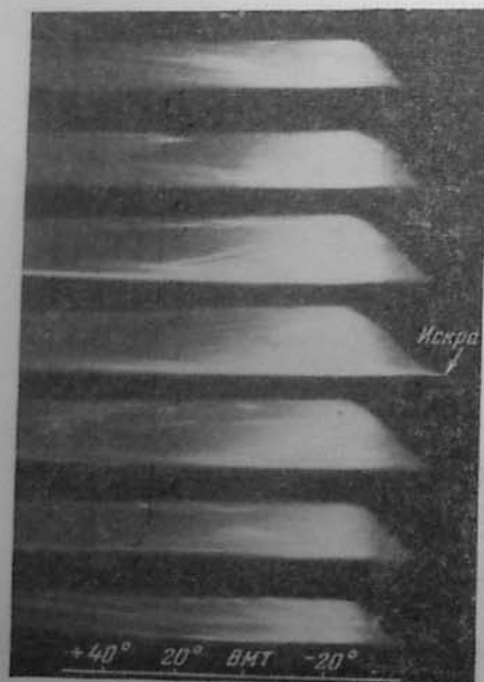


Рис. 205. Образец многощелевой фоторегистрации пламени
(по Соколкину, Вонюкову, Свиридову [15]).

о которой свидетельствуют шпирен-фотографии, полученные в аналогичной аппаратуре с одиночным циклом американских исследователей [47] (см. рис. 292, 293). Вследствие этого определение скорости сгорания оказывается невозможным в начальной стадии, когда сгорание не сопровождается заметным повышением давления, и расширение полностью направлено в свежий газ. В основной же стадии учет переноса фронта пламени расширением продуктов сгорания может быть осуществлен только усреднением всех входящих в уравнение (11.11) величин, в том числе градиента давления dp/dr , по всей поверхности пламени. Только в конце процесса распространения видимая скорость пламени близка к скорости турбулентного горения, но здесь сами измерения видимой скорости пламени становятся наименее надежными.

В цилиндре двигателя с искровым зажиганием существенно отличны условия для сгорания в начальной ста-

дии турбулентного переноса тепла. Таким образом, несомненно противоположное влияние турбулентности на развитие сгорания в начальной стадии и в основной, где она является основным фактором, определяющим скорость сгорания. В частности, именно усиление турбулентности с возрастанием числа оборотов, согласно уравнению (18.1), обеспечивает завершение основной стадии сгорания в течение приблизительно постоянного интервала по углу ПКВ и соответственно более короткое время.

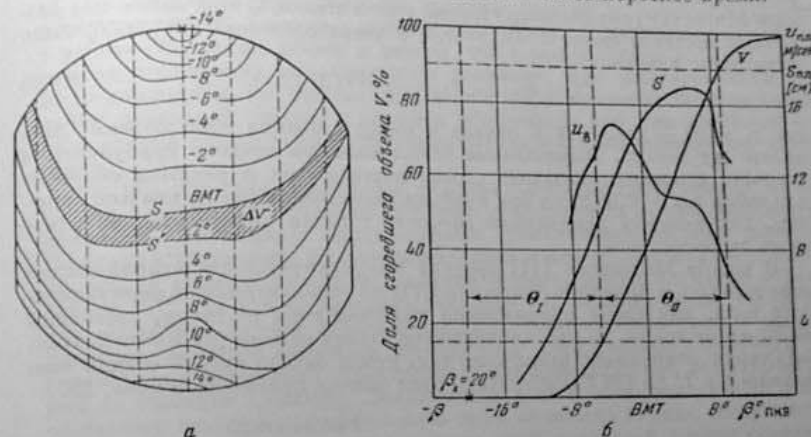


Рис. 206. Обработка многощелевой фоторегистрации пламени.
 V — доля сгоревшего объема, S — проекция фронта пламени, u_n — видимая скорость пламени
(по Соколкину, Вонюкову, Свиридову [15]).

Значительно труднее в условиях цилиндра двигателя установить для второй стадии роль факторов, связанных со скоростью теплопередачи от реакции, поскольку вызванное ее понижением замедление начальной стадии сдвигает вторую стадию в ход расширения, замедляя охват турбулентным пламенем основного заряда по тривиальным причинам, связанным и с самим увеличением объема заряда, и с затуханием турбулентности. Необходимо поэтому при исследовании начальной стадии, ограниченной сгоранием небольшого объема заряда, фиксировать ее начало, угол зажигания, с таким расчетом, чтобы сгорание целиком протекало в условиях постоянного объема камеры и неизменном состоянии заряда; при исследовании же второй стадии фиксировать ее начало, варьируя момент зажигания в соответствии с изменением длительности начальной стадии.

Такой метод регулирования начала первой и второй стадий был применен в работе [15], но с выделением для первой стадии сгорания 15% объема и второй стадии следующих 75% объема заряда. При этом исключалось сгорание последних порций заряда (приблизительно 10% по объему), протекающее частично в пристеночном слое, но зато в первой стадии заведомо захватывалась значительная часть турбулентной стадии. Эти опыты показали, что при фиксированном моменте зажигания длительность второй стадии θ_2 изменяется с составом смеси, так же как первой стадии θ_1 , т. е. оказывается минимальной у $\alpha = 0,85$ — смеси с максимальной температурой и ламинарной скоростью горения. Но при фиксированном начале второй стадии θ_2 приблизительно постоянна в пределах изменения состава смеси $\alpha = 0,6-1,2$.

θ_1 сокращалась приблизительно на 17% при переходе от изоктана к бензолу с возрастанием T_c от 2130 до 2270° и u_c с 70 до 85 см/сек ([19], стр. 148 и 173). Но θ_2 при фиксированном начале второй стадии оставалась неизменной.

В работе [10] в аналогичной аппаратуре одиночного цикла и с применением той же методики определения скорости пламени в цилиндре и регулирования начала второй стадии была сделана попытка оценить среднюю скорость турбулентного горения в этой стадии. С этой целью для различных составов смеси $\alpha = 0,6-1,3$ и чисел оборотов (400—1600) были вычислены значения:

$$\varepsilon = \bar{u}_{tr} / \bar{u}_{tr} = (p_1 / p_2)^{1/\gamma} (\Delta v / \Delta x), \quad (18.3)$$

где p_1 и p_2 — давления в начале и конце сгорания доли объема Δv и массы Δx заряда. Вычисленные таким способом средние турбулентные скорости сгорания оказались строго постоянными и равными скорости для смеси с $\alpha = 0,85$ даже при крайних разбавлениях воздухом или горючим, для которых ламинарные скорости горения приблизительно вдвое ниже максимальной.

В работе Молчанова [11] средняя продолжительность второй стадии определялась в цилиндре двигателя CFR по осциллограммам ионизационного тока, как время прохождения пламенем пути от точки, отстоящей на 30 мм от искры, до противоположной стенки камеры (84 мм от искры), регулируя опережение зажигания так, чтобы начало второй стадии оказывалось в 7° до ВМТ. Результаты этих опытов приведены в табл. 23.

Таблица 23
Опережения зажигания — β , θ_1 и θ_2 в градусах ПКВ

α		ε			
		6	8	10	Среднее
0,9	β	-30	-25	-22	
	θ_1	23	18	15	
	θ_2	19	19	18	18,7
1,2	β	-47	-39	-36	
	θ_1	40	32	29	
	θ_2	21	19	20	20

Как показано опытами в том же двигателе на режиме холодной прокрутки, интенсивность турбулентности остается неизменной при изменении степени сжатия от 6 до 10. В соответствии с этим оказывается неизменной и длительность второй стадии сгорания. Но длительность начальной стадии, в отличие от основной, сильно сокращается с повышением степени сжатия. При повышении ее с 6 до 10 температура конца сжатия T_c возрастает с 580 до 655° K, а давление p_c — с 10 до 20 атм. Исходя из этих значений и полученной в § 13 зависимости скорости горения от температуры и давления:

$$u_c \sim p^{-1,25} T_0 \cdot T_c^{2,2} (T_c - T_0)^{-1,5} \exp(-E_{эф}/2RT_c), \quad (18.4)$$

оказывается, что возрастание u_c от повышения T_c точно компенсируется ее снижением от повышения p_c . Таким образом, наблюдаемое сокращение θ_1 при повышении степени сжатия следует целиком приписать увеличению скорости тепловыделения, ускоряющей процесс воспламенения, а не ускорению ламинарного пламени.

При фиксированном начале второй стадии ее длительность мало изменяется и с составом смеси — примерно на 7% в пределах α от 0,9 до 1,2, в соответствии с фотографическими наблюдениями.

Длительность отдельных стадий процесса сгорания в двигателе можно оценить и по диаграмме давления — первую, как время от искры до момента отрыва диаграммы давления от линии сжатия (ее иногда называют периодом «скрытого горения»); вторую, как время от конца первой стадии до максимального давления. Эти границы зависят от чувствительности регистрирующей давление аппаратуры. Анализ диаграмм давления в работе [15] также привел к выводу, что с разбавлением рабочей смеси момент достижения максимального давления, при фиксированном моменте зажигания, все больше смещается в ход расширения по мере замедления начальной стадии, и остается неизменным при фиксировании начала второй стадии соответствующим регулированием опережения зажигания.

Но как известно, достижение максимального давления отнюдь не означает завершения сгорания, которое продолжается и при понижении давления, вызванного одновременным увеличением объема камеры. Не входи в обсуждение методов определения момента окончания сгорания, на основе анализа диаграмм давления и охваченного пламенем объема заряда [51] или только диаграмм давления [3], заметим лишь, что сгорание последних порций заряда после p_{max} , составляющее третью стадию процесса, наименее изучено и, по-видимому, представляет в основном догорание на ширине зоны турбулентного пламени после его соприкосновения со стенками цилиндра. Заключение в этой зоне несгоревшая смесь составляет относительно небольшую долю от объема заряда, но заметную долю его массы, так что длительность этой последней стадии сгорания приобретает существенное значение для общей эффективности рабочего процесса в двигателе.

В известной книге Рикардо ([52] стр. 338 русского изд.) был описан опыт, в котором при увеличении вдвое числа оборотов и соответствующем увеличении опережения зажигания так, чтобы оставался неизменным момент отрыва кривой давления от линии сжатия, длительность процесса повышения давления сохранялась постоянной в градусах ПКВ, т. е. сокращалась вдвое в единицах времени, а длительность так называемого скрытого горения возрастала вдвое в градусах ПКВ, т. е. оставалась постоянной по времени. На этом основании был сделан вывод о необходимости различать в процессе сгорания в двигателе две стадии — стадию формирования очага пламени, длительность которой зависит главным образом от химической природы горючего, температуры и давления, и вторую стадию «...охвата всего рабочего тела...», которая имеет чисто механическую природу... и длительность которой зависит от формы камеры сгорания, степени и природы турбулентности...» Это различие двух стадий не замечалось во многих последующих исследованиях, проводившихся обычно, как, например, в [27], при фиксированном угле зажигания, т. е. при возможности изменения длительности второй стадии вследствие ее сдвига в ход расширения (см. [17]).

Независимость измеренной в условиях двигателя турбулентной скорости сгорания от таких свойств смеси, как температура и ламинарная скорость горения, была истолкована как подтверждение основного вывода из ламинарной концепции турбулентного горения — независимости скорости турбулентного горения от ламинарной скорости при достаточно высокой интенсивности турбулентности (см. § 19, стр. 275).

Приведенные в табл. 23 результаты, полученные в тех же условиях, в которых проводились измерения турбулентности на режиме холодной прокрутки двигателя в [14а], показывают, что средняя скорость распро-

страшения турбулентного пламени при 900 об/мин $\bar{u}_{тв} = 13,5$ м/сек, чему, согласно данным [10] и формуле (18.3), соответствует $\bar{u}_r = 13,5/1,8 = 7$ м/сек. Непосредственно же измеренные в тех же условиях пульсационные скорости не превышают 2—3 м/сек. Эти и другие аналогичные наблюдения расхождения между скоростями пульсаций и скоростями турбулентного горения до сих пор рассматривались, как основание для предположения о генерировании в самом пламени дополнительной турбулентности (см. § 18).

Основной итог приведенных наблюдений в цилиндре двигателя — это независимость турбулентной скорости горения от ламинарной скорости и температуры горения. Однако этот вывод оказывается в решительном противоречии с новыми и, по-видимому, объективными данными по скоростям турбулентного горения в условиях бомбы постоянного объема (см. § 19, стр. 293). Можно полагать, что подлинный источник наблюдавшейся независимости турбулентной скорости горения от физико-химических свойств смеси лежит не в природе турбулентного пламени, а в специфических условиях горения в плоской камере двигателя.

§ 19. ТЕОРИЯ ТУРБУЛЕНТНОГО ГОРЕНИЯ

Развитие ламинарной модели турбулентного пламени

В пионерской работе Дамкёлера, вместе с первой попыткой измерения турбулентной скорости горения, были сформулированы и определенные представления о механизме воздействия турбулентности на пламя, согласно которым возможны два способа турбулентного ускорения горения в зависимости от соотношения между основным масштабом турбулентности в потоке и шириной зоны ламинарного пламени *

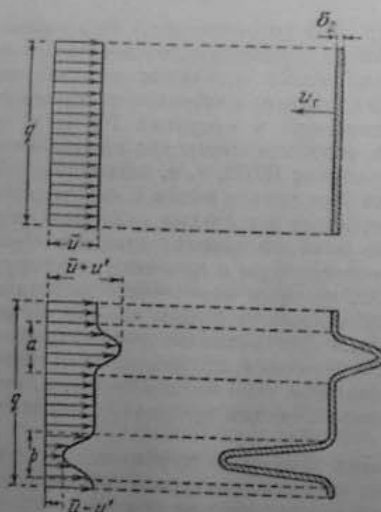


Рис. 207. Схема воздействия крупномасштабной турбулентности на пламя (по Дамкёлеру [29]).

Крупномасштабная турбулентность $l > \delta_{пл}$ искривляет плоскую поверхность пламени по схеме рис. 207, так что «...на участке a произойдет выпячивание поверхности пламени в направлении потока подобно тому, как конус ламинарного бунзеновского пламени становится тем заостренней, чем больше скорость потока ($u + u'$) превосходит нормальную скорость пламени ($u_r = u$). Наоборот, на участке b , где газ входит в поверхность пламени со скоростью, меньшей u_r , фронт пламени смещается навстречу потоку как при обратном проскоке пламени в бунзеновской горелке» [29, стр. 621]. Крупномасштабная турбулентность, согласно этой схеме, приводит к возрастанию эффективной поверхности пламени при сохранении на каждом

ее элементе ламинарной скорости горения так, что турбулентная скорость горения в этом случае может быть определена по относительному увеличению поверхности горения:

$$u_t = u_r \cdot S_t / S_0 \quad (19.1)$$

где S_0 и S_t — первоначальная плоская и искривленная турбулентностью поверхности пламени. Сам Дамкёлер считает расчет этого увеличения «в случае полного раздробления поверхности горения едва ли возможным».

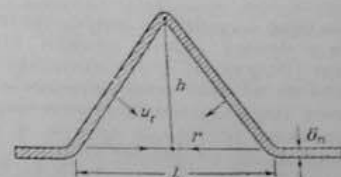


Рис. 208. Схема элементарного конуса пламени, образованного турбулентной пульсацией.

Но в случае «легкого искривления» поверхность горения можно представить, как «ряд примыкающих друг к другу ламинарных бунзеновских конусов с различно направленными вершинами... аналогично пламени Мекеровской горелки, состоящего, однако, из одинаково направленных конусов... Подобно тому, как боковая поверхность бунзеновского конуса, в первом приближении, пропорциональна средней скорости потока в трубе, для искривленной поверхности также можно приять, что поверхность отдельных положительных и отрицательных элементарных конусов пропорциональна пульсационной скорости» [29, стр. 622]:

$$u_t \sim u'. \quad (19.2)$$

Щелкин [22], развивая модель Дамкёлера, принимает высоту элементарного конуса искривленной поверхности турбулентного пламени равной расстоянию, на которое «...элемент фронта пламени будет выноситься пульсацией из общего фронта пламени... в течение времени, которое необходимо нормальному пламени для прохождения пути h , т. е.

$$l_c = l/2u_r \quad (19.3)$$

так что высота конуса

$$h = u'^2/2u_r \quad (19.4)$$

(см. рис. 208).

Увеличение поверхности горения и соответствующее увеличение скорости горения определяется отношением боковой поверхности конуса к площади его основания:

$$u_t/u_r = \sqrt{1 + (h/r)^2}. \quad (19.5)$$

Принимая радиус основания конуса $r = l/2$ и подставляя h из (19.4), получают:

$$u_t/u_r = \sqrt{1 + (u'/u_r)^2}, \quad (19.6)$$

или

$$u_t = \sqrt{u_r^2 + (u')^2}, \quad (19.7)$$

которое для сильной турбулентности, когда $u' \gg u_r$, дает

$$u_t \approx u', \quad (19.8)$$

т. е. что в этих условиях турбулентная скорость горения определяется только величиной пульсационной скорости.

* Дамкёлер под зоной пламени подразумевает зону спечения.

В приведенном расчете искривленной поверхности пламени предполагалось, что действие турбулентных пульсаций на фронт пламени длится в течение всего времени выгорания основания турбулентного моля в ламинарном пламени. Как очевидно, фигурирующий в уравнении (19.4) масштаб следует понимать в Эйлеровом представлении

$$l_2 = \int_0^x R_x dx, \quad (19.9)$$

т. е. как «... размер вихря, занимающего часть пространства, в котором в данный момент времени существует определенное поле линии тока» [59, стр. 425]. Но длительность воздействия турбулентных пульсаций на плоский фронт пламени в данной точке пространства определяется тем временем, в течение которого в данной точке коэффициент корреляции отличен от нуля, т. е. характеристическим временем в Лагранжевом представлении:

$$T_0 = \int_0^\infty R_t dt, \quad (19.10)$$

Соответствующий масштаб турбулентности:

$$l_1 = u' \int_0^\infty R_t dt = u' \cdot T_0. \quad (19.11)$$

Путь, пройденный частицей под действием турбулентных пульсаций — путь турбулентной диффузии, составляет:

$$(\bar{X}^2)^{1/2} = u' t, \quad (19.12)$$

для времен, превышающих ϵT_0

$$(\bar{X}^2)^{1/2} = (2 l_1 u' t)^{1/2}. \quad (19.13)$$

В представлениях ламинарной модели турбулентного пламени высоту элементарного конуса следует рассматривать как путь диффузии за время сгорания. Соответственно высота конуса будет определяться либо по (19.12) при $t_r < T_0$, либо по (19.13) при $t_r > T_0$. Эти неравенства могут быть представлены как

$$t_r < T_0 \quad l_2 / 2u_r < l_1 / u' \quad u_r > u', \quad (19.14)$$

$$t_r > T_0 \quad l_2 / 2u_r > l_1 / u' \quad u_r < u', \quad (19.15)$$

используя эмпирическое соотношение: $l_1 = l_2 / 2$.

Это означает, что определение высоты конуса по (19.4) оправдано только для очень слабой турбулентности. Но тем самым оказывается непоследовательным применять к получаемому из (19.4) соотношению для u_r (19.7) случай очень сильных пульсаций. В аналогичной трактовке ламинарной модели Карловича и др. [40] выражение для пути диффузии по (19.12) используется при условии (19.14), что естественно приводит к выводу: $u_r \approx u'$ для очень слабой интенсивности турбулентности, прямо противоположно выводу (19.8) (см. стр. 277).

В применении к раздробленной турбулентной зоне горения ламинарная концепция означает, что сгорание каждого моля идет с его поверх-

ности, с неизменной скоростью горения u_r , как на схеме рис. 209. При этом предполагается:

а) «... элементарный объем с поверхностью порядка l^2 , входя в фронт горения, дробится пульсациями на части».

б) Движение объема в течение времени его горения происходит с пульсационной скоростью так, что пройденный им за время горения путь

$$L = t_r u' = (l_2 / u_r) u'. \quad (19.16)$$

в) Время сгорания объема l^2 значительно превышает время существования моля так, что за время t_r и на пути L успевает произойти $L/l = u'/u_r$ рассечений элементарного объема, с образованием при каждом сечении новой поверхности пламени порядка l^2 [22, стр. 525].

Действие крупномасштабной турбулентности на пламя и в этом случае полностью сводится к увеличению поверхности и скорости горения (в u'/u_r раз, т. е. $u_r/u_r = u'/u_r$, откуда снова: $u_r \approx u'$). Это также означает, что $t_r = l_2/u'$, т. е. что «... время горения пропорционально времени смещения» и не зависит от каких-либо физико-химических свойств смеси.

Схема горения в раздробленной зоне, так же как на искривленной поверхности, содержит внутренние противоречия:

а) Принимая, что дробящийся моль движется с пульсационной скоростью в течение всего времени горения, тем самым предполагается, что $t_r \ll T_0$. В то же время, согласно п. в), $t_r \gg T_0$.

б) Как замечает Карлович, «... неправдоподобный результат, получающийся Шелкиным, есть следствие предположения, что каждое пульсирование пересечение пламенем малого объема l^2 должно привести к образованию новой поверхности пламени порядка l^2 » [38, стр. 320]. Заметим, что здесь проявляется основное противоречие ламинарной модели — необходимость практически мгновенного охвата пламенем каждого образующегося при дроблении объема, при небольшой скорости ламинарного горения.

В работах Дамкёлера и Шелкина ламинарная схема развивалась на основе представлений о турбулентности, как движении дискретных объемов, размер которых определяется длиной пути перемещения (что прямо отмечается в работе [29]). Дальнейшее развитие той же модели связано с попытками использования представлений о турбулентной диффузии.

По Карловичу [40], турбулентная скорость горения определяется, как средняя скорость на пути диффузионного перемещения моля за время его сгорания в ламинарном же пламени:

$$u_t = (\bar{X}^2)^{1/2} / t_r = (\bar{X}^2)^{1/2} (l_2 / u_r). \quad (19.17)$$

Для слабой турбулентности (условие (19.14)), $(\bar{X}^2)^{1/2} = u' \cdot t_r$ и $u_t \approx u'$, что непосредственно следует из определения скорости турбулентной диффузии для времени, меньшего характеристического.

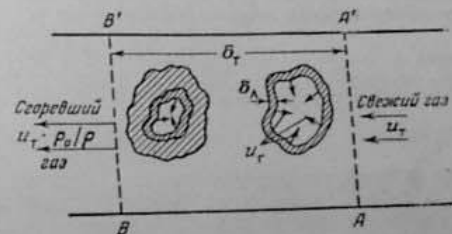


Рис. 209. Схема «поверхностного» сгорания в ламинарной модели турбулентного пламени.

Однако предполагаемый в ламинарной модели эффект мелкомасштабной турбулентности не может быть значительным уже потому, что турбулентность с масштабами, меньшими ширины зоны ламинарного пламени ($< 0,4$ мм), осуществляет главным образом рассеяние турбулентной энергии и играет малую роль в турбулентной диффузии (см. [59, стр. 430]). О малой роли турбулентной диффузии, по сравнению с молекулярной, в пламени говорят и опыты Устенберга [61] — путь диффузии для He , измеренный в пламенных газах при 1950°K , оказался в пределах $6-22$ см, а рассчитанный для молекулярной диффузии до 14 см. Преимущественная роль молекулярной диффузии обусловлена тем, что она растет как $D \sim T^{3/2}$ и тем, что для очень малых времен путь турбулентной диффузии $(\bar{y}^2)^{1/2} = v't$, а молекулярной диффузии $(\bar{y}^2)^{1/2} = (2Dt)^{1/2}$. Например, при $t = 10^{-4}$ сек — $(\bar{y}^2)^{1/2} = 10^{-4} v'$, а $(\bar{y}^2)^{1/2} = 1,4 \cdot 10^{-2} (D)^{1/2}$.

Ламинарная модель и опыт

Как отмечалось, подавляющая часть измерений скорости горения относится к стабилизированным пламенам. Невозможность использования этих измерений для получения объективных зависимостей u_r от физико-химических и гидродинамических факторов, помимо приведенных в § 17 соотношений, следует из противоречивости получаемых таким путем соотношений. В качестве одного из многочисленных примеров этого рода приведем некоторые соотношения для u_r из работы Воля и Шора [65], полученные по измерениям поверхности максимального сгорания (см. § 17):

а) максимальное значение u_r соответствует стехиометрической смеси для метана и богатой ($\alpha \leq 0,7$) для бутана, хотя для обоих горючих максимальное значение u_r соответствует смеси с $\alpha = 0,9$;

б) при увеличении относительной интенсивности турбулентности $(u'/\bar{u})$ — для метана u_r растет приблизительно линейно для всех составов, для бутана только при $\alpha \leq 0,7$; при $\alpha = 1,25$ величина u_r остается неизменной до $(u'/\bar{u}) = 5\%$ и начинает возрастать при дальнейшем усилении турбулентности. Как отмечают авторы, «...это не было предсказано теорией и полностью противоречит уравнению Щелкина» (имея в виду (19.8));

в) u_r оказывается «нечувствительной» к изменению масштаба турбулентности, что «...противоречит теоретическому уравнению Скарлока» (см. (19.28)).

С выводом (19.8) совпадает результат измерений в свободных пламенах в цилиндре двигателя. Однако в этих условиях не может быть обеспечена достаточная точность измерений, особенно величины $\varepsilon = \rho_0/\rho$, а с другой стороны, и вывод (19.8) получен при нарушении основного соотношения теории турбулентности.

Из двух возможных структур турбулентного пламени — искривленной поверхности и раздробленной зоны горения, первая представляется для большинства исследователей наиболее очевидной. Для них «...вопрос состоит не в том, существуют ли турбулентные пламена в виде искривленной ламинарной волны горения, но скорей в том, в каких пределах оправдывается теория искривленной волны горения» [39]. В качестве условия перехода от искривленного ламинарного пламени к так называемой сплошной зоне горения Ковачич [42] предложил переход через значение, равное единице, отношению типичных градиентов скорости в набегающем потоке и в ламинарном пламени:

$$\Gamma = \frac{u'}{l} \cdot \frac{\delta_d}{u_r} \quad (19.31)$$

Искривленная поверхность существует при $\Gamma < 1$, раздробленная, «сплошная» при $\Gamma > 1$. Однако в определении этого критерия необходимо учитывать, что градиент скорости в зоне ламинарного пламени соответствует средней скорости течения газа в пламени: $u \approx u_r(1 + \rho_0/\rho_1)/2$, так что предложенный критерий следует писать как:

$$\Gamma = \frac{u'}{l} \cdot \frac{2\delta_d}{u_r(1 + \rho_0/\rho_1)} \quad (19.32)^*$$

Подставив в (19.32) значения u' , l , δ_d и u_r из статьи [67]: $u' = 0,05 \times 1830$ см/сек; $l = 0,2$ см; $u_r = 39$ см/сек; $\delta_d = 0,01$ см, получаем $\Gamma \approx 0,1$, и принятое малое значение l , соответственно, увеличенное значение grad для u' . В соответствии с критерием (19.32) искривленная поверхность пламени должна была бы сохраняться при интенсивности турбулентности, в 10 раз превышающей приведенную, что заведомо не соответствует данным наблюдений.

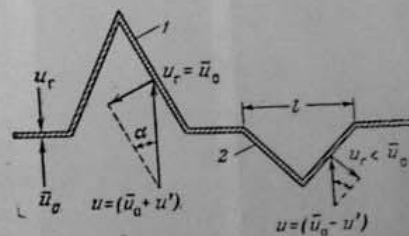


Рис. 210. Изменения скоростей горения на искривленном плоском фронте пламени.

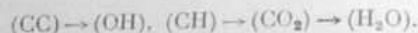
Образование искривленной поверхности пламени представляют как естественный результат установления равновесия, на основе принципа Гун — Михельсона, при увеличении и уменьшении скорости потока под действием крупномасштабных пульсаций. Но как видно из рис. 210, при неизменной скорости горения $u_r = u_0$ условие равновесия выполняется только при положительных пульсациях скорости, когда $\sin \alpha = u_r/(u_0 + u') < 1$, и не выполняется, когда $u_r/(u_0 - u') > 1$. При уменьшении скорости потока под действием отрицательных пульсаций искривление поверхности горения навстречу потоку возможно только при уменьшенной скорости горения**. Сам Дамкёлер предполагал, что в этом случае «...фронт пламени смещается навстречу потоку, как при обратном проскоке пламени в бузеновской горелке [29, стр. 581]. Но, как показывают приведенные на рис. 211 фотографии из работы Зарембо [6], в момент проскока пламени, когда скорость потока сравнивается со скоростью горения 16 см/сек, отрицательные в устье горелки сохраняются прямой конус пламени. Отрицательные пульсации скорости могут привести только к разрыву поверхности пламени, а не к ее искривлению навстречу потоку. Неприменимость модели искривленной поверхности ламинарного пламени к каким-либо практическим проблемам турбулентного горения отмечает Саммерфилд [57, стр. 486].

В какой же мере оправдывается поверхностный, ламинарный механизм горения в применении к раздробленной зоне турбулентного пламени? Если бы горение в турбулентном пламени происходило бы через развитие поверхности ламинарного пламени, то в каждом сечении зоны

* Воля вводит другую поправку, соответствующую замене u_r скоростью течения продуктов сгорания относительно свежего газа: $\Gamma = \frac{u'}{l} \cdot \frac{\delta_d}{u_r(\rho_0/\rho_1 - 1)}$ [67].

** Напомним, что вытягивание ламинарного фронта пламени навстречу потоку само по себе должно вызывать уменьшение скорости горения по причинам, приведенным в § 11 (стр. 167).

воспроизводилась бы свойственная ламинарным пламенам последовательность реакционных стадий и соответствующая последовательность излучения:



С продвижением от переднего края зоны к ее концу (от AA' к BB' на рис. 209) общая поверхность горения переходит через максимум, соответствующий и максимуму интенсивности излучения полос (CC) , (OH) , (CH) . Излучение же пламенных газов (H_2O) должно усиливаться вместе с повышением температуры, как в ламинарном пламени (рис. 212). Поэтому расстояние между границами максимума излучения одной из полос, характерных для зоны реакции, например (CH) , и излучения пламенных газов — инфракрасного излучения (H_2O), должно возрасти с общей шириной зоны реакции, в том числе и при ламинарном механизме горения*. Но в этом случае в турбулентном пламени не только должна сохраняться последовательность излучения, как в зоне реакции ламинарного пламени, но и воспроизводиться соответствующие интервалы между ними, так что расстояние между границами появления полос (CC) и (CH) , (OH) не должно было бы превышать

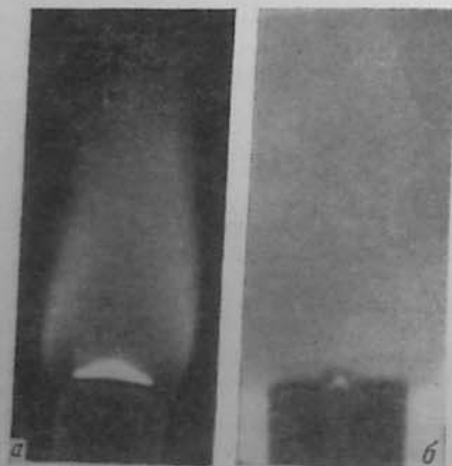


Рис. 211. Фотографии пламени в момент «обратного прыжка»:

а — прямая фотография; б — теневая фотография (по Зарембо [6]).

нормальную ширину зоны реакции ламинарного пламени — 0,2 мм при атмосферном давлении. В действительности же, как видно из приведенных на рис. 213 результатов Воля [66], в турбулентном пламени пропано-воздушной смеси не воспроизводятся ни указанная последовательность излучений, ни интервалы между границами излучения (CH) и (CC) , которые во много раз превышают ширину зоны реакции ламинарного пламени, при этом возрастая с интенсивностью турбулентности. В соответствии с этими результатами находятся и наблюдения Басевича [1], согласно которым в турбулентном пламени отношение интенсивностей излучения полос CC (5165 Å) и CH (4315 Å) сохраняется постоянным на всем протяжении зоны горения около 0,2 для $\alpha = 1$ и более 0,5 для $\alpha = 0,8$.

На основании оптических свойств турбулентного пламени Саммерфилд и др. [58] и Воля [66] выдвинули взамен поверхностной модели схему «...расширенной гомогенной зоны реакции...», т. е. подобной структуре ламинарного пламени, но с зоной, расширенной в соответствии с увеличенными ... коэффициентами переноса» [66, стр. 388]. В условиях очень высокой интенсивности турбулентности и предельной гомогениза-

* С этой точки зрения является неудачным использование в качестве одного из аргументов, опровергающих ламинарную модель, увеличение интервала между максимумами излучения CH и H_2O , как и вообще расширение зоны реакции [58, стр. 386].

ции турбулентное пламя уподобляют так называемому гомогенному реактору [23, 24], в котором предполагается одновременное развитие реакции [во всем объеме при полностью выравненном составе и температуре [39]. Однако обе эти трактовки турбулентного пламени не могут быть приняты по следующим соображениям.

От гомогенного реактора турбулентное пламя отличается наличием определенного распределения (градиента) средних температур и концентраций между границами свежего и сгоревшего газа, что является самым условием распространения зоны реакции.

От ламинарного пламени турбулентная зона горения отличается статистическим распределением в каждом сечении степени выгорания, состава и температуры газа. Регистрируемая шпирен-методом дискретная структура турбулентного пламени относится, собственно, к зонам подогрева, а не реакции.

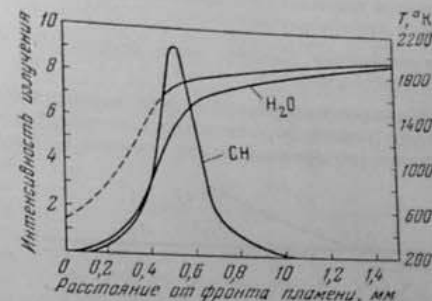


Рис. 212. Распределение интенсивностей излучения полос 4315 Å (CH) и 2,505 м (H_2O) в ламинарном пламени смеси бутана с воздухом; $\alpha = 1,16$; 1 атм (по Волю [68]).

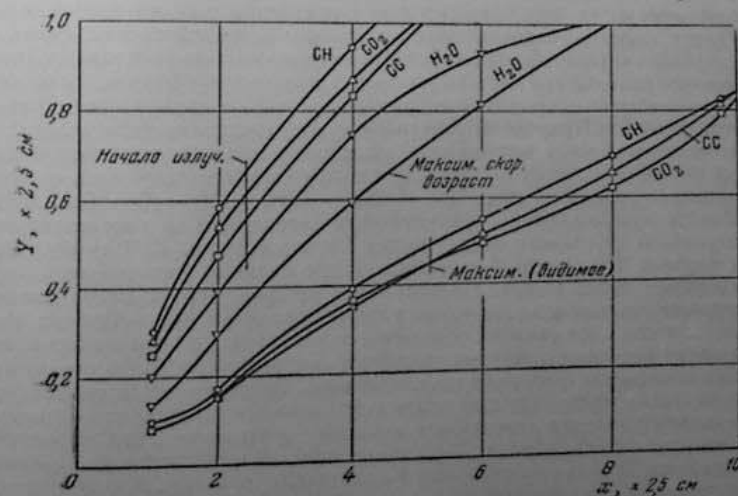


Рис. 213. Расположение границы начала излучения и максимальной его интенсивности:

x — расстояние от стабилизатора; y — от центральной плоскости наперы, перпендикулярной потоку. Интенсивность турбулентности — 9% (по Волю [68]).

Но имеется прямое доказательство дискретности и турбулентной зоны реакции. Это следует из наличия резких колебаний ионизационного тока, как в стабилизированных пламенах [2, 36], так и в свободных пламенах.

например в пламенах в цилиндре двигателя (§ 16) или же при турбулентном сгорании в сферической бомбе (рис. 214). Как видно из рисунка, турбулентное пламя отличается от ламинарного в смеси того же состава большой длительностью сгорания и увеличенной протяженностью зоны горения, в данном случае:

в ламинарном пламени — время реакции $< 0,2$ мсек.; ширина зоны $< 0,3$ мм
в турбулентном » » » » 2,5 » » » 15 »

В процессе колебаний ионизационного тока его величина редко спадает до нуля (точней, до равновесного значения), а максимальные его амплитуды во много раз превышают его значение в ламинарном пламени. Такое протекание ионизационного тока трудно представить, исходя из представления о турбулентной зоне горения, как совокупности ламинарных пламен. Ламинарные зоны реакции и следующие за ними зоны пламенных газов должны перемежаться зонами свежего газа, в которых ионизационный ток спадает до нуля (что отмечалось в работе [58]).

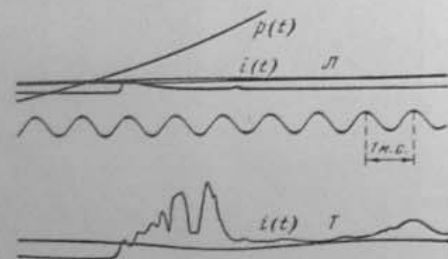


Рис. 214. Кривые ионизационного тока в ламинарном Л и турбулентном Т пламенах.

ного пламени могут быть поняты только в предположении, что в зоне горения имеет место последовательное воспламенение порций свежей смеси в результате их перемешивания с ионизированными пламенными газами. Возникновение пламени при высоком уровне предварительной ионизации может дать значительное превышение тока по сравнению со стационарным ламинарным пламенем. Природе высокотемпературного воспламенения углеводородов соответствует и приведенная выше последовательность излучения в турбулентном пламени — переходу спектра голубого пламени в спектр нормального горячего пламени: $(\text{CHO}) \rightarrow (\text{CH})$, $(\text{OH}) \rightarrow (\text{CC})$ (см. § 6).

Модели пульсирующего турбулентного воспламенения соответствуют и результаты детального исследования Грумером и др. [34] турбулентного пламени бунзеновской горелки методом прямого фотографирования с выдержкой около 1 мсек. По описаниям авторов, турбулентное пламя представляется в виде «... отдельных язычков пламени (discontinuous flamelets)... и что... нет никаких оснований предполагать в нем пульсирующую волну сгорания... или же сплошную (непрерывную) зону реакции».

При высокотемпературном воспламенении, возникающем в результате турбулентного перемешивания пламенного и свежего газов, естественно, элиминируется стадия зарождения активных центров так, что эффективная энергия активации для брутто-реакций в турбулентном пламени должна быть близка к ее значению в ламинарном пламени. К сожалению, в настоящее время отсутствуют какие-либо кинетические характеристики турбулентных пламен в потоке.

Заметим в заключение, что источником всех противоречий между фактическими свойствами турбулентного пламени и ламинарной его моделью является невозможность сочетать непрерывный процесс турбулентного смешения (диффузии) с горением в стационарных ламинарных фронтах пламени. Наоборот, этот основной для турбулентного движения процесс естественно приводит к периодическому возникновению пламен при воспламенении.

Турбулентность, создаваемая пламенем

Предположение, что само горение создает дополнительную турбулентность, в свою очередь увеличивающую скорость горения, возникло из измеренные в открытом пламени горелки и вычисленные на основе ламинарной модели [40]. В опыте, результаты которого приведены на рис. 215, относительная интенсивность турбулентности была около 1% при $\text{Re} = 50\,000$ и $\bar{u} = 25$ м/сек, и радиальная составляющая турбулентных пульсаций $v' = 28$ см/сек была почти одинаковой по всему сечению горелки. Для пламен природного газа ($u_r = 40$ см/сек) и ацетилена ($u_r = 175$ см/сек) условия опыта соответствовали слабой турбулентности $v' < u_r$, и формуле (19.19). Однако результаты измерений оказались в решительном несоответствии с этой формулой в двух отношениях:

1) При $v' = \text{const}$ и $u_r = \text{const}$ должно было бы оставаться постоянным и отношение u_r/u_r . В действительности оно непрерывно растет с удалением от стенок горелки, т. е. вдоль поверхности пламени (см. рис. 193).

2) вычисленные по (19.19), исходя из измеренных значений v' и u_r величины u_r оказались значительно меньшими по сравнению с измеренными. Это означает, что для получения из (19.19) измеренных значений u_r необходима и значительно большая интенсивность турбулентности v' . Разность между необходимой и измеренной в отсутствие пламени интенсивностью турбулентности, по мнению авторов, и есть та дополнительная турбулентность, которая создается самим пламенем, и которая должна быстро возрастать с удалением от стенки горелки, так что по оси пламени она во много раз превышает исходную турбулентность исходного потока.

В возникновении гипотезы «пламенной турбулентности» определенную роль сыграло то, в значительной мере, случайное обстоятельство, что измеренная в опытах Карловича с сотрудниками величина u_r оказалась сильно завышенной. Так, измерения Райта (см. обзор [38], стр. 332), проведенные в прямоугольной горелке шириной 12 см по усредненной поверхности плоского пламени, дали в пределах $u' = 100-500$ см/сек для ацетиленовых пламен результаты, удовлетворяющие уравнению:

$$u_r/u_r = 1,1(u'/u_r) + 1, \quad (19.33)$$

практически совпадающему с уравнением (19.19) (но при турбулентности, которая уже не может быть отнесена к «слабой»).

Измерения Воли и Шора [65] в круглой горелке дали для пламен метана зависимость, также близкую к (19.33).

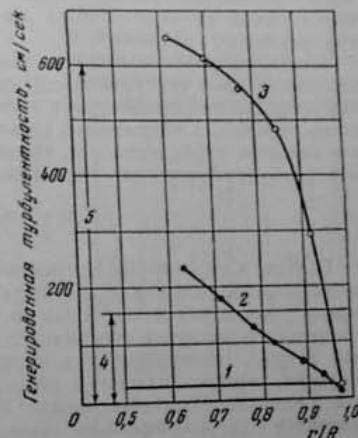


Рис. 215. Интенсивность турбулентности: 1 — холодного потока; 2 — пламени метана; 3 — пламени ацетилена (вычислено по измеренной скорости горения); 4 — 5 — турбулентность, созданная в пламенах (по Карловичу с сотр. [40]).

Эти результаты уже не вызывают необходимости в предположении о дополнительной турбулентности, рождающейся в пламени. Заметим, что возможным источником преувеличенных результатов измерения u_t в опытах Карловича и др. является влияние кислородного пилотного пламени, которое в опытах Райта элиминировано большой протяженностью плоского пламени, а в опытах Воля очень малым расходом кислородной смеси (менее 5%).

Но независимо от возможных частных погрешностей этих измерений u_t само общее обоснование гипотезы о рождении в пламени дополнительной турбулентности сводится только к несоответствию скорости турбулентного горения, измеренной заведомо необоснованным методом, и скорости, вычисленной на основе столь же необоснованной ламинарной модели турбулентного пламени*.

Столь же неубедительны и попытки обосновать механизм рождения дополнительной турбулентности, как результат возрастания пульсационной скорости при прохождении через искривленную ламинарную поверхность горения, в соответствии с расширением продуктов сгорания. В случае сильной турбулентности, когда $u_t/u_t \approx 0$, интенсивность дополнительной турбулентности, по Карловичу и др. [40], составляет:

$$u' \approx \frac{1}{\sqrt{3}} u_t (\rho_0 / \rho_1 - 1). \quad (19.34)$$

В схеме Скарлока [54], приведенной на рис. 216, а, увеличение скорости течения газа после прохождения через искривленную поверхность горения оказывается тем большим, чем ближе направление линии тока к нормали к элементу поверхности. В итоге «...первоначально равномерный поток... превращается в неравномерный с большими градиентами скорости, представляющими потенциальный источник турбулентности: при достаточно больших числах Рейнольдса все уменьшение энергии, связанное с перемешиванием газов, выходящих из зоны сгорания, проявляется в виде турбулентности, создаваемой самим пламенем и способствующим дополнительному искривлению поверхности пламени» [54, стр. 652]. Дополнительная интенсивность турбулентности, согласно этой схеме, определяется соотношением:

$$u' = [u_t^2 \varepsilon (\varepsilon - 1)^{1/2}], \quad (19.35)$$

где $\varepsilon = \rho_0 / \rho_1$.

В обеих схемах источником рождения дополнительных турбулентных пульсаций является само наличие искривленной поверхности пламени, по различным путям — в первой схеме непосредственно в результате случайных изменений положений элементов пламенной поверхности и соответствующих флуктуаций направленной нормальной составляющих скорости потока сгоревшего газа; во второй схеме — через образование определенного профиля скоростей в потоке сгоревшего газа. Различие предполагаемых механизмов отражается и в различии соотношений (19.34 и 19.35). Но уже из самой нереальности принятой модели турбулентного пламени следует необоснованность обеих механизмов рождения пламенной турбулентности.

Скарлок дает также механизм возникновения дополнительной турбулентности и в пламенах, стабилизированных в камере, в результате образования градиентов скоростей между потоками продуктов сгорания и свежего газа (см. рис. 216, б). Слабым местом этой схемы, помимо пре-

* Однако, забывая о подлинном происхождении этой гипотезы, ее часто используют уже для «объяснения» таких же расхождений значений u_t , измеренных и вычисленных аналогичными методами.

небрежения ускорением потока свежего газа в месте его сужения, в зоне 3, является сама возможность возникновения касательного напряжения $\mu \cdot du/dy$, в зоне горения, разделяющей два потока.

Как следует из краткого обзора, гипотеза о рождении в турбулентных пламенах дополнительной турбулентности не оправдывается ни измерениями скорости турбулентного горения, вследствие их принципиальной необоснованности, ни вычислениями скорости горения, вследствие необоснованности исходной ламинарной модели, ни, наконец, общими соображениями о возможных механизмах возникновения такой турбулентности в сгоревшем газе или на границе его раздела с потоком свежего газа.

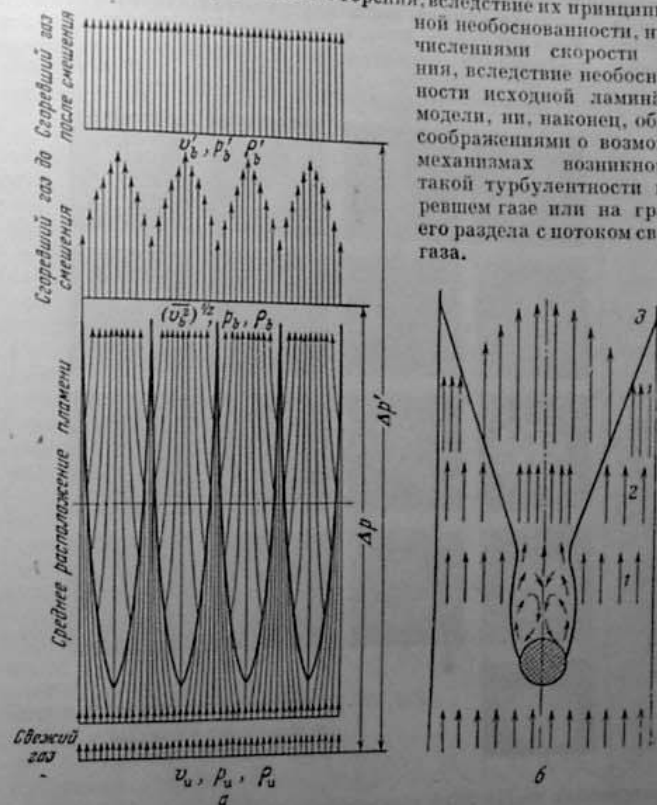


Рис. 216. Поля скоростей: а — вблизи искривленной поверхности турбулентного пламени; б — у пламени, стабилизированного в камере (по Скарлоку [54]).

Не дали положительного результата и попытки обнаружить непосредственным измерением усиление турбулентности в потоке продуктов сгорания по сравнению с ее интенсивностью в холодном потоке свежей смеси.

Устенберг [61], определяя скорость диффузионного перемешивания струи гелия в пламенных газах стабилизированного горения, выделяя из полного пути диффузии его часть, обязанную собственной турбулентной диффузии:

$$(\bar{y}^2)^{1/2} = \bar{v} t = \bar{v} x / \bar{u}. \quad (19.36)$$

Этот расчет отнесен к временам, меньшим характеристических:

$$t < T_0 = \int_0^{\infty} R_0 dt,$$

что оправдано постоянством $(y^2)^{1/2}/x = v'/u$ в пределах исследованных значений x — расстояний от места выпуска струи гелия.



Рис. 217. Пламена ячеистой структуры в трубе (по Маршгейну с сотр. [45]).

Вычисленная по (19.36) интенсивность турбулентности в потоке сгоревшего газа либо не отличается от интенсивности в потоке холодного газа, проходящего через тот же стабилизатор, либо превышает ее не больше чем вдвое. Но и это может быть отнесено за счет уменьшенного затухания турбулентности с удалением от стабилизатора в соответствии с сокращением времени в более быстром горячем потоке, учитывая также, что скорость возрастает с температурой сильнее, чем вязкость — $\mu \sim T^n$.

Аналогичный результат был получен в опытах Ричмонда и др. [53], проведенных в условиях, тождественных опытам Карловича [40]. Интенсивность турбулентности в пламени определялась из соотношения (19.36), но с определением пути диффузии по среднеквадратичному отклонению фронта пламени от среднего положения при помощи либо ионизационного зонда, либо фотометрического метода, а времени диффузии, как $t = h/a$, где h — высота над краем горелки. Вычисленные таким способом значения ν' в пламени при $Re = 50\,000$ и $100\,000$ совпали с их зна-

чениями в холодном потоке, что, как замечают авторы, «...не допускает возможности рождения в пламени заметной интенсивности турбулентности» (стр. 306).

Возможность самопроизвольного перехода ламинарного режима горения в турбулентное была рассмотрена Лавдау [9] методом малых возмущений. Для нарушения стационарного режима ламинарного горения необходимо, кроме уменьшения плотности и увеличения скорости течения газа, что по существу свойственно пламени, дополнительное условие — преодоление стабилизирующих сил вязкости, определяемое соотношением:

$$\begin{aligned} \text{для свежего газа } Re = au/\nu_0 > 1; \\ \text{для сгоревшего газа } Re = au_2\rho_0/\rho_1\nu_1 > 1, \end{aligned} \quad (19.37)$$

где a — характеристический размер, например диаметр трубки горелки или трубы, в которой распространяется пламя. Эти условия выполняются уже при $u_2 > 10$ см/сек и $a > 1$ см так, что практически для всех ламинарных пламен казалось бы неизбежным самопроизвольное возникновение турбулентного горения. Однако это не подтверждается существованием стационарных ламинарных пламен в самом широком диапазоне условий.

Автотурбулизация, возникающая в сферических ламинарных пламенах, на определенной стадии их распространения, связана, как показывает расчет, с достижением значений $Re > 10^4$, что заставляет искать ее причины не в наложении на пламя малых возмущений, а в специфических условиях развития горения в замкнутых сосудах (см. § 23).

К автотурбулизации иногда относят и образование пламен с необычной структурой — многограничных пламен в горелке [56] или с «ячеистой» структурой в трубах (рис. 217). Трактовка пламен с ячеистой структурой как проявления автотурбулизации [44], не соответствует ни устойчивости этой структуры, ни отсутствию заметного ускорения горения. В таких пламенах, по-видимому, сохраняется ламинарный режим горения, но с распадом поверхности пламени по схеме Зельдовича [7], приведенной на рис. 218. В пламенах смесей, далеких от стехиометрического состава, при любом искривлении их поверхности скорость горения на выпуклых и вогнутых элементах поверхности изменяется по-разному в зависимости от отношения коэффициента диффузии недостаточного компонента D к общей температуропроводности смеси. При $D : \lambda/c_p \rho < 1$ скорость горения возрастает на вогнутых частях поверхности, где отношение поверхности теплоотдачи к нагреваемому объему смеси больше, и уменьшается на выпуклых частях, где это отношение понижено (см. § 11, стр. 167). Это приводит к выравниванию поверхности, т. е. способствует устойчивости плоского фронта пламени. Наоборот, при $D : \lambda/c_p \rho > 1$ скорость горения возрастает на выпуклых частях, где подача диффузией недостаточного компонента создает местное

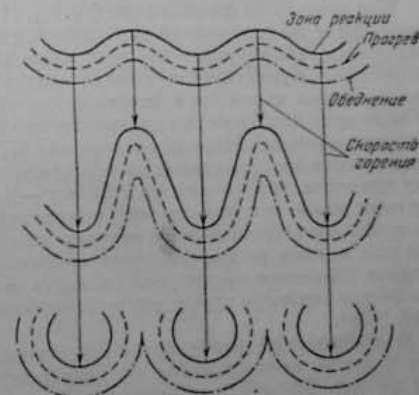


Рис. 218. Схема искривления поверхности пламени (по Зельдовичу [7]).

обогащение недостаточным компонентом, приближая смесь к стехиометрическому составу, и где соответственно локальная температура горения превышает температуру, соответствующую общему составу смеси. На вогнутом участке отдача тепла превышает диффузионную подачу недостающего компонента, и температура и скорость горения понижаются здесь ниже их среднего значения. Таким образом, возникает прогрессирующая неустойчивость фронта пламени и его распад. В согласии со схемой распад на отдельные сферические пламена наблюдается в бедных смесях водорода с воздухом [4] или водорода с бромом [8], а чистая структура в углеводородо-воздушных смесях — для высших углеводородов при большом избытке горючего, наоборот, для метана при избытке воздуха, т. е. всегда при более высоком коэффициенте диффузии для недостающего компонента (водорода, кислорода, метана) (см. [45, стр. 527]).

Практически тождественное со схемой Зельдовича объяснение причин распада поверхности ламинарных пламен дают и Мэнтон, Эльбе и Льюис [43, стр. 154].

Тот факт, что всякое нарушение ламинарного режима горения на плоской (или сферической) поверхности пламени обязательно приводит к распаду пламени, подтверждает невозможность существования стационарной искривленной поверхности ламинарного пламени.

Турбулентное горение в замкнутом объеме

Как следует из соотношений (19.19), (19.20), (19.28), последовательное применение представлений турбулентной диффузии к распространению по механизму ламинарного пламени приводит к обязательной зависимости скорости турбулентного горения от ламинарной скорости. Экспериментальная проверка такой зависимости могла бы представить поэтому наиболее прямой путь для проверки правильности самой ламинарной модели турбулентного пламени. Но, как следует из § 17, такая проверка до сих пор была практически неосуществима из-за отсутствия обоснованного метода измерения скорости турбулентного горения — в условиях стабилизированного пламени из-за неприменимости принципа Гау — Михельсона, в условиях же свободного пламени из-за неопределенности величины степени расширения для пламени со значительной протяженностью зоны реакции. Только в самое последнее время удалось снять это затруднение в новом методе измерения скорости турбулентного горения в условиях замкнутого объема [7a] [18a].

В сферической бомбе создается стационарный турбулентный режим при помощи вращающихся от электромоторов четырех крыльчаток (1 и 2 на рис. 219). Как показывают измерения, проведенные при помощи электротермоанемометра и аппаратуры, описанной в § 18 (за исключением той ее части, которая была предназначена специально для приведения в условиях переменных давлений и температур в цилиндре двигателя), в выделенной для наблюдения части заряда создается поле с одной-двумя изотропной турбулентностью, при полном отсутствии направленных, в том числе и вихревых, потоков. Здесь поэтому утрачивает смысл понятие об относительной интенсивности турбулентности, и можно говорить лишь об абсолютной ее интенсивности, возрастающей с числом оборотов крыльчаток и одинаковой, при данном напряжении на зажимах электромоторов, для газов с различным молекулярным весом (азот, гелий, водород). Это само по себе является подтверждением того, что здесь движение заряда целиком сводится к турбулентным пульсациям скорости.

После зажигания турбулизированного газа искрой в центре бомбы создается сферический очаг турбулентного пламени, распространение ко-

торого регистрируется шпирен-кинематографическим методом через окна (6 на рис. 219). Ограничивая наблюдение охватом пламенем менее 30% объема заряда (до радиуса пламени 45 мм при радиусе бомбы 70 мм), когда сгорает менее 15% массы заряда, можно считать, что эта часть

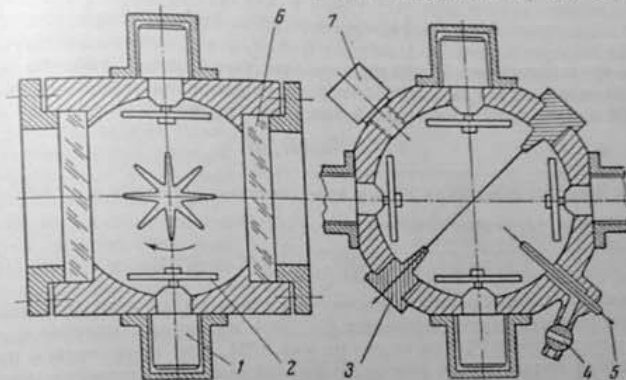


Рис. 219. Бомба для исследования турбулентного сгорания: 1 — электромотор; 2 — крыльчатки; 3 — электроды зажигания; 4 — манометр; 5 — позиционный зонд; 6 — окна; 7 — датчик давления.

процесса сгорания протекает при постоянном давлении, и не учитывать сжатия несгоревшего заряда. В этих условиях скорость турбулентного горения

$$u_T = u_{T0} / \varepsilon_T; \quad (19.38)$$

где $u_{T0} = dR_T/dt$ — непосредственно измеряемая скорость пламени по приращению R_T — приведенного радиуса круга с площадью, равной шпирен-фотографии пламени. Определение же эффективной степени расширения в турбулентном пламени $\varepsilon_T = \rho_0/\bar{\rho}$ и соответственно средней плотности газа $\bar{\rho}$, заключенного в сферической пламенной оболочке радиуса R_T , осуществляется сопоставлением повышения давления в турбулентном и ламинарном пламени из параллельных опытов в условиях той же бомбы. В соответствии с конечной протяженностью зоны реакции и турбулентном пламени и практически бесконечно тонкой зоной реакции ламинарного пламени одинаковому радиусу пламени соответствует значительно меньшее повышение давления в турбулентном пламени, а данному повышению давления — значительно меньший радиус ламинарного пламени, как это видно на рис. 220.

Представим турбулентное пламя состоящим из ядра продуктов сгорания, окруженного слоем свежего газа. Тогда радиус этого ядра должен

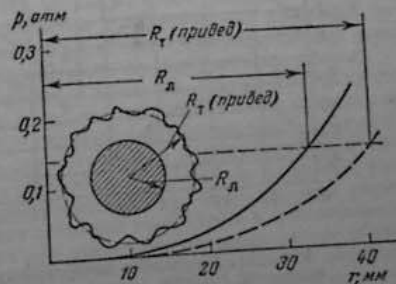


Рис. 220. Схема определения степени расширения в турбулентном пламени.

быть равен радиусу сферического ламинарного пламени R_L , дающим в условиях той же бомбы такое же повышение давления, как при турбулентном пламени радиуса R_T . Соответственно, общая масса заряда в турбулентном пламени:

$$M = \frac{4}{3} \pi [R_L^3 \cdot \rho_0 / \varepsilon + (R_T^3 - R_L^3) \rho_0], \quad (19.39)$$

где ε — теоретическая степень расширения, вычисляемая либо по адиабатической температуре пламени, либо из видимой скорости ламинарного пламени и известной ламинарной скорости горения:

$$\varepsilon = (dR_L / dt) / u_r. \quad (19.40)$$

Искомая средняя плотность газа в турбулентном пламени $\bar{\rho} = M / \frac{4}{3} \pi R_T^3$, а эффективная степень расширения:

$$\varepsilon_r = \rho_0 / \bar{\rho} = R_T^3 / [R_L^3 / \varepsilon + (R_T^3 - R_L^3)]. \quad (19.41)$$

Определенные таким образом турбулентные скорости горения, при постоянной интенсивности турбулентности ($u' = 4$ м/сек для пропана и около 5 м/сек для водорода)*, как видно из рис. 221, для пропановых пламен изменяются в соответствии с изменением ламинарной скорости горения, т. е. в согласии с ламинарным механизмом турбулентного горения. Однако это соответствие полностью исчезает, как только мы переходим к водородовоздушным пламенам, для которых изменение u_r не идет в том же направлении, как изменение температуры горения (что обязано изменению коэффициентов молекулярного переноса с составом смеси).

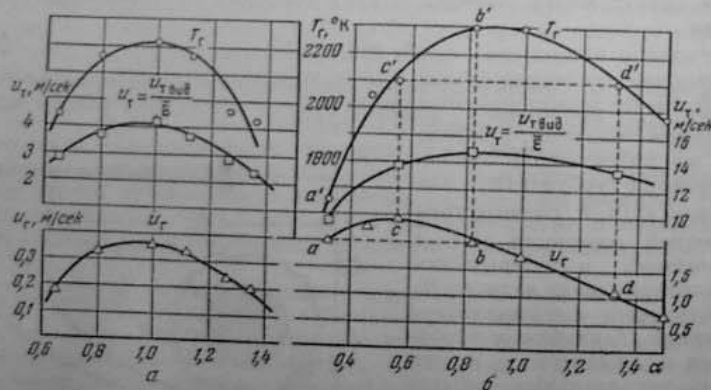


Рис. 221. Результаты измерений турбулентной и ламинарной скоростей горения воздушных смесей пропана (а) и водорода (б).

В этом случае в некотором диапазоне составов смеси u_r даже возрастает при снижении u_r . Для двух смесей а и б с одинаковым значением $u_r = 2$ м/сек, но с различной температурой горения u_r оказывается значительно большей при более высокой T_r . Но для двух смесей с и д с одинаковой температурой горения значения u_r также приблизительно

* Здесь и далее для краткости символом (u') обозначено измеренное среднеквадратичное значение пульсационной скорости.

равны, несмотря на то, что соответствующие значения u_r различаются более, чем в отношении 1:2.

Отсутствие какого-либо соответствия между изменением турбулентной и ламинарной скоростей горения, с одной стороны, и определенной связь изменения турбулентной скорости с температурой горения получили полное подтверждение и в сопоставлении турбулентных скоростей горения для ряда тройных смесей $\text{CH}_4 + n\text{O}_2 + m\text{X}$, где $\text{X} = \text{N}_2, \text{A}, \text{He}$, составленных с таким расчетом, чтобы для каждой серии опытов оставалась бы неизменной температура горения, но изменялась бы ламинарная скорость горения. Как вид

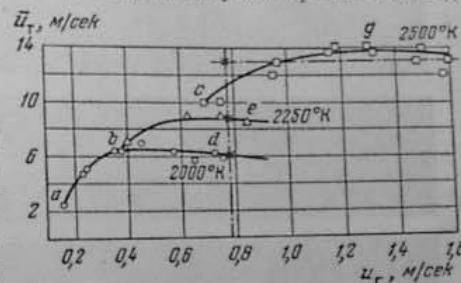


Рис. 222. Результаты измерений турбулентной и ламинарной скоростей горения для тройных смесей метана.

Но как видно из приведенных на рис. 223 соответствующих кинокадров, здесь турбулентное пламя уже не охватывает равномерно всего объема сферы и распространяется лишь в отдельных направлениях. Это отражает нерегулярность турбулентного воспламенения, характерную для пределов распространения турбулентного пламени и, естественно, приводит при сохранении примерно неизменной скорости в отдельных выбросах пламени к резко сниженной скорости увеличения среднего, «приведенного» радиуса пламени — dR_T/dt . Заметим, что в соответствии со статистической природой турбулентного пламени определение скорости его распространения имеет смысл только при усреднении этой величины по всему объему сферы.

С учетом этих особенностей горения у пределов распространения скорость турбулентного горения и в этих опытах оказывается независимой от скорости ламинарного горения и связанной с температурой горения. вывод, несовместимый с ламинарным механизмом турбулентного горения. Альтернативным по отношению к ламинарному горению является *последовательное самовоспламенение*. Это означает, что турбулентное перемешивание свежего газа с продуктами сгорания приводит и к возникновению воспламенения и к последующему его угасанию, создавая таким образом процесс *пульсирующего воспламенения*. Цикл воспламенения и затухания осуществляется на протяжении времени, в течение которого в данном элементарном объеме пульсационная скорость изменяется от нуля до некоторого максимального значения u' , т. е. за время, близкое к характеристическому, определяемому соотношением (19.10). Соответствующий объем газа, охваченный циклом, определяется Лагранжем путем диффузии, т. е. соотношением (19.11). На этом пути возникшее пламя задувается вследствие снижения его температуры в результате интенсивной перемешивания горящего газа со свежим; по мере же ослабления перемешивания и теплоотдачи за пределы данного объема в нем возобновляется экзотермическая реакция и воспламенение. Сама периодическая смена горения и затухания, специфичная для турбулентного пламени, возможна

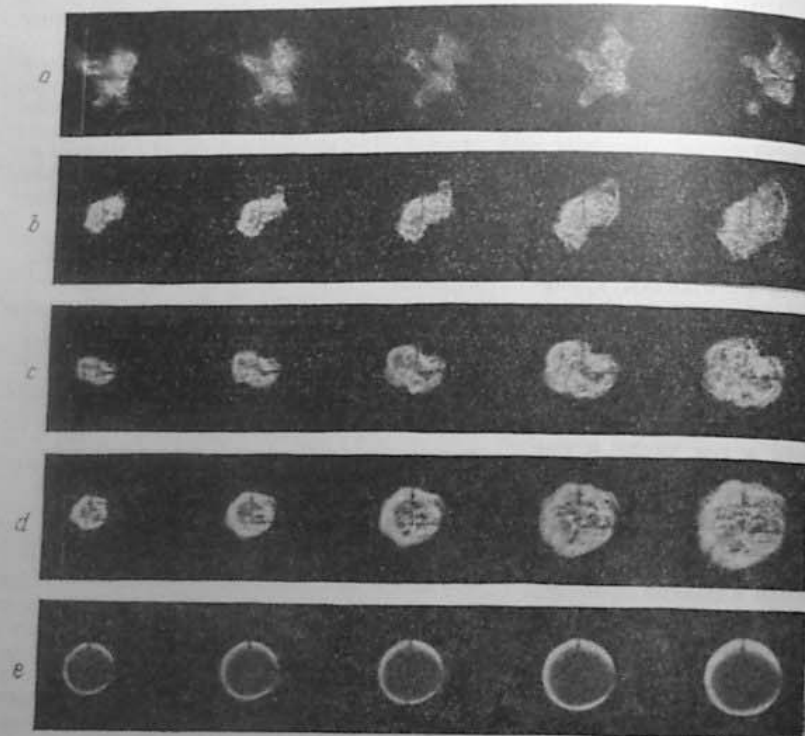


Рис. 223. Серия фоторегистраций:

а, б, в, г — турбулентные пламена (соответственно рис. 222); е — ламинарное пламя.

только как процесс пульсирующего объемного воспламенения, поскольку любое усиление теплопередачи от ламинарного фронта пламени в свежий газ может только ускорить горение (см. § 12, стр. 178).

Поскольку временной интервал между воспламенениями составляет эффективное значение периода индукции τ_i , то среднюю скорость турбулентного горения можно представить как

$$\bar{u}_\tau = (u') T_0 / \tau_i = \bar{l}_1 / \tau_i. \quad (19.42)$$

В величину τ_i , кроме собственно периода индукции воспламенения, входит также время подогрева горючей смеси от продуктов сгорания. Эта часть τ_i тем короче, чем интенсивней турбулентное перемешивание, и при достаточно высокой интенсивности турбулентности величина τ_i будет определяться химическим периодом индукции, и в частности длительностью его автокаталитической стадии. Турбулентное перемешивание одновременно с подогревом свежего газа создает в нем и высокую начальную концентрацию активных центров, снимая, таким образом, стадию зарождения в процессе воспламенения. В системах с разветвленными цепями эффективная энергия активации турбулентного воспламенения должна

поэтому определяться ее значением для реакции разветвления, как в ламинарных пламенах. Но, в отличие от последних, температурная зависимость для скорости турбулентного горения будет в соответствии с уравнением (19.42):

$$u_\tau \sim \exp(-E_{\text{вф}} / RT_\tau), \quad (19.43)$$

а не

$$\sim \exp(-E_{\text{вф}} / 2RT_\tau).$$

Приведенные на рис. 224 температурные зависимости скорости турбулентного горения смесей водорода и метана дают, согласно уравнению (19.43), $E_{\text{вф}} = 14-15$ ккал, величину, близкую к энергии активации реакции: $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{O}$. Именно этой реакцией определяется механизм разветвления цепей при воспламенении не только водорода, но и углеводородов, при высокой начальной концентрации активных центров, снова аналогично ламинарным пламенам. Таким образом, воспламенение в условиях турбулентного перемешивания оказывается по кинетической характеристике подобным развитию реакции в ламинарных пламенах, при всем различии механизма переноса тепла и материи в этих двух типах горения.

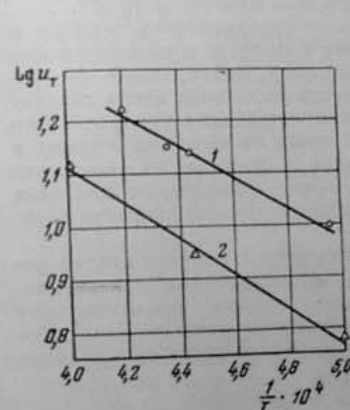


Рис. 224. Зависимость скоростей турбулентного горения тройных смесей H_2 и CH_4 от температуры: 1 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + x(\text{N}_2, \text{Ar}, \text{He})$; $E \approx 14$ ккал; 2 — $\text{CH}_4 + n\text{O}_2 + x(\text{N}_2, \text{Ar}, \text{He})$; $E \approx 15$ ккал.

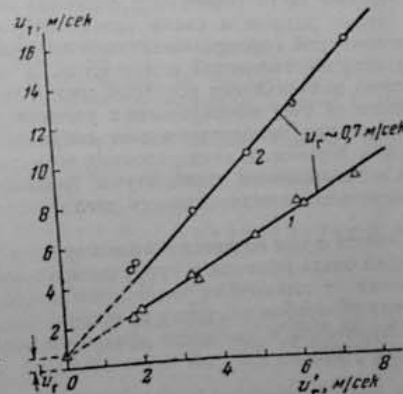


Рис. 225. Зависимость турбулентной скорости горения от интенсивности турбулентности: 1 — $\text{CH}_4 + 6\text{O}_2 + 9,67 \text{ He}$; $T_\tau = 2000^\circ \text{K}$; 2 — $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 4,93 \text{ N}_2$; $T_\tau = 2500^\circ \text{K}$.

Как видно из рис. 224, в условиях одинаковой интенсивности турбулентности ($u' = 5-5,3$ м/сек), при одинаковой температуре горения скорость турбулентного горения водорода заметно выше скорости горения метана, что также соответствует известному соотношению периодов индукции их самовоспламенения. Турбулентное воспламенение возможно только при $\tau_i \leq T_0$, откуда следует, что всегда

$$u_\tau \geq (u'). \quad (19.44)$$

Согласно приведенным на рис. 225 данным,

$$u_\tau = a(u') + b, \quad (19.45)$$

где $a \gg 1$ и тем больше, чем выше T_c . Экстраполяция прямых к $(u') = 0$ дает $b = u_c$ (в данном случае $\approx 0,7$ м/сек). Однако достоверность такой экстраполяции очень низка из-за снижения точности определения u' и u_c по мере ослабления интенсивности турбулентности и сближения величин u' и u_c . В этой же связи заметим, что в уравнении (19.42) от u' зависит и величина τ_i , так что зависимость u' от u' должна быть, по видимому, более сложной, чем линейная. Таким образом, вопрос о том, входит ли ламинарная скорость горения как слагаемое в величину турбулентной скорости, следует оставить открытым до существенного повышения точности метода в условиях слабой турбулентности. Во всяком случае, в реальных проявлениях турбулентного горения величина b должна быть мала, по сравнению с $a(u')$, так что уравнение (19.45) может быть аппроксимировано к выражению, аналогичному (19.42). А это означает, что само представление о турбулентном горении, как пульсирующем воспламенении, без привлечения каких-либо дополнительных гипотез о генерировании турбулентности пламенем, объясняет тот факт, что скорость турбулентного горения всегда превышает абсолютную интенсивность турбулентности. В частности, такое превышение наблюдаемой скорости турбулентного горения над измеренной величиной турбулентных пульсаций было отмечено в условиях цилиндра двигателя (§ 18).

Новые данные о связи между скоростью турбулентного горения и температурой горения заставляют по-новому подойти и к интерпретации результатов измерений в двигателе. В частности, наблюдаемую независимость длительности основной стадии горения от состава смеси следует отнести за счет специфических условий распространения турбулентного пламени при непосредственном соприкосновении со стенками камеры и днищем поршня. В этих условиях возрастание теплоотвода из зоны реакции с повышением температуры горения может в некоторых пределах ее изменения компенсировать увеличение адиабатической скорости горения.

Вместе с тем остается в силе коренное различие в природе стадий рождения очага пламени и турбулентного его распространения (как воспламенения от пламенных газов), что приводит к важному практическому выводу об особом значении начальной стадии для управления всем рабочим процессом в двигателе. Развитию этой идеи посвящена специальная работа [18].

ЛИТЕРАТУРА

1. Басевич В. И. Ж. физ. химии, 32, 1077 (1958).
2. Власов К. П. Ж. техн. физ., 27, 338 (1957).
3. Воинов А. Н. Ж. техн. физ., 20, 607 (1950).
4. Гейкин К. И. Анализ и расчет влияния сгорания на рабочий процесс в двигателе с искровым зажиганием. Сб.: Поршневые двигатели внутреннего сгорания. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 136—157.
5. Дроздов Н. П., Зельдович Я. Б. Ж. физ. химии, 17, 134 (1943).
6. Зарембо К. С. Исследование скорости распространения пламени в турбулентном газовом потоке. Диссертация. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1951.
7. Зарембо К. С. Размещение предреакционной зоны при плоском пламени. Труды Ин-та природных газов. М., 1953, стр. 113—116.
8. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов. М., Изд-во АН СССР, 1944, стр. 1—70.
9. Карпов В. П., Семенов Е. С., Соколик А. С. Докл. АН СССР, 128, 1220 (1959).
10. Кокошавили В. И. Ж. физ. химии, 25, 444 (1951).
11. Ландау Л. Д. Ж. эксперим. и теор. физики, 14, 240 (1946).
12. Масленников М. М., Шальман Ю. П. Теплоэнергетика, № 3, 37 (1955).
13. Молчанов К. К. Исследование некоторых вопросов движения газа в цилиндре двигателя. Диссертация. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1953.

12. Прайдтль Л. Гидроаэромеханика. М., ИЛ, 1949.
13. Семенов Е. С. Приборы и техника эксперимента, С 4, 93 (1958).
- 14а. Семенов Е. С., Соколик А. С. Изв. АН ССР, Отд. техн. н., № 8, 130 (1958).
- 14б. Семенов Е. С. Исследование турбулентного движения газа в цилиндре поршневого двигателя. Сборник «Горение в турбулентном потоке». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 141—167.
15. Соколик А. С., Воинов А. Н., Свиридов Ю. Б. Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 12, 1848 (1949).
16. Соколик А. С. Основы теории процесса нормального сгорания в двигателях с искровым зажиганием. Сб.: «Сгорание в транспортных поршневых двигателях». М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 37—56.
17. Соколик А. С., Воинов А. Н., Свиридов Ю. Б. Влияние химических и турбулентных факторов на процесс сгорания в двигателях. Сб.: «Сгорание в транспортных поршневых двигателях». М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 57—77.
18. Соколик А. С., Карпов В. П. Форкамерно-факельное воспламенение как основа нового класса двигателей. Сб.: «Сгорание и смесеобразование в двигателях». М., Изд-во двигателей АН СССР, 1958, стр. 483—523.
- 18а. Соколик А. С., Карпов В. П. Докл. АН СССР, 129, 168 (1959).
19. Хитрин Л. Н. Физика горения и взрыва. Изд. МГУ, 1957.
20. Чебышев П. В. Вестник электропромышленности, № 1 (1952).
21. Чебышев П. В. Электротермометры ВЭИ и их применение для исследования нестационарных газовых потоков. Труды совещания по прикладной газодинамике. Алма-Ата, АН Казахской ССР, 1959.
22. Щелкин К. И. Ж. техн. физ., 13, 520 (1943).
23. Avery W. H. Fifth Symposium on Combustion, 1954, p. 86.
24. Avery W. H., Hart R. W. Industr. and Engng. Chem., 45, 1634 (1953).
25. Bolz R. E., Burlage H. Jr. Jet Propulsion, 25, 265, 283 (1955).
26. Bone W. A., Townend D. T. A. Flame and Combustion in Gases. London, 1927.
27. Bouchard C. L., Taylor C. F., Taylor E. S. Soc. Automot. Engng. J., 41, 514 (1937).
28. Crussard M. L. Les combustions à pression constante, Bullet. de la Société de l'Industr. Minérale, 5, III, 361 (1913).
29. Damköhler G. Z. Elektrochem., 46, 601 (1940).
30. Denniston J. W. Jr., Oxendine J. R., Knapschaefer D. H., Burgess D. S., Karlovitz B. J. Appl. Phys., 28, 70 (1957).
31. Dryden H. L. J. Aeronaut. Sci., 4, 279 (1937).
32. Dryden H. L. Industr. and Engng. Chem., 31, 416 (1939).
33. Dryden H. L., Schubauer G. B., Mock W. C., Skramstad H. K. Measurements of intensity and scale of wind-tunnel turbulence and their relation to the critical Reynolds number of spheres. NACA. Rep. № 581, 1937.
34. Grumer J., Singer J. M., Richmond J. K., Oxendine J. R. Industr. and Engng. Chem., 49, 305 (1957).
35. Hall A. A. Measurements of the intensity and scale of turbulence. Reports and Memoranda № 1848, 1938.
36. Karlovitz B. Fourth Symposium on Combustion, Baltimore, 1953, p. 60.
37. Karlovitz B. Selected Combustion Problems. AGARD. London, 1954, p. 248.
38. Karlovitz B. Combustion Waves in Turbulent Gases. Combustion Processes. High Speed Aerodynamics, vol. II, S. 312, Princeton, 1956.
39. Karlovitz B. Jet Propulsion, 26, 487 (1956).
40. Karlovitz B., Denniston D. W. Jr., Wells F. E. J. Chem. Phys., 19, 541 (1951).
41. Kimura Itsuro, Kumagai Selichiro. J. Phys. Soc. Japan, 11, 599 (1956).
42. Kovasznaý L. S. C. Jet Propulsion, 26, 485 (1956).
43. Manton J., v. Elbe G., Lewis B. J. Chem. Phys., 20, 453 (1952).
44. Markstein G. H. Fourth Symposium on Combustion, Baltimore, 1953, p. 44.
45. Markstein G. H. Fourth Symposium on Combustion, Baltimore, 1953, p. 527.
46. Markstein G. H., Ernstein N. E. Sixth Symposium on combustion, N. Y., 1956, p. 325.
47. Miller C. D. SAE Quarterly Trans., 1, 98 (1947).
48. Nikuradse J. Gesetzmäßigkeiten der turbulenten Strömung in glatten Rohren. VDI — Forschungshft No 356, 1932. Русский перевод в сборнике «Проблемы турбулентности», М., 1936, стр. 75.
49. Olsen H. L., Gayhart E. L. Chem. Phys., 23, 402 (1955).
50. Olsen H. L., Gayhart E. L. Jet Propulsion, 25, 276 (1955).
51. Rassweiler G. M., Withrow L., Cornelius W. Soc. Automot. Engin. J., 46, 25 (1940).

52. Ricardo H. R. The High-speed Internal combustion Engine, 3rd ed., London, 1944. Русский перевод: Рикардо Г. Ф. Двигатели внутреннего сгорания. М., ОГИЗ, 1932.
53. Richmond J. K., Singer J. M., Cook E. B., Oxendine J. R., Grumer J., Burgess D. S. Sixth Symposium on Combustion. N. Y., 1957, p. 303.
54. Scurlock A. C., Grover J. H. Fourth Symposium on Combustion. Baltimore, 1953, p. 645.
55. Simon D. M., Wagner P. Industr. and Engng. Chem., 48, 129 (1956).
56. Smith F. A., Pickering S. F. Industr. and Engng. Chem., 20, 1012 (1928).
57. Summerfield M. Jet Propulsion, 26, 485 (1956).
58. Summerfield M., Reiter S. H., Kebely V., Mascolo R. W. Jet Propulsion, 25, 377 (1955).
59. Taylor G. J. Proc. Roy. Soc., 151, 421 (1935).
60. Wenger H. Luftfahrtforschung, 10, Lf. 2, 62 (1939).
61. Westenberg A. A. J. Chem. Phys., 22, 814 (1954).
62. Wheeler R. V. Fuel, 14, 147 (1935).
63. Williams G. C., Hottel H. C., Scurlock A. C. Third Symposium on Combustion, and Flame, and Explosion Phenomena. Baltimore, 1949, p. 21.
64. Williams D. T., Bollinger L. M. Third Symposium on Combustion. Baltimore, 1949, p. 176.
65. Wohl K., Shore L. Industr. and Engng. Chem., 47, 828 (1955).
66. Wohl K. Z. phys. Chem., Neue Folge, 16, 387 (1958).
67. Wohl K. and collaborators. Sixth Symposium on Combustion. N. Y., 1957, p. 333.

Часть третья

ДЕТОНАЦИЯ В ГАЗАХ

Глава 6

ТЕОРИЯ УДАРНОЙ И ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ

§ 20. УДАРНАЯ И ДЕТОНАЦИОННАЯ ВОЛНА

Первые же наблюдения Берто и Вьей [50], Маллара и Ле Шателье [109] детонационной или как ее называли французские исследователи, «взрывной волны» (onde explosive) установили радикальное ее отличие от всех других видов распространения пламени. Взрывная волна распространяется с абсолютно постоянной скоростью независимо от длины трубы, ее материала, диаметра (если он превосходит некоторую предельную величину менее 15 мм), условий на концах трубы. Стационарность процесса распространения взрывной волны независимо от того, закрыта или открыта труба, непосредственно обусловлена тем, что скорость распространения волны по отношению к газу D значительно превышает скорость звука c , т. е. скорость распространения в свежем газе возмущений, вызываемых самим сгоранием, как это видно из табл. 24. Поэтому детонационная волна всегда распространяется в газе при неизменном начальном его состоянии.

Таблица 24

Скорости детонации газовых смесей

Состав смеси	$2H_2 + O_2$	$3CO + O_2$	$C_2H_2 + 2.5O_2$	$C_2H_4 + O_2$	$CH_4 + 2O_2$	$CH_4 + O_2$	$C_2H_6 + 3.5O_2$	$C_2H_6 + 2.5O_2$
D м/сек	2810	1090	2390	2620	2320	2528	2209	2195
$M = D/c_0$	5,2	3,5	7	8,6	6,4	6,7	6,5	7,3

Сверхзвуковая скорость распространения детонационной волны, ее стационарность и, наконец, тот факт, что детонационная волна возникает при воспламенении газовой смеси подходящего состава взрывом детонаторов, послужило основанием для «представления о волне ударного сжатия и сгорания» [93, стр. 323]. Это означает, что «взрывная волна, в собственном смысле этого слова, в отличие от медленного горения характеризуется соединением пламени и механического возмущения... сосуществованием механических и химических явлений» [93, стр. 323]. Когда распространение пламени осуществляется посредством теплопроводности распространение пламени осуществляется посредством теплопроводности и диффузионного обмена между зоной горения и свежим газом, это само

но себе приводит к тому, что скорость распространения пламени оказывается ниже средней тепловой скорости движения молекул, т. е. скорости звука. Наоборот, тот факт, что скорость распространения детонационной волны всегда значительно выше скорости звука, означает, что в механизме этого распространения совершенно не участвуют ни передача тепла от зоны детонационного сгорания в свежий газ теплопроводностью, ни какие-либо виды диффузионного обмена между продуктами сгорания и свежего газа. Все это привело к выводам, что в детонационной волне воспламенение в последовательных слоях газа вызывается, в отличие от медленных пламен, нагревом газа не теплопроводностью, а адиабатическим сжатием в ударной волне, и что, следовательно, природа детонационной волны непосредственно связана с распространением и свойствами ударной волны.

Ударная волна

Образование ударной волны можно представить, как результат достаточно быстрого сжатия газа, заключенного в бесконечно длинной трубе, поршнем, движущимся с постоянной скоростью u (рис. 296). За 1 сек.,

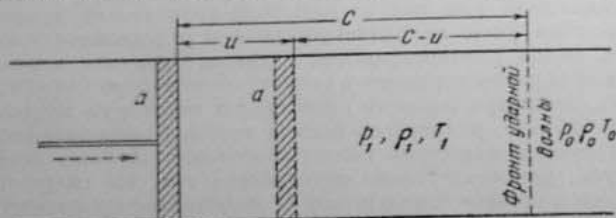


Рис. 296. Схема образования ударной волны при движении поршня.

когда поршень продвигнется на расстояние u , возмущение, вызванное сжатием и распространяющееся с большой, но также конечной скоростью C , продвинется на расстояние C . Здесь невозмущенный газ отделен от сжатого газа границей, на которой происходит резкое, скачкообразное изменение всех величин, характеризующих состояние газа — давления, плотности и удельного объема, температуры и скорости, и которая представляет фронт ударной волны. Тогда C — скорость распространения ударной волны относительно невозмущенного газа; u — скорость поршня и скорость течения газа за фронтом ударной волны; $(C - u)$ — скорость распространения ударной волны относительно сжатого газа, или, что то же, скорость потока сжатого газа относительно фронта ударной волны. Если представить фронт ударной волны неподвижным, то поток свежего газа будет входить в него со скоростью C , а выходить в сжатом состоянии со скоростью $(C - u)$.

Образование разрыва состояния газа в ударной волне может быть представлено известной моделью Беккера на рис. 227 [45], как результат непрерывного сжатия газа поршнем, движущимся с ускорением. Каждое элементарное приращение скорости поршня и массового потока приводит к возникновению в газе ступеньки давления — элементарной волны сжатия, распространяющейся в массовом потоке предшествующих волн со скоростью звука (относительно потока). Но относительно стенок трубы и невозмущенного газа эта скорость непрерывно возрастает, вследствие увеличения скорости массового потока, и повышения температуры газа от сжатия в предшествующих волнах. Это приводит к аккумуля-

ции последовательных элементарных волн сжатия в общем резком перепаде давления — ударной волне.

Применение к состоянию невозмущенного и сжатого газа (различаемых индексами 0 и 1) законов сохранения дает три уравнения: сохранение массы (непрерывности) $C \rho_0 = (C - u) \rho_1 = m$ или

$$C / \tau_0 = (C - u) / \tau_1 = m; \quad (20.1)$$

сохранение количества движения:

$$C \rho_0 u = p_1 - p_0, \quad (20.2)$$

или

$$C u / \tau_0 = p_1 - p_0;$$

сохранение энергии:

$$p_1 u = \rho_0 C (E_1 - E_0 + u^2 / 2) \quad (20.3)$$

или

$$p_1 u = \frac{C}{\tau_0} (E_1 - E_0 + u^2 / 2).$$

В уравнении (20.1) m есть масса газа, проходящая в 1 сек. через 1 см² поверхности ударной волны, то, что принято называть массовой скоростью газа.

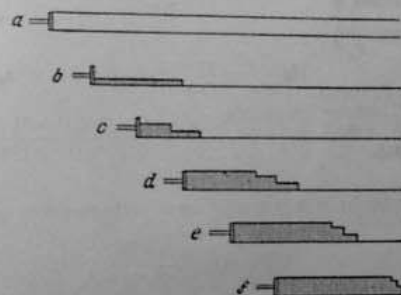


Рис. 227. Аккумуляция волн сжатия в ударную волну (по Беккеру [45]).

Уравнение (20.3) устанавливает равенство произведенной над газом работы приращению его внутренней и кинетической энергии. Здесь ρ — плотность; τ — удельный объем; E — внутренняя энергия на единицу массы газа.

Из уравнений (20.1) и (20.2) получается соотношение между u и C и сами эти величины в функции от p , τ :

$$u = C \frac{p_1 - p_0}{p_1} = C \frac{\tau_0 - \tau_1}{\tau_0} = (\tau_0 - \tau_1) \sqrt{\frac{p_1 - p_0}{\tau_0 - \tau_1}}; \quad (20.4)$$

$$C = \sqrt{(p_1 - p_0) \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_1} \right)} = \tau_0 \sqrt{\frac{p_1 - p_0}{\tau_0 - \tau_1}}. \quad (20.5)$$

Подставляя C и u из уравнения (20.4) и (20.5) в уравнение (20.3), получим уравнение сохранения энергии в новом виде:

$$E_1 - E_0 = (\tau_0 - \tau_1) (p_1 + p_0) / 2 \quad (20.6) \quad (H_2)$$

Для идеального газа внутренняя энергия

$$E = \frac{p \tau}{\gamma - 1}, \quad (20.7)$$

подставляя E из (20.7) в уравнение (20.6), получим выражение:

$$\frac{p_1 v_1 - p_0 v_0}{k-1} = \frac{p_0 + p_1}{2} (v_0 - v_1), \quad (20.7a)$$

которое преобразуется в

$$\frac{v_0}{v_1} = \frac{(k+1)p_1/p_0 + (k-1)}{(k-1)p_1/p_0 + (k+1)}, \quad (20.8)$$

представляющее соотношение между степенью сжатия $\varepsilon = v_0/v_1 = p_1/p_0$ в ударной волне и повышением в ней давления: $\pi = p_1/p_0$. (20.6) и (20.8) — уравнения динамического сжатия в ударной волне — называемые адиабатой Гюгонио (Н_у). Из (20.6) могут быть получены выражения, удобные для определения относительного повышения давления π и температуры $\theta = T_1/T_0$ в ударной волне в зависимости от степени сжатия ε :

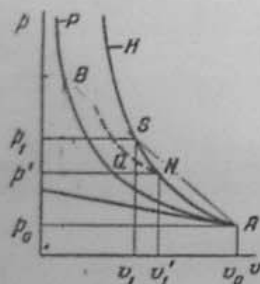


Рис. 228. Адиабаты Гюгонио (H) и Пуассона (P) для начальных состояний A и N (по Кресслару [65]).

$$\pi = \frac{\varepsilon(k+1) - (k-1)}{(k+1) - \varepsilon(k-1)}. \quad (20.9)$$

Из $\frac{T_1}{T_0} = \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0}$ следует: $\theta = \pi/\varepsilon$, так что:

$$\theta = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\varepsilon(k+1) - (k-1)}{(k+1) - \varepsilon(k-1)}. \quad (20.10)$$

Наконец, в функции от ε и π могут быть выражены и величины C и u :

$$C^2 = p_0 v_0 \frac{\pi - 1}{1 - 1/\varepsilon} \quad (20.11)$$

и

$$u^2 = p_0 v_0 (1 - 1/\varepsilon)(\pi - 1). \quad (20.12)$$

Для сильных ударных волн в которых $\pi > 10$, в уравнении (20.8) можно пренебречь в числителе и знаменателе слагаемыми $(k-1)$ и $(k+1)$, так что $\varepsilon \approx (k+1)/(k-1)$. Соответственно, получаем:

$$\begin{aligned} &= p_0 v_0 \cdot \frac{k+1}{2} (\pi - 1) = \\ &= nRT_0 \frac{k+1}{2} (\pi - 1) \end{aligned}$$

или же

$$(C/c_0)^2 = \frac{k+1}{2k} (\pi - 1), \quad (20.13)$$

учитывая, что $nRT_0 = c_0^2/k$, где c_0 — скорость звука в газе в исходном состоянии.

Рассмотрим теперь существенные отличия динамического сжатия в ударной волне от обычного адиабатического сжатия по закону Пуассона:

$$(v_0/v_1)^k = (p_1/p_0). \quad (20.14)$$

проистекающие из того, что в ударной волне сжатие осуществляется при конечных, а в обычном сжатии при бесконечно малом смещении и массовой скорости газа.

1. Динамическое сжатие представляет так же, как сжатие по закону Пуассона, адиабатический процесс. Но в условиях динамического сжатия, газа, часть работы сжатия идет на преодоление сил вязкости и превращается в тепло. Поэтому динамическое сжатие, в отличие от Пуассоновского, представляет процесс *необратимый*, идущий с возрастанием энтропии. Таким образом, для адиабаты Пуассона справедливо: $dS = 0$ и $S = \text{const}$, а для адиабаты Гюгонио: $dS > 0$.

2. Уравнение (Н_у) в плоскости p, v выражается графически кривой, проходящей через точку начального состояния (p_0, v_0) и показанной на рис. 228 вместе со статической адиабатой. Скорость распространения ударной волны со сжатием до v_1 по уравнению (20.5) определяется величиной тангенса угла наклона хорды $AS = \sqrt{\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}}$, а скорость распространения звука — величиной тангенса угла касательной к адиабате в точке начального состояния $A = \sqrt{(\partial p / \partial v)_0}$.

Как очевидно, $v_0 \sqrt{\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}} >$

$> v_0 \sqrt{(\partial p / \partial v)_0}$, т. е. скорость ударной волны всегда выше скорости звука. Так, для $\varepsilon = 4$ и $k = 1.4$, $C = 1260$ мсек $\approx 4c_0$. Ясно также, что скорость ударной волны и ее отношение к скорости звука $M = C/c_0$ повышается с увеличением степени сжатия ε и повышения давления π .

3. Как видно из рис. 228, для одной и той же степени сжатия, например до $\varepsilon = v_0/v_1$, повышение давления в ударной волне превышает увеличение давления при статическом сжатии и тем больше, чем выше степень сжатия. Еще большее различие имеет место в повышении температуры, как это видно на рис. 229, где показано изменение относительного повышения давления и температуры, рассчитанное для воздуха — при динамическом сжатии по уравнениям (20.9) и (20.10), при статическом сжатии по уравнению (20.14) и уравнению

$$(T_1/T_0) = (v_0/v_1)^{k-1}. \quad (20.15)$$

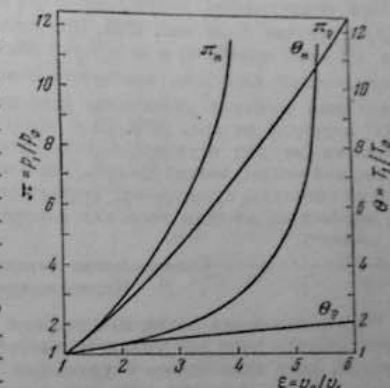


Рис. 229. Повышение давления и температуры при динамическом (H) и статическом (P) сжатии.

Если представить уравнение (20.8) в виде $\varepsilon = \frac{(k+1) + \frac{1}{\pi}(k-1)}{(k-1) + \frac{1}{\pi}(k+1)}$, то из этого

выражения следует, что бесконечно большое повышение давления $\pi = \infty$ должно быть достигнуто при степени сжатия $\varepsilon = \frac{k+1}{k-1}$, например, при $k = 1.4$, при $\varepsilon = 6$. Этой степени сжатия соответствует и бесконечно большое повышение температуры. Для ударной волны это в данных

условиях предельная степень сжатия. Как видно из рис. 229, для статического сжатия лимитирующей степени сжатия нет. Следует, однако, отметить, что для многоатомных газов значение $k = 1 + \frac{R}{c_v}$ уменьшается

с повышением температуры из-за роста c_v , вследствие чего фактическое повышение π с ε все более и более замедляется по мере увеличения ε .

4. Увеличение давления или температуры при статическом сжатии не зависит от того, как производилось сжатие — непрерывно или в несколько стадий. Иначе обстоит дело в условиях динамического сжатия. При непрерывном сжатии от v_0 до v_1 повышение давления составит p_1/p_0 (точка S на рис. 232). При сжатии же в две ступени — от v_0 до v'_1 (N на H -адиабате) и от v'_1 до v_1 , сжатие от v'_1 до v_1 идет по другой динамической адиабате, соответствующей начальному состоянию (p'_1, v'_1), что дает меньшее увеличение давления, чем при однократном сжатии (Q вместо S на рис. 228). Если представить, что распределение общего сжатия на ряд ступеней эквивалентно уменьшению крутизны фронта ударной волны, можно сказать, что повышение давления в ударной волне (и ее скорость) существенно зависят от крутизны фронта и могут сильно уменьшаться по мере того, как сжатие будет становиться менее резким.

Стационарная детонационная волна. Классическая теория

Детонационная волна как ударная волна, сопровождаемая реакцией, описывается теми же уравнениями сохранения, как и простая ударная волна, но с включением в уравнение сохранения энергии дополнительного члена — теплоты химической реакции:

$$E_1 - E_0 = (v_0 - v_1)(p_0 + p_1)/2 + Q. \quad (20.16)$$

Сохранение количества движения в уравнении, аналогичном (20.2), и энергии в уравнении (20.16) относятся к начальному и конечному состояниям, соответствующим полному выделению энергии реакции, т. е. свежему газу перед фронтом детонационной волны и продуктам реакции за фронтом детонационной волны после установления в них полного термодинамического равновесия. Представляя по-прежнему изменение внутренней энергии $\Delta E = \frac{\Delta(pv)}{k-1}$, получаем зависимость давления от удельного объема при ударном сжатии с одновременным выделением энергии от реакции, т. е. уравнение адиабаты Гюгонио для волны сгорания:

$$\frac{p_1 v_1 - p_0 v_0}{k-1} = (v_0 - v_1)(p_0 + p_1)/2 + Q. \quad (20.17) \quad (H_D)$$

Представляя это уравнение в виде:

$$\pi = \frac{\varepsilon(k+1) - (k-1)}{(k+1) - \varepsilon(k-1)} + Q \cdot \frac{2\varepsilon(k-1)}{p_0 v_0 \{ \varepsilon(k+1) - \varepsilon(k-1) \}} \quad (20.18)$$

и учитывая, что множитель при Q для $\varepsilon \leq 6$ больше 0, мы видим, что и для динамического сжатия в детонационной волне выше соответствующих значений π и ударной волне без реакции. Адиабата Гюгонио для волны сгорания в пределах $\varepsilon \leq 6$ лежит выше адиабаты простой ударной волны, проходящей через точку начального состояния $A(p_0, v_0)$, как это видно из рис. 230. Скорость распространения волны сгорания D и скорость газового потока u для адиабаты H при сгорании определяется формулами, аналогичными (20.4), (20.5), (20.11) (20.12), для простой ударной волны, с заменой C на D — скоростью детонационной волны.

Каждой точке адиабаты H соответствует свое значение D и u . Между тем опыт показывает, что данному составу и начальному состоянию горючей смеси соответствует вполне определенное, единственное значение скорости детонационной волны, независимое от прочих условий опыта, как это было отмечено ранее. Поэтому основной задачей теории детонационной волны является нахождение критерия для выбора на кривой H стационарной волны.

Следуя Жюге [93], рассмотрим на адиабате H для сгорания три области.

1. Область ниже точки F соответствует сгоранию с пони-

жением давления и увеличением удельного объема, как это имеет место при распространении пламени теплопроводностью и диффузией. Скорость распространения волны горения для любой точки адиабаты H так же, как для адиабаты простой ударной волны, определяется по уравнению (20.5) произведением начального удель-

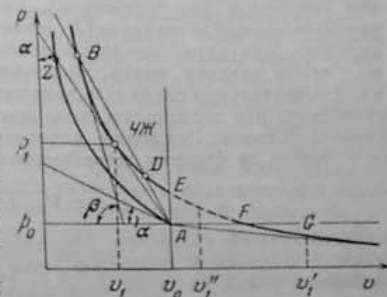


Рис. 230. Адиабаты Гюгонио для ударной волны без реакции и для волны сгорания (KGFEDB).

ного объема на $\sqrt{\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}} = \sqrt{1g}$ угла прямой, соединяющей данную точку H -адиабаты с точкой начального состояния A . Как видно из графика, для всех точек ветви FK $\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1} < -(\partial p / \partial v)_0$ (где $(\partial p / \partial v)_0 = \lg$ угла наклона касательной в точке начального состояния) и соответственно:

$$v_0 \sqrt{\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}} < v_0 \sqrt{-(\partial p / \partial v)_0}$$

(где правая часть есть скорость звука в газе впереди волны горения). Таким образом, вся ветвь FK соответствует пламенам, распространяющимся с дозвуковой скоростью — так называемому дефлаграционному горению*.

2. В области EF повышение давления сопровождается увеличением удельного объема. Поскольку при $(p_1 - p_0) > 0$ и $(v_0 - v_1) < 0$ отсутствует вещественное значение $\sqrt{\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}}$, область EF не соответствует какому-либо реальному виду распространения пламени.

3. Область выше точки E . Здесь сгорание осуществляется с повышением давления и уменьшением удельного объема, аналогично изменению p и v в ударной волне. Как видно из сравнения величин тангенсов углов наклона прямых, проведенных из точки A к точкам этой ветви, с $\lg$ в точке A , скорость волны для всей ветви EB превышает скорость звука; таким образом, только ветвь кривой H , лежащая выше точки E , соответствует волне сгорания, обладающей свойствами ударной волны — динамическое (ударное) сжатие и сверхзвуковая скорость распространения. Исходя из того, что из всех прямых, проведенных из точки начального состояния A , только касательная соответствует единственной точке на ветви EB . Чеммен [60] сформулировал правило, опреде-

* От французского термина — déflagration.

ляющее параметры стационарной детонационной волны координатами (p_1, v_1) как точку касания адиабаты Гюгонио ударной волны со сгоранием с прямой из точки начального состояния. Эта точка названа по имени создателей классической теории детонационной волны точкой Чепмена—Жуге (С-Ж или Ч.-Ж.). Это правило просто констатирует экспериментально установленный факт наличия для каждой смеси и данных начальных условий одной определенной скорости детонационной волны и является по существу эмпирическим правилом. Для обоснования этого правила Жуге исходит из того, что из всех возможных волн сгорания со сверхзвуковой скоростью распространения, соответствующих различным точкам рассматриваемой ветви кривой H , детонационную волну отличает ее *стабилизированность*. Для сохранения же стабильности детонационной волны необходимо, чтобы ударная волна, вызывающая детонационное воспламенение в последовательных слоях газа, не ослаблялась волнами разрежения, образующимися при расширении после завершения сгорания за фронтом детонационной волны. Эти волны, как и всякое возмущение, распространяются в потоке за фронтом детонационной волны со скоростью звука

$$c_1 = v_1 \sqrt{-(\partial p / \partial v)_1}, \quad (20.19)$$

соответствующей состоянию сгоревшего газа, а относительно свежего газа — с локальной скоростью звука $(c_1 + u)$. Таким образом, детонационная волна не будет подвергаться воздействию волн разрежения только при условии:

$$D \geq c_1 + u. \quad (20.20)$$

Так как $D - u = v_1 \sqrt{\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}}$, непосредственно получаемая из (20.4) и (20.5), есть скорость потока сжатого газа относительно фронта детонационной волны, то условие стабильности детонационной волны сводится к тому, чтобы скорость потока сжатого газа за фронтом детонационной волны была бы не меньше скорости звука в этом газе, поскольку с этой скоростью распространяются в нем волны разрежения. Это условие стабильности детонационной волны, сформулированное Жуге [93, стр. 325], дает частичное обоснование правила Чепмена. Как видно из рис. 230, $\left(\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}\right)$ есть тангенс угла секущих, проведенных из A , а $-(\partial p / \partial v)_1$ в (20.19) есть тангенс угла касательных к различным точкам H -кривой.

Выше точки Ч.-Ж. углы секущих меньше, а ниже точки Ч.-Ж. — больше углов касательных, так что:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{выше точки Ч.-Ж. (ветвь ЧЖ — В)} & D < u + c_1 \\ \text{ниже точки Ч.-Ж. (ветвь ЧЖ — Е)} & D > u + c_1 \\ \text{в точке Ч.-Ж.} & D = u + c_1 \end{array} \right\} \quad (20.21)$$

Условие стабильности, как оно сформулировано в (20.20), не выполняется на ветви адиабаты H выше точки Ч.-Ж. и выполняется только в точке Ч.-Ж. и ниже ее на ветви E —ЧЖ. Точке Ч.-Ж., как следует из (20.21), соответствует минимальная скорость волны из всех возможных ее значений на этой ветви, а минимальной скорости ударной волны соответствует минимальная степень рассеяния кинетической энергии под действием сил вязкости, т. е. минимальное возрастание энтропии при переходе от начального состояния [93, стр. 281]. При выборе на адиабате H точки, определяющей состояние в детонационной волне, так же как и вообще в классической теории детонационной волны, отсутствовали какие-либо соображения, связанные со скоростью химической реакции в детонационной волне. Можно думать, хотя это явно не формулировалось, что в клас-

сической теории предполагалось практически мгновенное химическое превращение после адиабатического сжатия смеси в ударной волне. По-видимому, только в 1935—1936 гг. [24, 54] были впервые сформулированы представления о конечной протяженности зоны химической реакции в детонационной волне (о них см. § 22, стр. 347).

Ност [92, стр. 206] обращает внимание на то, что при конечной протяженности зоны реакции волны сжатия конечной амплитуды (т. е. создаются в зоне сгорания на некотором расстоянии от фронта ударной волны). А так как их скорость несколько превышает локальную скорость звука, то они не могут достигнуть фронта ударной волны, пока его скорость заметно превышает локальную скорость звука, т. е. ниже точки Ч.-Ж. и непрерывно догоняет фронт ударной волны только в точке Ч.-Ж. В итоге выбор точки касания адиабаты H с прямой из точки начального состояния (Ч.-Ж.) обоснован тем, что только в ней полностью выполняются условия, обеспечивающие стабильность распространения детонационной волны, поскольку: 1) выше точки Ч.-Ж. ударная волна непрерывно ослабляется воздействием на нее волн разрежения, образующихся после сгорания; 2) ниже точки Ч.-Ж. волны сжатия конечной амплитуды, образующиеся при сгорании, не могут достигать фронта ударной волны и компенсировать потери кинетической энергии, вследствие ее рассеяния; 3) только в точке Ч.-Ж. исключается возможность ослабления ударной волны и обеспечивается компенсация ее потерь.

Из правила Чепмена — Жуге непосредственно следует способ вычисления скорости детонационной волны и ее характеристик.

В точке Ч.-Ж. имеет место равенство скорости волны относительно сжатого газа $(D - u)$ и скорости звука в этом газе (c_1) , т. е. касание динамической адиабаты с адиабатой Пуассона для данного начального состояния (p_1, v_1) :

$$\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1} = -(\partial p / \partial v)_1 = k_1 p_1 / v_1, \quad (20.22)$$

откуда

$$D - u = v_1 \sqrt{\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}} = v_1 \sqrt{k_1 p_1 / v_1} = \sqrt{k_1 n_1 R T_1}. \quad (20.23)$$

То же условие (20.22) совместно с уравнением H -адиабаты для сгорания дает возможность вычисления ε и $n_1 T_1$ в (20.23). Представим уравнение (20.22) в виде:

$$\frac{p_1 - p_0}{p_1} = k_1 \frac{v_1 - v_0}{v_1},$$

или

$$1 - p_0 / p_1 = 1 - \frac{n_0 R_0 T_0}{n_1 R_1 T_1} \frac{1}{\varepsilon} = k_1 (\varepsilon - 1),$$

получим

$$k_1 \varepsilon^2 - k_1 (\varepsilon + 1) - \frac{n_0 R_0 T_0}{n_1 R_1 T_1} = 0, \quad (20.24)$$

где n_0 и n_1 — числа молей на 1 г смеси до и после сгорания; $k_1 = c_p / c_v$ — в состоянии газа в точке Ч.-Ж. Совместно с уравнением H -адиабаты:

$$\begin{aligned} \bar{c}_v (T_1 - T_0) &= Q + \frac{1}{2} (p_1 + p_0) (v_0 - v_1) = \\ &= Q + \frac{1}{2} (\varepsilon - 1) (n_1 R_1 T_1 + n_0 R_0 T_0 / \varepsilon), \end{aligned} \quad (20.25) \quad (H_1)$$

мы получаем систему двух уравнений, необходимых для вычисления

k_1 , n_1 , T_1 и ε , определяющих скорость детонационной волны и остальные ее параметры, например

$$\pi = p_1/p_0 = \frac{1}{1 - k_1(\varepsilon - 1)} \quad (20.26)$$

Сопоставление приближенных значений давлений и температур, разрываемых в детонационной волне — p_D и T_D , с их значениями при $v = \text{const}$ (соответствующих точке E на H -адиабате) показывает, что $p_D \approx 2p_{v=\text{const}}$ (см. [92, стр. 176]). Из уравнения (20.22) также следует, что

$$\varepsilon = (k_1 + 1)/k_1 \quad (20.27)$$

и, например, при $k_1 = 1,2$, $\varepsilon = 1,8$ — обычная величина сжатия в детонационных волнах в газах. Так как $E = \bar{c}_v T = p v / (k - 1)$, то $T_D/T_{v=\text{const}} = p_D v_1 / p_{v=\text{const}} \cdot v_0 \approx 2/\varepsilon \approx 1,1$. Таким образом, давление в детонационной волне превосходит давление взрыва при $v = \text{const}$ почти вдвое, а температура детонационной волны не более, чем на 10%.

Новая теория стационарной детонационной волны

Хотя сам выбор точки Ч.-Ж., как определяющей скорости стационарной детонационной волны и состояние газа после завершения химической реакции в волне, и вытекающие отсюда правила вычисления этих величин не вызвали никаких сомнений, однако обоснование этого выбора классической теории не представлялось безупречным. Отметим, например, попытку Скорыха [126] усилить термодинамическое обоснование идеи Жуге тем, что в точке Ч.-Ж. имеет место минимальная скорость деградации энергии и минимальная энергия, доставляемая фронту волны от сгоревшего газа. Недостаточностью теории в этом отношении была вызвана и попытка Иоста обосновать исключение ветви H -кривой, где $D > (u + c_1)$, чисто кинетическими соображениями. В итоге вся аргументация приобрела смешанный характер: верхняя ветвь H -кривой ($D < (c_1 + u)$) исключалась по чисто гидродинамическим соображениям; нижняя ветвь ($D > (c_1 + u)$) — соображениями кинетического характера и, наконец, к обоснованию самой точки Ч.-Ж. ($D = c_1 + u$) привлекались термодинамические соображения.

Принципиально новый путь обоснования выбора на H -адиабате точки, определяющей скорость и другие параметры детонационной волны, был дан в работах Зельдовича [4] на основе представлений о конечной длительности реакции в детонационной волне*.

Весь процесс детонационного воспламенения, представляющий последовательно резкое сжатие свежего газа в ударной волне с нагревом газа до температуры, соответствующей скорости ударной волны, и возникновение и нагревом газа экзотермической реакции с дальнейшим повышением температуры и расширением продуктов реакции, осуществляется в пространстве, ограниченном фронтом ударной волны и плоскостью, в которой завершается химическое превращение, соответствующей точке Ч.-Ж. на H -адиабате.

На протяжении всей зоны скорость газового потока непрерывно изменяется, начиная от скорости невозмущенного газа D , относи-

тельно фронта волны, по мере изменения плотности газа при его сжатии ударной волной и последующем воспламенении и сгорании. В какой-либо промежуточной плоскости скорости течения газа, также относительно фронта ударной волны, равна $D - u = D \cdot v/v_0 = D \cdot \varepsilon$, где ε — текущее значение сжатия газа в данном сечении зоны. Как отчаянная зона реакции с завершением химического превращения непосредственно во фронте ударной волны. При таком совмещении фронта ударной волны с плоскостью Ч.-Ж. представление о детонационной волне, как совместном распространении волны ударного сжатия и реакции, являлось само собой разумеющимся.

Новая теория детонации основана, по существу, на том же представлении, но отнесенном уже к реальной зоне детонационного сгорания конечной протяженности. Фундаментальным положением теории является определение «строго стационарного режима распространения детонации, в котором все явление перемещается в пространстве с одной определенной и постоянной скоростью» [4]. Это означает, что в отличие от меняющейся вдоль зоны детонационной волны скорости течения газа для всех сечений зоны, и в том числе для фронта ударной волны и плоскости Ч.-Ж., должна существовать точно одинаковая скорость распространения относительно свежего газа, равная скорости детонационной волны; «...поджигающий газ ударная волна должна удовлетворять одному и только одному условию — распространяться по газу со скоростью, равной скорости детонации» (там же, стр. 552). Состояние, соответствующее ударной волне, определяется одной из точек H -адиабаты при отсутствии выделения энергии, проходящей через точку начального состояния (UB на рис. 231), а состояние в детонационных волнах — соответственно одной из точек H -адиабаты при полном выделении энергии химического превращения (DB на том же рис. 231). Новый критерий стационарности детонационной волны графически выражается тем, что точки, определяющие состояние в ударной волне, воспламеняющей газ, в детонационной волне после завершения реакции должны быть расположены на пересечениях H -адиабаты ударной и детонационной волны с прямой, проходящей через точку начального состояния, поскольку все точки такой прямой соответствуют одной и той же скорости распространения. Уравнение этой прямой

$$v^2 = v_0^2 \frac{p - p_0}{p_0 - p} \quad (20.28)$$

или

$$p + \frac{v_0^2}{2} p = p_0 + \frac{v_0^2}{2} p_0 = \text{const.}$$

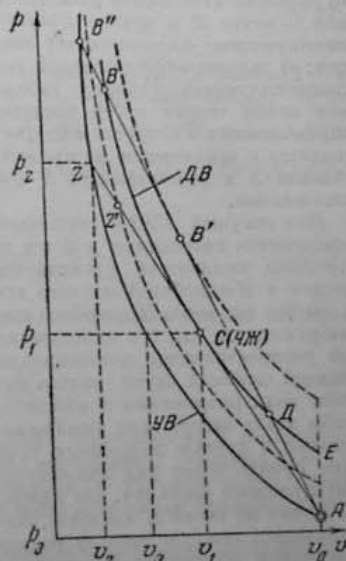


Рис. 231. Схема перехода от начального состояния в точку Чепмена — Жуге.

* Соплоадающие с концепцией Зельдовича схемы были развиты в работах Дёринга [69] и Неймана, известной только в изложении других авторов (см. [18, § 92]). В дальнейшем эта схема будет именоваться моделью З. Д. Н.

Каждой прямой постоянной скорости определяются и все промежуточные состояния — от сжатия в ударной волне до завершения химического превращения. Например, прямой AZ — касательной к H -адиабате в точке C , соответствует следующая последовательность состояния газа в детонационной волне: а) мгновенное сжатие газа от начального состояния (p_0, v_0) до состояния (p_2, v_2) в точке Z H -адиабаты для ударной волны; б) развитие химической реакции с постепенным выделением теплоты реакции — точки Z' и другие пересечения прямой AZ с H -адиабатами, соответствующими выделению все возрастающей доли полной энергии реакции; в) завершение химической реакции в точке $Ч.-Ж.$ H -адиабаты EDB , соответствующей полному выделению теплоты реакции. С точки зрения новой теории отбор единственного состояния — координат (p_1, v_1), определяющих и скорость и другие характеристики детонационной волны, сводится к исключению из прямых, выходящих из точки начального состояния A и пересекающих H -адиабату полного сгорания, всех, кроме касательной.

Для текущей $ADBB'$ состояние газа после сжатия в ударной волне описывается значениями p и v в точке B' , а после воспламенения и завершения химической реакции одной из двух точек пересечения этой прямой с H -адиабатой полного сгорания — точкой B или D . Точка B (и вообще вся ветвь H -адиабаты выше точки $Ч.-Ж.$) исключается по тем же соображениям, как и в классической теории, т. е. на том основании, что при распространении детонационной волны со скоростью, меньшей локальной скорости звука, нельзя предохранить ударную волну от воздействия волн разрежения и обеспечить ее стационарность. Для того же, чтобы после завершения химической реакции в точке B состояние газоперешло в другую возможную точку H -адиабаты — в точку D , необходимо пройти через ряд промежуточных состояний, лежащих выше адиабаты полного сгорания. Но каждая из этих точек, как, например, точка B' , лежит на своей H -адиабате, соответствующей выделению тепла, превышающего полную теплоту реакции, так что для перехода из B в D необходимо предположить невозможную операцию — сначала введение из какого-либо источника дополнительного тепла сверх полной теплоты химического превращения данной системы, а затем отнятие внесенного тепла [6, стр. 397]. Исключая, таким образом, все точки H -адиабаты полного сгорания, лежащие и выше и ниже точки $Ч.-Ж.$, новая теория приводит к выбору этой точки и прямой AC как единственно возможной характеристики детонационной волны.

Несколько иное обоснование того же вывода дает Дёринг [69, стр. 426]. Невозможность перехода через отрезок $BB'D$ прямой BD и достижения точки D следует из того, что в этом интервале «не удовлетворяется уравнение Гюгонио с положительной концентрацией c (исходной смеси)», т. е. с исполнимым выделением тепла химической реакции, как это должно иметь место в промежуточных состояниях между сжатием в ударной волне и завершением химической реакции. «Достижение точки D возможно только в том случае, если за зоной превращения, т. е. после достижения B , будет распространяться стационарная волна разрежения, переводящая газ из состояния B в состояние D », с меньшим давлением и большим удельным объемом, что также невозможно.

Однако главное значение новой теории заключается не столько в дополнительном обосновании выбора точки на H -адиабате, характеризующей состояние в детонационной волне, сколько в новой трактовке ее

структуры. Так, если ударная волна, нагревающая свежий газ до его воспламенения, распространяется со скоростью, равной скорости детонационной волны, то давление в ударной волне должно значительно превышать давление, которое устанавливается после сгорания.

Действительно, равенство $c^2 = D^2$ может быть представлено в виде

$$\frac{p_2 - p_0}{v_0 - v_2} = \frac{p_1 - p_0}{v_1 - v_0}, \quad (20.29)$$

где индекс 1 относится к состоянию в сечении $Ч.-Ж.$, а индекс 2 — в ударной волне. Заменяя левую часть по уравнению (20.11) через $v_0 p_0 \frac{p_2 - 1}{1 - 1/\varepsilon_2}$ и, учитывая (20.9), через $\frac{v_0 p_0}{2} [(k_2 + 1)p_2 - (k_2 - 1)]$, а правую часть через $p_0 v_0 k_1 \varepsilon_1$, получаем: $\frac{v_0 p_0}{2} [(k_2 + 1)p_2 - (k_2 - 1)] = p_0 v_0 k_1 \varepsilon_1$, откуда:

$$p_2/p_1 = 2 \frac{k_1 \varepsilon_1}{k_2 + 1} + \frac{k_2 - 1}{\varepsilon_1 (k_2 + 1)}. \quad (20.30)$$

Пренебрегая вторым слагаемым, которое значительно меньше единицы, окончательно получаем:

$$p_2/p_1 \approx 2 \frac{k_1 \varepsilon_1}{k_2 + 1}. \quad (20.31)$$

Если принять $\varepsilon = 1,8$ и учесть повышение теплоемкости и соответствующее уменьшение k по мере повышения температуры сгорания $k_1 = 1,2$, а $k_2 = 1,4$, то $p_2/p_1 \approx 1,8$. Таким образом, в ударной волне, равной с детонацией скорости, давление почти вдвое превышает давление в сечении $Ч.-Ж.$ детонационной волны.

Предполагая, что в процессе химического превращения не изменяются ни число молекул, ни теплоемкость газа так, что $k = c_p/c_v = \text{const}$, можно приблизительно оценить изменение состояния газа в детонационной волне по мере выделения энергии химической реакции по следующим формулам:

$$p = p_0 \frac{k}{k+1} M^2 (1 + \sqrt{c});$$

$$v = v_0 \frac{k - \sqrt{c}}{k + 1}; \quad T = T_0 \frac{k}{(k+1)^2} M^2 (1 + \sqrt{c}) \cdot (k - \sqrt{c}). \quad (20.32)$$

где M — отношение скорости детонационной волны к скорости звука в невозмущенном газе: $M = D/c_0 = \varepsilon \sqrt{\frac{k_1}{k_0} \cdot \frac{n_1}{n_0} \cdot \frac{T_1}{T_0}}$ и c — доля непрореагировавшего исходного вещества, изменяющаяся от $c = 1$ в ударной волне до $c = 0$ в сечении $Ч.-Ж.$ [69, стр. 428]. На рис. 232 показано изменение соответствующих безразмерных величин, относенных к их значениям в ударной волне. Как видно из этого рисунка, по мере сгорания происходит понижение давления почти вдвое; значительное повышение температуры — почти в три раза; увеличение удельного объема или уменьшение плотности — почти в шесть раз (см. также [4, стр. 560]). Собственно структуру детонационной волны дает распределение тех же величин p, v, T по координате x (для плоской волны), которое может

* Как отмечает Михельсон, это уравнение выражает «то условие Ранкина, которому должна удовлетворять зависимость между p и v , чтобы скорость распространения волны могла быть постоянной, и тип «не оставался неизменным» [19, стр. 115].

быть получено из соотношения

$$x(c) = \int_c^{c=1} \frac{D-u}{-(dc/dt)} dc = \frac{D}{v_0} \int_c^{c=1} \frac{v}{-(dc/dt)} dc, \quad (20.33)$$

где $(D-u) = D \cdot v/v_0$ — текущее значение скорости течения сжатого газа относительно фронта детонационной волны, определяемое текущим значением сжатия $\varepsilon = v_0/v$. Вычисление $x(c)$ предполагает знание зависимости скорости реакции от p, c, T : $-\frac{dc}{dt} = -F(p, c, T) = k c^m p^{m-1} \cdot e^{-A/T}$.

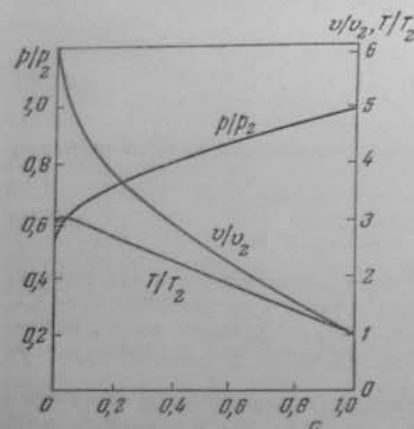


Рис. 232. Изменение состояния газа за фронтом ударной волны по мере выделения тепла от реакции (по Дерингу [79]).

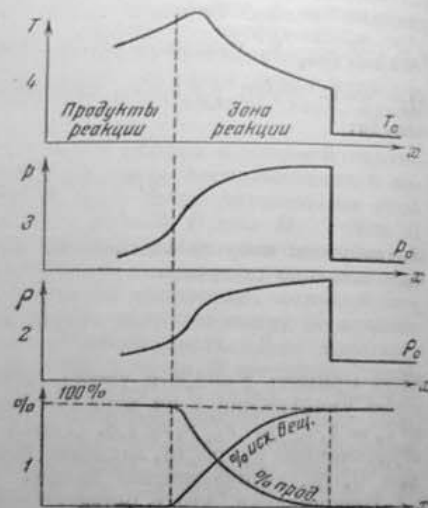


Рис. 233. Примерное распределение в зоне реакции детонационной волны:

1 — концентрации исходного вещества; 2 — плотность; 3 — давление; 4 — температуры (по Зельдовичу [4]).

где m — порядок реакции по компоненту с текущей концентрацией c^* . Примерное распределение величин $c, p, \rho = 1/v, T$ в детонационной волне показано на рис. 233.

При непрерывном снижении давления температура в зоне реакции переходит через максимум. Последующее снижение температуры, несмотря на продолжение экзотермической реакции и выделение тепла, объясняется «одновременным расширением вещества» [4, стр. 560].

С точки зрения классической теории качественное различие между дозвуковым (дефлаграционным) и сверхзвуковым (детонационным) типами распространения горения характеризуется прямо противоположным изменением состояния газа до и после сгорания. На $p-v$ диаграмме рис. 230 это различие наглядно проявляется при сопоставлении с начальным состоянием свежего газа (p_0, v_0) — состояний в точке G (дозвуковое горение) и в точке Ч.-Ж. (детонационное горение), и представлено также в табл. 25.

* Текущее значение удельного объема может быть выражено через значения p, n, T из уравнения $v = kT/p$, и все подынтегральное выражение представлено как функция $F(c, n, p, T)$.

Таблица 25
Изменение состояния газа при переходе через фронт волны сгорания в дозвуковых и детонационных пламенах

	Пламена	
	дозвуковые	детонационные
Плотность	уменьшается	возрастает
Удельный объем	возрастает	уменьшается
Давление	падает	повышается
Скорость газа относительно фронта пламени	возрастает	уменьшается

Как очевидно, эти различия между двумя видами сгорания непосредственно обусловлены тем, что в детонационной волне фронт сгорания отождествляется с фронтом ударной волны, а состояние сгоревшего газа сопоставляется с состоянием свежего невозмущенного газа перед фронтом ударной волны. Если же, на основе новой теории, сопоставить состояние сгоревшего газа в плоскости Ч.-Ж. (значения p_1, v_1, ρ_1) с состоянием свежего газа, сжатого в ударной волне, но еще не воспламенившегося (p_2, v_2, ρ_2), то изменение состояния газа при сгорании в детонационной волне окажется качественно таким же, как и в дозвуковых пламенах — увеличение удельного объема и уменьшение плотности, понижение давления и возрастание скорости течения газа в ρ_2/ρ_1 раз. Это дает основание рассматривать детонационную волну, как и тип дефлаграционного горения газа, предварительно сжатого в ударной волне [18, стр. 219] или как «дефлаграцию ударно-сжатого газа, нагретого до температуры выше температуры самовоспламенения» [4, стр. 563].

Хотя окончательное заключение о правильности данной, как и любой иной модели детонационной волны, может дать только прямое исследование ее структуры, однако, учитывая значительную неопределенность имеющихся наблюдений (см. § 21, стр. 328 и след.), представляется существенным выяснить, в какой мере схема Зельдовича — Неймана является единственно возможной моделью стационарной детонационной волны.

На принципиальную возможность существования другой модели стационарной детонационной волны — с переходом из начального состояния в точку Ч.-Ж. не через точку Z , а по той же прямой равной скорости в точку Ч.-Ж., указал впервые Ривин [27, А — С непосредственно в точку Ч.-Ж., указав впервые Ривин [27, стр. 484], а в более поздней работе Кука и др. [64] сделана попытка обосновать возможность такого перехода. Применяя к прямой ACZ на рис. 234 условия сохранения массы, количества движения и условие постоянства скорости распространения относительно свежего невозмущенного газа, получают соотношение между давлением и температурой вдоль этой прямой, отнесенных к их значениям в точке Ч.-Ж. $P = p/p_1$ и $\theta = T/T_1$, в виде уравнения:

$$P = (k+1)/2 + 1/(k+1)^2/4 - 1/9 \theta^2 \quad (20.34)$$

и кривой ACZ на рис. 234.

Кривая переходит через максимум, который определяется из условия:

$$d\theta/dP = -\frac{2}{k} \frac{(k+1)^2/4 - k\theta^2}{k} = 0 \quad (20.35)$$

так что $\theta_{\max} = (k+1)^2/4k$ при $P = (k+1)/2$. Значению $\theta = 1$ соответствуют два значения $P = 1,1$ в точке C и K в непосредственной от

нее близости. При $k = 1,3$ это соответствует снижению P на 20% при изменении θ не более чем на 2%*. Образование максимума температуры при достижении химического равновесия в плоскости Ч.-Ж., при том для строго определенного значения $P = (k + 1)/2$, и, наконец, резкое снижение P при ничтожном изменении температуры — все это, по мнению авторов, представляет «...серьезные трудности для физического объяснения» [64, стр. 377].

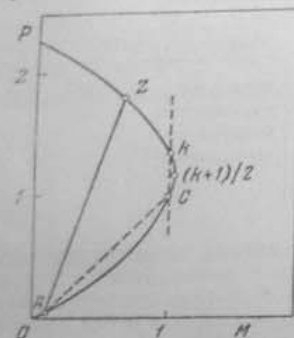


Рис. 234. Изменение состояния газа в детонационной волне [64].

ударной волны и воспламенения. Но именно этот «нормальный» для воспламенения от сжатия ход реакции оказывается в репительном несоответствии с фактической структурой реакционной зоны в детонационной волне, в которой тепловыделение от реакции развивается в основном непосредственно за фронтом ударной волны (см. § 21).

В модели Куна и др. на всем протяжении реакционной зоны давление предполагается постоянным и равным давлению в плоскости Ч.-Ж.: $P = p/p_1 = 1$. Состояние газа после сжатия в ударной волне изменяется скачком непосредственно от A к C — от (p_0, v_0) до (p_1, v_1) . А для того чтобы в этих условиях для всех сечений зоны сохранялась бы постоянной скорость распространения, требуемая условием стационарности, предполагается, что газ внутри зоны нагревается не только сжатием в ударной волне, но и теплопроводностью за счет тепла, сообщенного взрывчатой смеси при инициировании взрыва из внешнего источника (распространения на детонационную волну гипотезу «горба энтальпии» Льюиса и Эльбе, см. § 15). По мере тепловыделения от реакции сокращается количество тепла, передаваемого теплопроводностью, так что суммарная энтальпия смеси остается на всем протяжении реакционной зоны неизменной, как на рис. 235. Предполагается также, что необходимый поток тепла обеспечивает

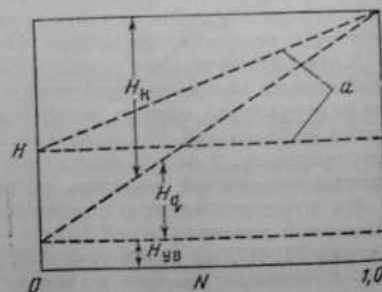


Рис. 235. Изменение компонентов энтальпии газа в детонационной волне по мере выделения тепла реакции: ударной волны — $H_{ув}$; химической энергии — H_q ; энергии, переданной из внешнего источника — H_k . N — доля выделенной химической энергии [64].

* $\theta = 2,3^2 / 4 \cdot 1,3 = 1,02$.

ся электронной теплопроводностью, исходя при этом из повышенной, но вполне конденсированных электронов, обнаруженной в детонационной волне [5] — $10^{20}/\text{см}^3$, что в 10^4 раз превышает равновесную концентрацию. Однако неясно, в какой мере эта гипотеза оправдывается в газовой детонации, где для кислородных смесей H_2 и C_2H_2 концентрация электронов $10^{15}/\text{см}^3$ и близка, по расчетам авторов, к равновесной [44].

При меньшем тепловом потоке, согласно той же модели, потребуется более высокое давление в воспламеняющей ударной волне — $P > 1$, хотя и меньшее, по сравнению с точкой Z , соответствующей модели З. Д. Н. (на рис. 231). Приведенная на рис. 235 одна из таких промежуточных структур детонационной волны иллюстрирует тот факт, что в данной модели характеристики воспламеняющей ударной волны не являются строго фиксированными.

Заметим также, что электронной теплопроводностью не исчерпываются и способы теплопередачи внутри реакционной зоны; возможно, например, образование теплового потока в результате высокочастотных колебаний газа, по-видимому, всегда существующих в детонационной волне (см. § 22).

§ 21. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ СВОЙСТВ УДАРНОЙ И ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ

Ударная волна

Пеймен и Шепхерд [120] измеряли скорости распространения ударной волны и скорости течения в ней, используя ширен-развертки для регистрации самой ударной волны и следующего за ней воздушного потока в ударной трубе (рис. 236). Из уравнений (20.11) и (20.13), при $k = 1,4$, следует:

$$1/\varepsilon = \frac{2,8 p_0 v_0 + 0,4 C^2}{2,4 C^2}, \quad (21.1)$$

По измеренным значениям C определяется $1/\varepsilon$ и при помощи уравнений (20.11) и (20.12)

$$u = C(1 - 1/\varepsilon) \quad (21.1a)$$

Вычисленные скорости частиц для слабых ударных волн ($C = 495-770$ м/сек) совпадают с непосредственно измеренными значениями u — в пределах 225—585 м/сек, с точностью до $\pm 6\%$.

Христиан и Яргер [63] произвели проверку уравнения Гюгоньо для значительно более сильных ударных волн, создаваемых движением в аргоне металлической пластины под действием детонационного взрыва так, что фотографическая регистрация распространения свечения аргона давала скорость распространения ударной волны C , а скорость движения пластины — скорость частиц u . Соотношения между измеренными величинами C и u , в пределах до $C = 8700$ и $u = 7810$ м/сек, чему соответствуют $\varepsilon = p_1/p_0 = 1146$ и $\varepsilon = v_1/v_0 = 9,8$, совпали с вычисленными по уравнению Гюгоньо.

Когда динамическое сжатие в ударной волне представляют как мгновенное изменение состояния газа, при этом предполагают, что изменение скорости течения газа, его плотности, давления и длины свободного пробега, является на протяжении одного или нескольких длин свободного пробега, так что исключается какое-либо участие в процессах молекулярного переноса энергии и вещества — теплопроводности и диффузии.

По состоянию газа после сжатия в ударной волне определяется, при данной скорости распространения, величиной $k = 1 + R/c_{\text{ср}}$, зависящей от распределения энергии между степенями свободы, что требует определенного числа столкновений. Для одноатомного газа $c = \frac{3}{2} R$ и $k = 1,66$, для двухатомного при равновесном распределении по вращательным степеням свободы $c = \frac{5}{2} R$ и $k = 1,4$. Для равновесного распределения энергии по вращательным уровням требуется число столкновений для H_2 — 159—270, N_2 — 7, сухого воздуха — 90 [84]. Еще большее число столкновений необходимо для распределения энергии по колебательным уровням. Чем дальше состояние газа от термодинамического равновесия, тем большая часть энергии сосредоточена в энергии поступательного движения, тем выше фактическая температура газа и ниже его плотность по сравнению с той, которая соответствует данному повышению давления. Ширина фронта ударной волны определяется поэтому расстоянием и соответствующим числом столкновений, на котором завершается достижение равновесного распределения энергии между различными степенями свободы и которое может быть найдено только из опыта. Для этой цели в серии работ Грина и др. [84, 85] использовали то обстоятельство, что при длине волны видимого света того же порядка, что и ширина фронта ударной волны по изменению ее отражательной способности (отношению амплитуд падающего и отраженного света) можно судить об изменении коэффициента рефракции, а по нему — и об изменении плотности газа в направлении распространения ударной волны. Расстояние, на котором устанавливается постоянная плотность, соответствующая скорости ударной волны, и есть фактическая ширина фронта ударной волны. Измерения, проведенные таким методом в ударной трубе, показали, что даже для одноатомного газа аргона имеет место конечная ширина фронта ударной волны, убывающая с увеличением скорости волны соответственно с повышением давления в ней, например, от 23 до 9 длин свободного пробега ($1-2 \cdot 10^{-5}$ см) в пределах $M = 1,11-1,39$.

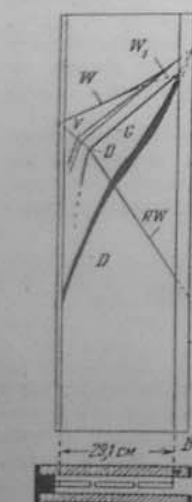


Рис. 136. Регистрация распространения ударной волны в воздухе:

W, W₁ — ударные волны; DW — отраженная от закрытого конца ударной трубы; V и G — волны сжатия, создаваемые потоками воздуха из камер высокого давления; D — след диска диафрагмы (по Пеймену и Шенеру [120]).

Те же измерения дали для азота несколько большую ширину фронта — от 32 до 10λ для $M = 1,13-1,42$. Измеренное относительное увеличение плотности в ударной волне $\Delta\rho/\rho_0$ соответствует значению $k = 1,4$ (т. е. полному установлению равновесного распределения по вращательным степеням свободы) только при относительно низких скоростях волны — до $M < 1,29$, и все более отстает от равновесного, с соответствующим увеличением k и возрастанием M . Таким образом, по мере усиления ударной волны свойства двухатомных газов все больше приближаются к свойствам одноатомных. Особенно наглядно это проявляется в ударной волне в водороде, где требуется значительно большее число столкновений для установления равновесного распределения энергии по вращательным степеням свободы. Здесь ширина фронта ударной волны возрастает до более чем 200λ ($2 \cdot 10^{-4}$ см). Только на этом расстоянии температура и плотность в ударной волне оказываются в соответствии со свойствами двухатомного газа. Ширина фронта ударной волны еще более возрастает при дальней-

шем ее усилении, по мере возбуждения колебательных уровней, для равновесного распределения которых требуется значительно большее число столкновений и время, например, более 150 мксек. в ударных волнах в воздухе и азоте при $M = 2$ и $T = 900^\circ \text{K}$ [87].

Детонационная волна

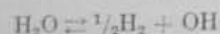
Наиболее легко и точно измеряемой характеристикой детонационной волны является скорость ее распространения, и сопоставление ее со скоростью, вычисленной по формулам классической теории, казалось, должно представить наиболее простой путь опытной проверки теории стационарной волны. Он берет начало еще в работах Жуге, который произвел вычисление характеристики детонационной волны для 20 различных горючих смесей [93, стр. 328]. Все необходимые для вычисления скорости детонационной волны величины, входящие в уравнение (20.23), определяются из двух уравнений методом последовательного приближения. Именно: 1) пренебрегая в правой части уравнения (20.25) членом, содержащим ϵ , и используя эмпирическое выражение для средней теплоемкости типа $C_p = A + BT$ (или более сложное), получают первое приближение для T_1 ; 2) по этому значению T_1 вычисляют k_1 и из уравнения (20.24) — первое приближение для ϵ' ; 3) подставляя ϵ' и k' в уравнение (20.25), находят второе приближение для T_1 и т. д. Как указывалось, по вычисленным таким образом значениям n_1 , k_1 , ϵ_1 , T_1 вычисляется не только D , но и повышение давления в детонационной волне $\pi = p_1/p_0$ по уравнению (20.26). Уже такой приближенный способ определения состояния газа в детонационной волне (n_1 , ϵ_1 , T_1) при использовании явно неточных эмпирических выражений для теплоемкости и без учета диссоциации дал удовлетворительное, а в некоторых случаях даже практически полное совпадение вычисленных и измеренных скоростей детонационной волны, как это видно из приведенных в табл. 26 некоторых результатов Жуге.

Таблица 26
Характеристики детонационной волны в горючих смесях, вычисленные различными авторами

Состав смеси	T_1 , °K	P_1 , атм	D , м/сек		Отклонение от опыта, %	Ссылка на литературу
			вычислено	измерено		
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	3956	17,5	2629	2820 [66]	— 9,3	[93]
	3583	18,05	2806		— 0,5	[108]
	3678	18,06	2852		+ 1,0	[49]
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2$	3314	17,25	3354	3273	+ 2,5	[108]
	3459	17,31	3427		+ 5	[49]
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2$	2650	14,18	3749	3532	+ 6	[108]
	2440	12,78	3943		+ 12	[49]
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2$	3390	17,4	2302	2314	— 0,5	[108]
	3467	17,09	2332		+ 0,7	[49]
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{O}_2$	2970	15,3	1925	1922	0	[108]
	3031	15,32	1940		+ 0,5	[49]
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\text{O}_2$	2596	14,4	1692	1707	— 0,7	[93]
	2620	14,13	1732		+ 1,7	[108]
	2675	13,80	1747		+ 2,3	[49]

Совершенно очевидно, что такое совпадение при заведомо завышенных значениях вычисленных температур (до 4000°) может быть результатом только взаимной компенсации ошибок при определении входящих в уравнение (20,23) величин, например того, что расчет без учета диссоциации приводит к завышенным значениям T , но с одновременным уменьшением, против фактического числа молей на 1 г смеси — n_1 . Что именно это обстоятельство в значительной мере определяет совпадение вычисленных и измеренных скоростей детонационной волны, показывает рассмотрение последующих более точных расчетов температуры и состава продуктов в детонационной волне, с учетом диссоциации и использованием более точных значений для теплоемкостей.

После Жуге такой уточненный расчет произвели Льюис и Фриоф [108] для водородокислородных смесей, разбавленных O_2 , H_2 , N_2 , A и He с учетом равновесий диссоциации:



Для тех же смесей расчеты были повторены позже [49], но с использованием более точных современных термодинамических данных по теплоемкостям, а также с учетом дополнительных равновесий:



Как можно проследить по табл. 26, использование более точных значений для теплоемкостей и более полный учет диссоциаций существенно сказывается на величине T_1 и соответствующих значениях n_1 и k_1 . Но, как отмечается в работе [49], несмотря на использование в расчетах более точных значений теплоемкостей и более полный учет возможных видов диссоциаций по сравнению с расчетами Льюиса и Фриофа [108] и Скоракса [126], результаты старых и новых расчетов различаются не более чем на 1,6%. Более того, можно заметить, что уточненные расчеты почти во всех случаях дали большее отклонение от измеренных скоростей детонационной волны. Следует поэтому согласиться с тем, что «соответствие вычисленных и измеренных скоростей еще не является доказательством полного установления термодинамического равновесия в детонационной волне» [49, стр. 1084].

Упомянем также о работе Пика и Трапа [122], в которой в результате уточнения расчета равновесной скорости детонации в смесях $C_2H_2 + O_2$ и методики ее измерения получено значительное *возрастание* расхождений между экспериментальными и теоретическими ее значениями — более чем на 20%. Это привело авторов к заключению, что, по крайней мере, в данном случае определение скорости детонации не может служить «надежной» основой для оценки состояния газа в детонационной волне. В то же время термодинамический расчет, не давая, по-видимому, достоверных абсолютных величин, характеризующих состояние продуктов детонации, правильно отражает их *относительное* изменение в соответствии с изменением скорости детонации.

Так, например, эти расчеты дали одно из наиболее убедительных подтверждений вывода теории детонации о том, что ее скорость при неизменной температуре сгорания должна быть прямо пропорциональна $V_{a_1} \sim V \sqrt{1/M}$, где M — средний молекулярный вес продуктов сгорания. Это

показано в табл. 27 для водородокислородных смесей, разбавленных He и A (когда температура сгорания остается неизменной и изменяется только плотность газа). Значения M в этой таблице определены по термодинамическому равновесному составу продуктов, приведенному в [49].

Таблица 27

Скорости детонационной волны в смесях $2H_2 + O_2$, разбавленных He и A , по данным измерений Льюиса и Фриофа [108] (Л.-Ф.) и Бергеса, Грина и Кистяковского [49] (Б.-Г.-К.)

$2H_2 + O_2 +$	Температура в ДВ, °K	Скорость ДВ, м/сек		D_{He}/D_A по		$\bar{M}$ по Б.-Г.-К.	$\sqrt{\bar{M}_A/\bar{M}_{He}}$
		Л.-Ф.	Б.-Г.-К.	Л.-Ф.	Б.-Г.-К.		
1,5 He	3515	3010	3249			10,8	
1,5 A	3515	1950	2153	1,55	1,51	24,5	1,50
5 He	3198	3160	3072			7,7	
5 A	3198	1700	1788	1,85	2,04	32,5	1,79

Более или менее близкое совпадение вычисленной и измеренной скорости ДВ (или других характеристик) может служить и для отбора наиболее достоверных значений, используемых в таком расчете термодинамических величин. Приведем несколько примеров таких расчетов.

Рассмотрим прежде всего вопрос об определении *теплоты диссоциации* CO , CN , N_2 и *теплоты сублимации* углерода. Первые определения этого рода были произведены в работе Зельдовича и Ратнера [5] на примере детонации в смесях дигидана с кислородом, особенно подходящих в этом отношении ввиду того, что при достигаемых здесь температурах (до 6000° K) оказываются в значительной мере диссоциированными даже такие прочные двухатомные молекулы, как N_2 .

Сопоставляя для эквимолекулярной смеси ($C_2N_2 + O_2$) скорости детонации, вычисленные с использованием известных и различных значений теплот диссоциации D_{CO} , D_{CN} и сублимации углерода λ_C , с измеренной скоростью 2628 м/сек * [66], авторы приходят к выводу, что лучшее совпадение вычисленной скорости (2610 — 2660 м/сек) получается при $D_{CO} = 210$ ккал; $D_{CN} = 134$ ккал и $\lambda_C \geq 124$ ккал.

Отбор значения λ_C был уточнен в работе Кистяковского и Зиммана [101], в которой вычислены скорости детонации ацетиленокислородных смесей с избытком C_2H_2 при двух наиболее распространенных значениях $\lambda_C = 170$ и 141 ккал. Наилучшее совпадение вычисленных и измеренных скоростей детонации (например, 2816 и 2826 м/сек для 53%-ной смеси) было получено при $\lambda_C = 170$ ккал, на основании чего это значение теплоты сублимации углерода принято как наиболее достоверное.

Наконец, на примере кислородных смесей дигидана Кистяковским с сотрудниками [96] были проведены расчеты и измерения скорости детонации для отбора одного из двух значений теплоты диссоциации азота $D_{N_2} = 9,76$ эв и 7,38 эв, а также наиболее достоверного значения D_{CO} и D_{CN} . Наилучшее совпадение с измеренными скоростями детонационной волны было получено при $D_{N_2} = 9,76$ эв (225 ккал); $D_{CO} = 11,1$ эв (256 ккал) и $D_{CN} = 7,6$ — 8,5 эв (175 — 196 ккал). Однако, как отмечают авторы, если скорость реакции диссоциации N_2 будет определяться энергией активации, соответствующей найденной для него теплоте диссоциации активации, соответствующей найденной для него теплоте диссоциации

* В цитированной статье, кроме того, приводится и поправочное значение $D = 2667$ м/сек, полученное Диксоном в очень узкой трубке.

нии, то для установления равновесия на 90% потребуется, по крайней мере, 100 мксек, а за такое время даже в трубе диаметром 10 см, в которой производились измерения скорости детонационной волны, возмущения от стенок трубы достигнут ее оси, нарушив, таким образом, стационарный режим распространения детонации*.

Таким образом, либо оказывается невозможным в пределах отведенного времени установление термодинамического равновесия для диссоциации азота: $N_2 \rightleftharpoons 2N$, но тогда утрачивает смысл и определение теплоты диссоциации N_2 , либо, как отмечают авторы, необходимо «предположить, что более быстрое установление равновесия обеспечивается другой более быстрой реакцией, требующей меньшую энергию активации по сравнению с теплотой диссоциации данной двухатомной молекулы (N_2)» [96, стр. 883]. В настоящее время никаких конкретных предположений, отвечающих этим условиям, не имеется.

Дополнительно заметим, что значение D_{N_2} , полученное из расчетов и измерений в детонационной волне, совпадает с тем, которое дают измерение и расчеты для распространения в азоте мощной ударной волны. При скорости волны $C = 9740$ м/сек газ сжимается до $\varepsilon = \rho_1/\rho_0 = 13$, $\pi = p_1/p_0 = 990$, причем степень диссоциации азота составляет около 0,75. Лучшее совпадение значений ε и π , определенных по непосредственно измеренным значениям C и π и вычисленных из уравнения Гюгоньо, получено при использовании в расчете состояния газа в ударной волне более высокой теплоты диссоциации азота 9,76 эв.

При использовании расчетов скорости детонационной волны для отбора значений термодинамических величин необходимо учитывать, что в процедуре расчета обычно варьируются численные значения одновременно для группы величин, например, D_{CO} , D_{CN} и λ_C при постоянной D_{N_2} , в расчетах [5], или D_{CO} , D_{CN} и D_{N_2} при постоянной теплоте λ_C в расчетах [96], так что совпадение вычисленной и измеренной скорости детонации апробирует соответствующую комбинацию числовых значений для данной группы термодинамических величин. При этом не исключена возможность получения требуемого (экспериментального) значения скорости детонационной волны в результате взаимной компенсации погрешностей в оценке отдельных величин, а не в результате правильности их абсолютных значений.

Рассмотрим теперь вопрос о стадийности горения углерода в детонационной волне. В начальном периоде исследования детонации в газах в скорости детонационной волны видели величину, непосредственно отражающую количество выделившегося при сгорании тепла. Так, сопоставляя скорости детонационной волны в смесях дициана разного состава (см. табл. 28), Диксон обратил внимание на то, что «эквивалентная смеси соответствует не только наивысшая скорость (распространения) взрыва, но что разбавление этой смеси кислородом производит более сильное замедляющее действие, чем соответствующее разбавление азотом, ясно показывая этим, что весь избыточный сверх эквивалентного состава кислород является в самой детонационной волне инертным газом» (см. [52, стр. 176—177]).

На этом основании был сделан вывод, что в детонационной волне углерод сгорает только до CO, так что здесь полностью используется только кислород эквивалентной смеси. В смесях же стехиометрической и с избытком O_2 сгорание протекает в две стадии:

1. $C_2N_2 + 2O_2 = 2CO + O_2 + N_2$ — в самой волне;
2. $2CO + O_2 + N_2 = 2CO_2 + N_2$ — за фронтом волны.

* При температуре продуктов детонации около 6000° К скорость распространения возмущения равна приблизительно $1,5 \cdot 10^5$ см/сек, а время распространения на пути 5 см составляет примерно $3 \cdot 10^{-8}$ сек.

Таблица 28
Скорости детонационной волны в смесях дициана с кислородом
(по данным Диксона [66])

Состав смеси	Скорость детонации, м/сек	Состав смеси	Скорость детонации, м/сек
$C_2N_2 + O_2$	2728	$C_2N_2 + O_2 + 2O_2$	2110
$C_2N_2 + O_2 + O_2$	2324	$C_2N_2 + O_2 + 2N_2$	2166
$C_2N_2 + O_2 + N_2$	2398		

Наконец, в качестве решающего подтверждения этого вывода приводятся фотографические снимки, показывающие возрастание длительности свечения в детонационной волне при переходе от эквивалентной смеси к стехиометрической смеси.

Представления Диксона о стадийном сгорании углерода, возникшие из наблюдений над детонацией в смесях дициана, были связаны с фактом крайне замедленного сгорания CO в отсутствие влаги. Но в дальнейшем гипотеза стадийного сгорания была распространена и на детонацию углеводородных смесей, к которым эти соображения уже не были применимы, поскольку вода здесь образуется в процессе сгорания. Однако тот факт, что скорость детонации в стехиометрических смесях этилена, ацетилена и метана также оказывается ниже, чем в смесях состава, соответствующего сгоранию C в CO (как это видно из табл. 29), снова привел к решающему заключению, что: 1) взрывное сгорание углеводородов происходит в две различные стадии, из которых только первая связана с распространением взрывной волны, и 2) в волне углерод сгорает вначале только до окиси углерода, которая сгорает в углекислоту уже за фронтом волны» [52, стр. 179].

Таблица 29
Скорости детонации в смесях углеводородов с кислородом [52]

Стехиометрическое уравнение реакции	D, м/сек
$CH_4 + O_2 = CO + H_2O + H_2$	2528
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	2322
$C_2H_4 + 2O_2 = 2CO + 2H_2O$	2581
$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$	2368
$C_2H_2 + O_2 = 2CO + O_2$	2961
$C_2H_2 + 2,5O_2 = 2CO_2 + H_2O$	2391

Гипотеза о стадийном сгорании углерода в детонационной волне, предполагающая заведомо неполное выделение теплоты сгорания в детонационной волне, с исключением из теплового баланса теплоты сгорания CO $\rightarrow$ CO₂, по существу несовместима с термодинамической теорией, которая исходит из полного выделения энергии сгорания в детонационной волне, в соответствии с термодинамическим равновесием. Отсюда следует, что если и в перечисленных смесях — дициана, углеводородов, рассчитанные

по термодинамически равновесным значениям температуры и состава продуктов скорости детонации окажутся близкими к измеренным, тем самым автоматически отпадает, как необоснованная, гипотеза стадийного сгорания. Это было впервые показано в цитированной работе Зельдовича и Рагнера [5], в которой на примере разбавленных смесей дициана было показано удовлетворительное совпадение вычисленных и измеренных скоростей детонации, например: для смеси $C_2N_2 + 3O_2$ $D_{\text{выч}} = 2135$ м/сек; $D_{\text{измер}} = 2110$ м/сек; для смеси $C_2N_2 + O_2 + 2N_2$ $D_{\text{выч}} = 2265$ м/сек; $D_{\text{измер}} = 2166$ м/сек.

Тот же вывод был получен в работе Дёринга и Шена [70], рассчитавших скорости детонации кислородных смесей дициана и метана в более широком диапазоне составов. Из результатов этих расчетов наглядно видна причина наблюдаемого превышения скорости детонационных волн в эксперименте наблюдаемого превышения скорости детонационных волн в эксперименте наблюдаемого превышения скорости детонационных волн в эксперименте.

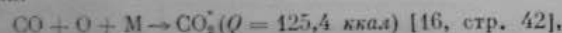
$$\text{для смеси } (CH_4 + O_2): T_1 = 3320^\circ K, n_1 = 0,064$$

$$\text{для смеси } (CH_4 + 2O_2): T_1 = 3700^\circ K, n_1 = 0,047,$$

так что отношение скоростей детонации для этих смесей приблизительно пропорционально $\sqrt{n_1 T_1} \approx 1,09$, что совпадает с отношением измеренных значений $D = 2528/2322 = 1,09$.

Термодинамический состав продуктов и равновесная температура в точке Ч.Ж. не только дают, без привлечения дополнительных гипотез, наблюдаемое соотношение скоростей детонации и их абсолютные значения (с отмеченными выше ограничениями), но и могут объяснить наблюдаемые изменения с составом длительности свечения детонационных взрывов.

Если принять, что основным источником видимого свечения продуктов детонационных взрывов, содержащих СО, являются рекомбинационные реакции:



то фотографически регистрируемая длительность свечения, определяемая концентрацией в продуктах детонации атомов О, должна резко возрастать при переходе от эквимолекулярной смеси ($C_2N_2 + O_2$) и ($C_2N_2 + O_2 + N_2$) с очень низкой концентрацией атомов О к стехиометрической смеси ($C_2N_2 + 2O_2$), со значительно более высокой концентрацией атомов О (около 17%). Аналогичное соотношение для концентрации атомов О в продуктах детонации и длительности свечения за фронтом детонационной волны имеет место и для углеводородокислородных смесей (0,3% для $CH_4 + O_2$ и 4,2% для $CH_4 + 2O_2$). Рекомбинационные реакции этого типа связаны с дополнительным выделением тепла и представляют в термодинамическом отношении подлинное догорание за фронтом детонационной волны. Например, в смеси ($C_2N_2 + 2O_2$) полная рекомбинация атомов О и реакции с СО связана с превращением около 40% наличного количества СО в CO_2 . Однако, в отличие от предполагаемой Диксоном «стадийности» горения углерода, это превращение осуществляется не в нарушение термодинамического равновесия, а в процессе его непрерывного изменения за фронтом детонационной волны.

Из-за отсутствия экспериментальных данных по ионизации продуктов детонационного взрыва в настоящее время трудно судить о том, в какой

мере длительность свечения за фронтом детонационной волны связана с рекомбинацией ионизированных продуктов, аналогично предполагаемому источнику вторичного свечения при взрывах в замкнутом объеме (см. § 20).

Влияние давления на скорость детонационной волны

В соответствии с формулой (20.23) скорость детонационной волны, подобно скорости ударной и акустической волн, не должна непосредственно зависеть от начального давления. В то же время еще с опытов Диксона и Гуге наблюдалось значительное понижение скорости детонации с понижением начального давления ниже атмосферного. Помимо увеличения относительной доли теплотермостойкости, это понижение скорости детонации может быть обусловлено косвенным эффектом увеличения с понижением давления диссоциации и соответствующим снижением равновесной температуры T_1 в точке Ч.Ж. Однако возможность такого объяснения была отвергнута Жуге на том основании, что «возрастание скорости детонационной волны с начальным давлением наблюдалось Диксоном как для смесей, сгорающих с уменьшением объема ($2H_2 + O_2$), так и для смесей, сгорающих без изменения объема ($CH_4 + 2O_2$)» [93, стр. 337], имея в виду, что степень диссоциации должна была бы возрастать с понижением давления только в первом случае и оставаться неизменной во втором случае.

Аргументация Жуге, основанная на предположении, что изменение числа молекул при сгорании определяется стехиометрическим уравнением реакции, например $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$, связана с очевидным недоразумением, поскольку фактические реакции диссоциации при сгорании и метана и водорода идут с увеличением числа молекул, например: $N_2 = 2N$; $O_2 = 2O$; $H_2O = OH + \frac{1}{2}H_2$; $CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$ и т. д. Поэтому для выяснения поставленного вопроса было бы необходимо сопоставить влияние давления на скорость детонации в системах, для которых основные реакции диссоциации идут либо с возрастанием, либо без изменения числа молекул. Представителем первых могут служить исследованные ранее смеси ($2H_2 + O_2$), ($CH_4 + 2O_2$) и многие другие; в качестве образца системы второго типа в опытах [32] была выбрана смесь ($H_2 + Cl_2$), для которой основной реакцией диссоциации можно было предполагать реакцию $H_2 + Cl_2 = 2HCl$. Насколько справедливо допущение здесь пренебрежение другими реакциями диссоциации, например $Cl_2 = Cl + Cl$, будет видно a posteriori на основании полученных результатов.

Для обеспечения установления стационарной детонационной волны с постоянной скоростью и достаточной точности ее измерения была применена методика фотографической регистрации на движущейся пленке, но с тем отличием от обычно применяемой, что вместо измерения танген-

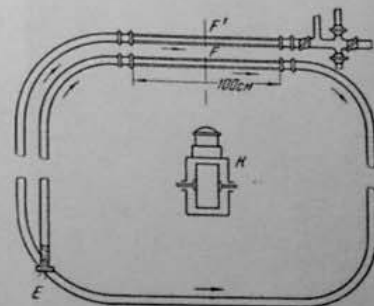


Рис. 237. Схема аппаратуры для измерения скорости стационарной детонационной волны. E — искровой промежуток; K — фотореагистр [32].

* Возможность влияния теплотермостойкости на распространение детонационной волны будет рассмотрена в § 22.

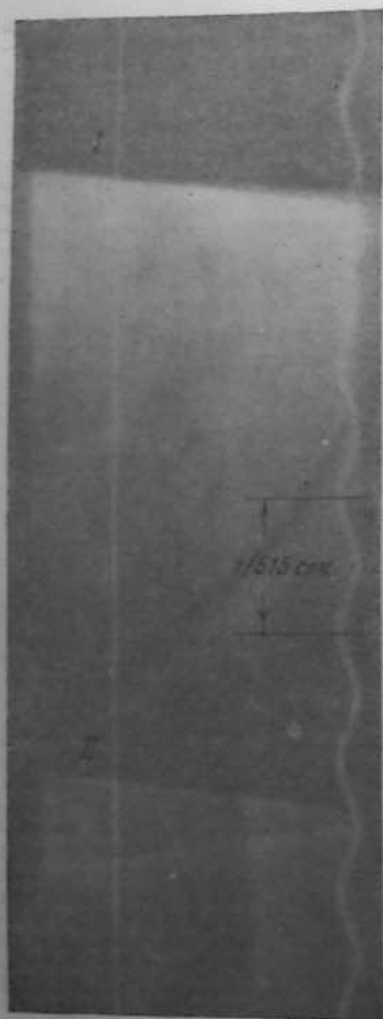


Рис. 238. Фоторегистрация следа детонационной волны в двух параллельных секциях стеклянных труб в аппаратуре, приведенной на рис. 237 [32].

о том, что диссоциация здесь не связана с изменением числа молекул, т. е. что основной реакцией диссоциации является, как было принято, реакция $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$.

Этот вопрос был исследован также в работе Зельдовича и Ратнера [5].

са угла наклона фотографического следа пламени измерялся временной интервал между двумя параллельными следами пламени при фотографировании его распространения в двух параллельных стеклянных отрезках длиной железной трубы (рис. 237 и 238). Расстояние между двумя соответствующими точками этих отрезков, например $F - F'$, непосредственно измеренное, составляло 16 м, что давало возможность, при относительно невысокой скорости фотографической развертки, измерить с достаточно большой точностью время прохождения волны, а по параллельности обоих следов иметь гарантию установления стационарного режима ее распространения. Применение тщательно высушенных смесей ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2$) практически исключало реакцию хлора со стенками железной трубы и изменение концентрации хлора в процессе опыта. Основные результаты измерений, приведенные на рис. 239, показывают, что в одних и тех же пределах давлений 200—760 мм рт. ст. скорость детонации непрерывно повышается для смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ и остается строго постоянной ($D = 1730$ м/сек) для смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$. Сам факт постоянства скорости детонации для этой смеси означает, что, во всяком случае, в условиях данной трубы (диаметром 25 мм) и в этих пределах изменения давления тепловые потери не сказываются на состоянии газа в точке Ч.Ж., так что наблюдаемое изменение скорости детонации для других смесей остается приписать только происходящему при этом изменению степени диссоциации и температуры и состава продуктов детонации. Постоянство скорости детонации смесей $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ в пределах давлений 200—1000 мм рт. ст. свидетельствует

результаты расчетов которых, с учетом диссоциации Cl_2 и H_2 , приведены в табл. 30.

Как видно из табл. 30, при понижении давления несколько возрастает степень диссоциации Cl_2 и H_2 на атомы, в результате чего снижается температура T_1 , при почти неизменном значении n , так что вычисленная скорость детонации снижается в этих пределах давлений на 2,5%, как отмечают авторы, «так же сильно, как в гремучей смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ » (по тем же

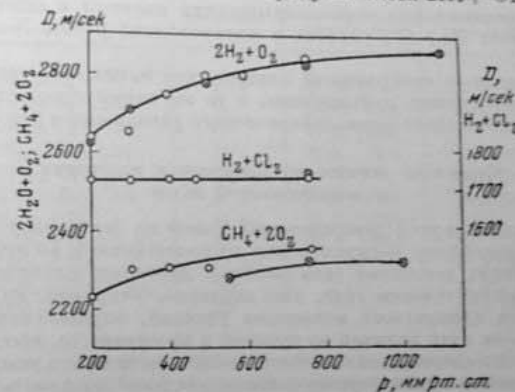


Рис. 239. Зависимость скорости детонации от давления:

○ — [32] × — [67].

расчетам). Эти результаты оказываются в решительном несоответствии с опытом не только для смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, но и для смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$, для которой измеренные скорости детонации (как по нашим данным, так и по данным Диксона) уменьшаются в пределах 760—200 мм рт. ст. не на 2,5,

Таблица 30

Продукты детонации смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ (по Зельдовичу и Ратнеру [5])

p, мм рт. ст.	T, °K	Концентрация продуктов, %					n, м.
		HCl	H ₂	Cl ₂	Cl	H	
760	3130	80,11	5,74	0,20	12,51	1,44	1,075
100	2970	78,21	6,18	0,12	13,79	1,70	1,083

а на 7,5%, притом в условиях, исключаяющих возможность заметного снижения скорости детонации от тепловых потерь. Остается предположить, что в точке Ч.Ж. (до возникновения волны разрежения) осуществляется не полное, а частичное термодинамическое равновесие, именно только для тех реакций, скорость которых достаточно велика применительно к рассуждаемому времени в детонационной волне.

В смеси ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2$) HCl образуется в результате чередующихся реакций прямой цепи (см. § 4): $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ ($E \approx 3$ ккал) и $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ ($E \approx 6$ ккал), идущих при практически неизменной концентрации атомов H и Cl (если пренебречь их рекомбинацией в процессе самой реакции), и с достаточно большой скоростью благодаря малой энергии активации. Соответственно, может устанавливаться за время, отводимое в детонацион-

ной волне, и вытекающее из равновесия для элементарных реакций цепи разрушающего равновесия: между исходными и конечными продуктами $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$, не зависящее от давления. Наоборот, для диссоциации $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}$, для которой энергия активации выше 57 ккал (теплоты диссоциации Cl_2), скорость реакции может быть недостаточна для достижения равновесной концентрации атомов Cl (в отличие от условий в пламенах с реакциями этого типа — см. § 13). Возможность такого кинетического объяснения расхождения термодинамических расчетов с опытными данными для смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ указана в цитированной работе Зельдовича и Ратнера [5].

Из приведенных соображений следует, что повышение температуры, увеличивающее степень диссоциации, в то же время способствует установлению более полного термодинамического равновесия в детонационной волне.

Опытные данные по давлению и плотности в детонационной волне

Модель стационарной детонационной волны по Зельдовичу и др. приводит к определенному распределению по расстоянию и во времени всех характеризующих состояние газа величин: давления, плотности, температуры, скорости течения газа, как показано, например, на рис. 233. Независимо от конкретного механизма реакций, определяющего протекание изменения этих величин во времени и пространстве, всегда, в соответствии с этой моделью, должно иметь место определенное снижение давления и плотности от их первоначальных значений во фронте воспламеняющей ударной волны до значений, которые устанавливаются после сгорания (в предположении полного термодинамического равновесия). Однако ввиду чрезвычайной кратковременности детонационных процессов наиболее прямой путь опытной проверки данной модели — непосредственное измерение давления и плотности в зоне детонационной волны встречает особые методические трудности.

Измерению давления в детонационной волне посвящено значительное число работ. К ним относится, например, работа Кемпбелла с сотрудниками [56]. Данная работа является, по-видимому, первым опытом систематических измерений давления в стационарной детонационной волне различных газовых смесей. Давление в детонационной волне оценивалось по предельной толщине медной диафрагмы, отделяющей две секции длинной детонационной трубы, при которой наступал разрыв диафрагмы. По фотографическим регистрациям в стеклянных отрезках перед и за диафрагмой проверяется установление стационарной детонационной волны перед диафрагмой и ее восстановление за ней, после ее разрыва. При оценке давления в детонационной волне, соответствующего разрыву диафрагмы, принимается, что в условиях «резкого возрастания давления во взрывной волне давление, вызывающее разрыв диафрагмы данной толщины, должно составить половину от статического давления разрыва» (стр. 386).

Как видно из табл. 31, с измеренными давлениями в детонационной волне практически одинаково хорошо совпадают как значения p_1 , вычисленные исходя из полного термодинамического равновесия, так и без учета диссоциации продуктов, т. е. исходя из стехиометрических уравнений сгорания. Здесь снова проявляется отмеченный ранее в отношении скопления детонационной волны компенсации понижения температуры увеличением числа молекул при учете диссоциации.

Как видно из полученных в опытах Кемпбелла [56] фоторегистратов, пламя за диафрагмой возникает значительное время спустя после отражения детонационной волны от диафрагмы. Судя по тому, что этот интервал

Таблица 31

Давления в детонационной волне, измеренные по разрыву диафрагмы [56] и вычисленные при $p_0 = 1$ атм с учетом и без учета диссоциации продуктов

Состав смеси	Давление в детонационной волне, атм		
	измеренное	вычисленное	
		с учетом диссоциации	без учета диссоциации
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	20,4	18,05 [108]	17,5 [93]
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\text{O}_2$	15	18,06 [49]	14,4 [93]
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\text{O}_2$	15	14,13 [108]	—
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\text{H}_2$	15	13,8 [49]	14,4 [93]
$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	34,0	—	36,3 [56]
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 2\text{O}_2$	31,0	34,6 [70]	29,2 [56]
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$	41,5	31,0 [70]	—
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2,5\text{O}_2$	34	43,5 [97]	30 [56]
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2$	41,5	—	41,1 [56]
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 + 3\text{O}_2$	34	—	31,6
$2\text{CO} + \text{O}_2$	23	—	17,2 [93]

времени возрастает с увеличением толщины диафрагмы, он, в основном, определяется не задержкой воспламенения, а длительностью воздействия детонационной волны на диафрагму до ее разрыва. В данном случае, при толщине диафрагмы ниже предельной (0,11 вместо 0,14 мм), это время составляет около $1,0 \cdot 10^{-4}$ сек., а в случае предельной толщины — около $1,4 \times 10^{-4}$ сек. Можно поэтому предполагать, что разрыв диафрагмы обусловлен относительно длительным воздействием давления в детонационной волне, а не значительно более высокого, но кратковременного давления ударной волны при ее отражении от диафрагмы.

Как отмечает Гордон [82], при отражении детонационной волны в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ создается давление, превышающее в 2,4 раза равновесное давление детонации, что близко к тому значению коэффициента перехода от статической калибровки к сопротивлению на разрыв при динамической нагрузке, который принят в опытах Кемпбелла с сотрудниками. Можно поэтому принять, что полученные в них давления близки к давлениям в точке Ч.-Ж.

В опытах Когарко и Зельдовича [13] детонационное давление в водородовоздушных смесях измерялось «кренерным» методом, по обжатиям медных конусов, при отражении детонационной волны от торца труб диаметром 300 мм. Сопоставление на рис. 240 измеренных и вычисленных давлений в отраженной детонационной волне (как суммы статического давления в отраженной детонационной волне, создаваемого полностью заторможенным ния в точке Ч.-Ж. и давления, создаваемого полностью заторможенным массовым потоком) показывает более или менее близкое совпадение тол-

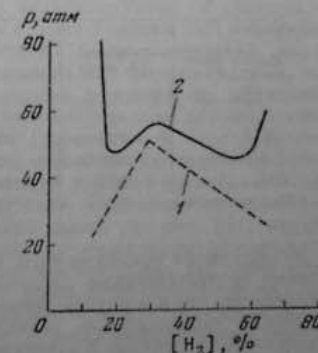


Рис. 240. Давления при отражении детонационной волны в водородовоздушных смесях:

1 — вычисленные; 2 — измеренные (по Когарко и Зельдовичу [13]).

ко вблизи стехиометрической смеси. С приближением к концентрационным пределам, которые в условиях данных опытов — большой диаметр трубы и воспламенение мощным детонатором (вес около 30 г), значительно расширены, измеренное давление все больше превышает вычисленное — непосредственно у пределов почти в 3 раза. По мнению авторов, это — непосредственно у пределов почти в 3 раза. По мнению авторов, это — непосредственно у пределов почти в 3 раза. По мнению авторов, это — непосредственно у пределов почти в 3 раза.

В дальнейшем Когарко [14] были проведены измерения давления при отражении детонационной волны в различных кислородных смесях методом Гопкинсона [91]. Метод состоит в том, что давление отражения ударной волны передается через неподвижный стальной стержень отделенному от него припаянной поверхностью свободно подвешенному стальному стержню, отклонение которого и является мерой сообщаемого ему импульса. При сокращении длины отлетающего стержня и, соответственно, времени пробега в нем падающей и отраженной волн во всех случаях повышается регистрируемое среднее давление отражения, как это видно из табл. 32, а максимальное давление отражения (зарегистрированное при минимальной длине отлетающего стержня) всегда значительно превышает давление отражения детонационной волны после завершения химической реакции, т. е. в точке Ч.-Ж.

Таблица 32

Давления отражения, измеренные методом отлетающего стержня [14] и вычисленные для детонационной волны после завершения реакции (ДВ), ударной волны с давлением, равным детонационному ($УВ_p = const$) и ударной волне со скоростью, равной детонационной ($УВ_C = const$)

Состав смеси	Скорость ДВ, м/сек	Давления отражения, кг/см ²			
		измеренное	ДВ	$УВ_C = const$	$УВ_p = const$
$2H_2 + O_2$	2820	69,5	48,0	245	103
$C_2H_6 + 5O_2$	2530	202	110	414	207
$CH_4 + 2O_2$	2322	174	70,5	480	210
$CH_4 + 2O_2 + 2N_2$	2030	154	56	214	107

Исходя снова только из того, что измеренные давления отражения превышают соответствующие давления для детонационной волны, делается заключение, что и в случае детонации кислородных смесей, с относительно малой длительностью реакции, обнаруживается зона повышенного давления по сравнению с давлением в точке Ч.-Ж.

В какой же мере это «повышенное давление» отражения определяет структуру детонационной волны? Для ответа на этот вопрос наблюдаемое давление отражения следует сопоставить с тем, которое должно иметь место при отражении ударной волны с давлением: $p_{ув} = p_{с=const}$ (модель З. Д. Н.) или $p_{ув} = p_{ч.ж.}$ (модель равного давления). Давления отражения могут быть вычислены по значениям давления в набегающей ударной волне — p_1 и начальному давлению p_0 по формулам — либо Измайлова *

$$p_2/p_1 = \frac{(3k-1)p_1 - (k-1)p_0}{(k-1)p_1 + (k+1)p_0} \quad (21.2)$$

* Эта формула использована для расчета давлений в отраженных ударных волнах в работе Белкина [1].

либо Куранта и Фридрихса:

$$p_2/p_1 = \frac{(2u^2 + 1)p_1/p_0 - p^2}{2p_1/p_0 + 1} \quad (21.3)$$

где $u^2 = (k-1)/(k+1)$ [18, стр. 156].

При расчете приведенных в табл. 32 давлений отражений принято $k = 1,4$ (при меньшем его значении получаются большие значения p_2) и для модели З. Д. Н. $p_1 = 1,8 p_{ч.ж.}$, а для модели равного давления $p_1 \approx p_{ч.ж.}$. Как видно из таблицы, максимальные давления отражения во всех случаях значительно ниже давлений отражения ударных волн «равной скорости» и в трех случаях из четырех ниже давления отражения ударной волны с давлением, как в точке Ч.-Ж.

Таким образом, само наличие в детонационной волне зоны с повышенным давлением отражения, по сравнению с давлением для продуктов детонации, еще не может служить для характеристики воспламеняющей ударной волны. Но то, что максимальные давления отражения, соответствующие минимальному времени отражения * 2 мксек, оказываются ниже давлений отражения чистой ударной волны даже с давлением в ней, как в точке Ч.-Ж., означает, что уже в течение самого процесса сжатия в ударной волне развивается значительное тепловыделение от реакции.

В опытах Гордона [82] измерения давлений в детонационной волне осуществлялись пьезодатчиками, помещенными в жидкости, наполняющей боковой отросток детонационной трубы (диаметром 4 см), устраняя таким способом возможный эффект отражения ударной волны от мембраны датчика. Как видно из типичной осциллограммы на рис. 241, максимальное давление регистрируется после быстрого подъема давления в течение нескольких микросекунд. Величина этого пика давления для смеси $2H_2 + O_2$ равна вычисленному равновесному давлению в детонационной волне, а в разбавленных смесях несколько выше равновесных, как видно из табл. 33**. Однако и это превышение далеко от вытекающего из модели Зельдовича отношения давлений в ударной волне и равновесного — около 2 : 1.

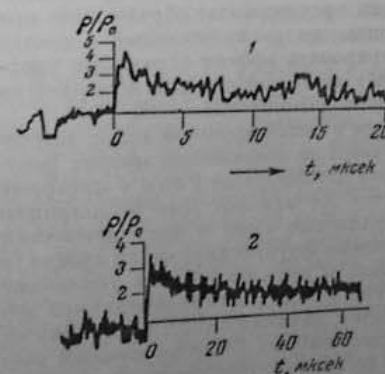


Рис. 241. Регистрация давления в детонационной волне смеси $2H_2 + O_2$
Рис. 242. Регистрации относительного повышенного давления в детонационной волне смеси $2H_2 + O_2$:
1 — $p_0 = 65$ мм рт. ст.; 2 — $p_0 = 26$ мм рт. ст.
(по Кистляковскому и Киязу [106]).

* Это время пробега прямой и отраженной ударных волн в отлетающем стержне минимальной длины.

** Вычисленное автором давление для этой смеси $p_1 = 19$ атм выше рассчитанных другими авторами (см. табл. 26); исходя из этого повышенного значения p_1 отмечается, что для гремучей смеси (измеренное) давление ниже теоретического [82, стр. 582].

Таблица 33

Давление в стационарной детонационной волне [82]

Состав смеси	Давление в атм. при $p_0 = 1$ атм.	
	измеренное	вычисленное
$H_2 + 1/2 O_2$	18,3	18,0 (19,0)
$H_2 + 2O_2$	18,0	15,3
$H_2 + 3O_2$	16,0	14,1

Рассчитанные для 20%-ной водородовоздушной смеси давления — равновесное и в воспламеняющей ударной волне, составляют: $p_1 = 13$ атм и $p_2 = 23$ атм. Измерения давления в проходящей детонационной волне для этой смеси не производилось; вместо этого было измерено давление при отражении детонационной волны от водной поверхности — 44 атм, которое, по расчетам автора, соответствует давлению в падающей волне с завершением реакции более чем на 90%.

Тот факт, что ни в проходящей, ни в отраженной детонационной волне не были обнаружены повышенные давления воспламеняющей ударной волны, по мнению автора, объясняется тем, что даже в относительно разбавленных воздушных смесях с $\alpha = 1,7$ реакция завершается на 90% за время подъема давления во фронте ударной волны.

Однако наблюдаемое в разбавленных смесях повышенное давление на боковой стенке может быть вызвано и особыми свойствами детонационной волны вблизи пределов детонации, связанными с явлением так называемого детонационного спина (см. § 22). Если предполагать образование при «спине» наклонного фронта ударной волны, то расположенный в стенке датчик давления будет частично регистрировать эффект отражения ударной волны. В таких измерениях поэтому всегда необходим контроль за ориентировкой фронта волны относительно датчика давления.

Для регистрации изменения плотности в детонационной волне Кистяковский и др. применили метод, основанный на поглощении мягких рентгеновских лучей при прохождении их через детонирующий газ, к которому для усиления поглощения примешивается Хе или Кг. Для регистрации интенсивности проходящего через бериллиевые окна и зону детонации пучка X-лучей в качестве детектора применен флуоресцирующий кристалл (Lucite) с фотоэлектронным умножителем, с дополнительным усилением на входе в катодный осциллоскоп. Другие детали экспериментальной методики см. в работе [100]. После ряда работ, начиная с [95], были получены осциллограммы, подобные приведенным на рис. 242 с начальным резким скачком плотности и последующим ее спадом. Это сразу было истолковано, как «... прямое доказательство в пользу теории Зельдовича — Неймана для реакционной зоны в детонационной волне» [98].

Однако все дальнейшие измерения, с возможным сокращением инерционности регистрирующей схемы, неизменно показывали, что наблюдаемое максимальное повышение плотности составляет не более $2/3$ от того, которое следовало бы ожидать в воспламеняющей ударной волне равной скорости. Так, для детонационной волны в смесях $2H_2 + O_2 + 1Xe$ ($2Xe$) максимальное сжатие оказалось в пределах 3,1—3,7, а вычисленное для ударной волны равной скорости — 5,1 и 4,7 соответственно.

Наблюдаемое сжатие в детонационной волне не только ниже его значения в ударной волне равной скорости, но и в ударной волне с давлением, равным давлению в точке Ч.-Ж. Для приведенных двух смесей вычислен-

ные из этого условия, при $p_{Ч.-Ж.} = 17,7$ и 16,2, значения $\varepsilon = \rho/\rho_0$ составили 4,5 и 4,4 соответственно *.

Несоответствие с теоретической моделью детонационной волны произошло и в том, что наблюдаемое повышение плотности остается практически неизменным при весьма значительном изменении теплоемкости смеси, например, при переходе от $2H_2 + O_2 + 6,5 He + 1,5 Xe$ ($\varepsilon_{max} = 3,6$) к смеси $CH_4 + 2O_2 + Xe$ ($\varepsilon_{max} = 3,5$). Между тем, в соответствии с данным уменьшением $k = R/c_v + 1$ должно было бы иметь место увеличение ε с 3,9 до 7,7.

В итоге этих измерений стало несомненным лишь то, что тепловыделение от реакции в детонационной волне, соответствующее наблюдаемому снижению плотности от начального скачка во фронте ударной волны до равновесного значения в точке Ч.-Ж., происходит на конечном отрезке времени, представляющем общую длительность реакции в детонационной волне. Сама же характеристика воспламеняющей ударной волны осталась при этом неопределенной.

Исходя из модели ЗДН, следует предполагать, что интенсивная экзотермическая реакция возникает уже в самом ходе сжатия в ударной волне, в течение времени около 1 мксек. Но это делает принципиально невозможным прямое определение плотности в ударной волне не только потому, что это время меньше предела разрешимости существующих методов регистрации плотности, но и потому, что за это время не устанавливается равновесное распределение для вибрационной энергии молекул. Это означает, что вызванное тепловыделением от реакции снижение от первоначальной плотности во фронте ударной волны до наблюдаемого максимума несколько ослаблено снижением температуры вследствие релаксации вибрационной энергии [61].

§ 22. ПРЕДЕЛЫ ДЕТОНАЦИИ И СТРУКТУРА ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ

В теории распространения стационарной детонационной волны скорость химической реакции входит только в качестве фактора, определяющего возможность осуществления равновесия для различных элементарных реакций диссоциации. С другой стороны, поскольку даже равновесные концентрации активных частиц, создаваемые при температурах детонационной волны, чрезвычайно велики, естественно, что свойства стационарной детонационной волны не могут изменяться от добавок небольших количеств химически активных веществ. Так, неоднократно отмечалась неизменяемость скорости стационарной детонационной волны в смесях углеводородов с кислородом при добавке к ним небольших количеств тетраэтилсвинца [72] заведомо не влияющих на термические свойства смеси, что иногда интерпретировалось, как одно из решающих доказательств принципиального различия природы так называемого «стука» в двигателях с явлением детонационной волны.

Наглядной демонстрацией отсутствия прямого влияния скорости реакции на свойства стационарной детонационной волны являются сравнительные измерения скорости детонации в сухих и влажных смесях окиси углерода с кислородом. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе Бона и др. [54]. После неправильного заключения Диксона о росте скорости детонационной волны в смесях $2CO + O_2$ по мере повышения в них содержания влаги, основанного на измерениях, проведенных в условиях поддержания влаги, основанного на измерениях, проведенных в условиях неустойчивого режима детонации, в работе Кемпбелла и др. [57]

* Заметим, что различные плотности в воспламеняющей ударной волне для двух моделей детонационной волны составляют не более 13%, в то время как средняя погрешность измерений плотности, по оценке авторов, равна $\pm 15\%$ [100, стр. 828].

было показано равенство скоростей детонации в тех же смесях — влажных и высушенных над CaCl_2 . Наконец, более детальными опытами Бона с сотрудниками было установлено, что скорость стационарной детонационной волны в смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, высушенной над P_2O_5 , приблизительно на 3% превышает скорость в смеси, насыщенной парами воды при 17° (1810 и 1760 м/сек соответственно). Авторы приписывают это снижение скорости детонации разбавляющему эффекту водяных паров. Наблюдаемое снижение скорости детонации от введения 2% H_2O соответствует снижению температуры ($T \sim D^2$) приблизительно на 6%, что может быть результатом не столько разбавления смеси водяными парами, сколько поглощения части теплоты сгорания на диссоциацию H_2O .

Наиболее непосредственно значение кинетических свойств смеси приобретает для предельных условий, при которых возможно распространение стационарной детонационной волны, т. е. для пределов детонации.

Пределы детонации

Основное свойство детонационной волны — ее стационарность, сохраняется только в определенных условиях, например в определенных границах концентрации. Спад скорости распространения волны при разбавлении смеси и был принят в качестве критерия, определяющего концентрационные пределы детонации, в первом систематическом исследовании этого вопроса Вендландом [131]. При воспламенении водородовоздушных смесей различного состава ударной волной, создаваемой детонацией в гремучей смеси в начальном отрезке трубы, регистрируемая на двух участках трубы скорость распространения, как это показано на рис. 243, остается неизменной с расстоянием только до концентраций водорода, превышающих 18%, и снижается с расстоянием для более бедных смесей. Применением описанной ранее методики измерения скорости детонационной волны (§ 24), с проверкой ее постоянства на большом отрезке трубы, было показано, что в трубе того же диаметра (20 мм) при воспламенении детонационной волной смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, пределы для водородовоздушных смесей составляют: нижний — 20,5% H_2 ($D = 1618$ м/сек) и верхний — 65% H_2 ($D = 1935$ м/сек) [23].

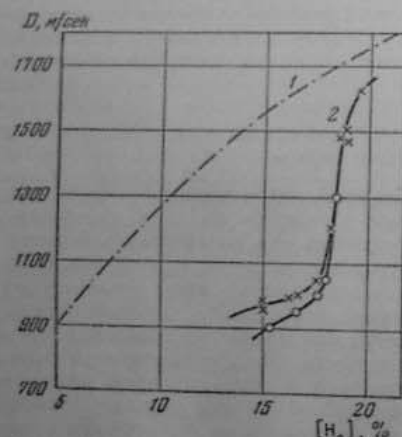


Рис. 243. Изменение скорости детонации при изменении концентрации H_2 в смесях с воздухом: 1 — результат расчета; 2 — результаты опытов (по Вендланду [131]).

Наличие пределов детонации, по Вендланду, объясняется ограниченным временем, отводимым в детонационной волне для химической реакции, с одной стороны, и уменьшением скорости реакции с разбавлением смеси, с другой, что, в свою очередь, приводит к неполному выделению теплоты реакции в отводимое для нее время и, соответственно, к снижению температуры в зоне реакции, дальнейшему снижению ее скорости и т. д. В результате прогрессивного снижения температуры и скорости реакции распространение стационарной детонационной волны становится невозможным.

Та же идея о прогрессивном снижении температуры в детонационной волне и скорости реакции в ней использована Зельдовичем [4] в тепловой теории детонационных пределов, но с тем видоизменением, что учитывает уменьшения скорости реакции и увеличения протяженности зоны реакции — аналогично схеме прогрессивного снижения температуры на пределах распространения пламени (см. § 15).

В понятии тепловых потерь объединены и прямые потери тепла теплоотдачей от нагретого в ударной волне газа к стенке и косвенные — потери на торможение. При наличии теплопотерь в зоне реакции, точка детонационной волны, достигается, согласно теории, тогда, когда скорость теплопотерь как раз уравнивается скоростью тепловыделения от реакции, поскольку дальнейшее тепловыделение уже не может привести к росту температуры и скорости детонационной волны. Таким образом, время, располагаемое для реакции — это время до сбалансирования тепловыделения теплопотерями. Из того, что для столба свежего газа, охватываемого детонационной волной, т. е. длиной D , тепловыделение за единицу времени пропорционально сечению, а теплоотдача в стенки — боковой поверхности и окружности трубы, следует, что это время должно возрастать пропорционально диаметру трубы. В итоге вызванное теплопотерями относительное снижение скорости детонационной волны по сравнению со скоростью в отсутствие теплопотерь D

$$\frac{\Delta D}{D} \sim \frac{\tau_p \cdot D}{\delta}, \quad (22.1)$$

т. е. непосредственно определяется соотношением между временем реакции τ_p и величиной d/D , определяющей время, предоставленное для реакции (так называемое время теплоотдачи и торможения)*.

Снижение скорости детонации приводит к соответствующему снижению температуры и давления в воспламеняющей ударной волне и удлинению времени реакции. В соответствии с экспоненциальной зависимостью времени реакции от температуры $\tau_p \sim \exp(E/RT)$, увеличение τ_p всегда превосходит удлинение располагаемого времени из-за уменьшения скорости детонации $\tau \sim 1/D$, что приводит к уменьшению доли теплоты реакции, которая успевает выделиться до достижения точки Ч.-Ж. Таким образом, к непосредственным тепловым потерям в стенку добавляются потери от недовыделения теплоты реакции. При достаточно большом снижении скорости детонации баланс между тепловыделением и теплопотерями вообще становится невозможным, что делает невозможным и стационарный режим распространения детонационной волны. Предельное снижение скорости на пределе детонации

$$\Delta D_{\text{пред}} = \frac{RT_{\text{Ч.-Ж.}}}{E} D, \quad (22.2)$$

где $T_{\text{Ч.-Ж.}}$ температура в точке Ч.-Ж. для детонационной волны без потерь, т. е. соответствующая скорости D .

Формула (22.2) может быть использована для определения скорости детонационной волны без потерь, т. е. соответствующей бесконечно большому времени реакции.

* Аналогичное выражение дано и в работе Дёринга [69, стр. 432] в качестве «вероятного» предположения.

примерно 1,4 рч. ж., близок к максимальному превышению над равновесным давлением в опытах Гордона и, как можно предполагать, обязан неравновесному распределению выделившейся теплоты реакции по степеням свободы (вибрационным) и завышенной трансляционной температуре газа.

Влияние физико-химических условий на пределы детонации

Влияние давления

Как видно из приводимых ниже данных, длительность реакции в детонационной волне изменяется пропорционально p^{-1} ; поэтому в трубе данного диаметра условие (22.5) с повышением давления должно выполняться в более разбавленных смесях. Это подтверждается заметным расширением концентрационных пределов детонации с повышением давления, например в опытах Бретона и Лафитта [105, стр. 56], приведенных в табл. 34.

Таблица 34

Влияние начального давления на пределы детонации [55]

Смесь	Начальное давление, атм	Концентрация горючего, %, на пределах детонации	
		нижний	верхний
H_2-O_2	1	15	90—90,4
	8,7	13,9—14,3	91—91,3
H_2 -воздух	1	15,5—18,8	—
	8,7	14,8—15,1	—
NH_3-O_2	1	25,0—25,4	—
	8,7	27,2—27,5	—

С другой стороны, влияние начального давления проявляется и в существовании для смеси данного состава *минимального давления*, ниже которого становится невозможным распространение детонации при любом иницирующем источнике воспламенения — так называемого *предела детонации по давлению*. Так, по данным опытов Мурадяна и Гордона [114], для 18%-вой водородовоздушной смеси этот предел лежит между 95 и 195 мм рт. ст.

Влияние начальной температуры смеси

Значительно менее ясным является вопрос о влиянии на пределы детонации (и вообще на распространение детонации) начальной температуры смеси. В немалой мере это обязано трудностям опыта в условиях повышенных температур, когда осложняется применение длинных труб, необходимых для установления стационарной волны и измерения ее скорости; затрудняется фоторегистрация из-за снижения активности свечения при уменьшении начальной плотности, и осложняется полное устранение предварительного окисления смеси в нагретой трубе. Именно из-за этих трудностей мы располагаем лишь единичными измерениями скорости детонационной волны и пределов детонации при повышенной температуре.

В работе Диксона 1893 г. [52, стр. 175] приводятся скорости детонационной волны для кислородной смеси водорода и этилена при начальных

температурах 10 и 100°, измеренные в трубе длиной 100 м и диаметром 6 мм.

Повышение температуры исходной смеси *снижает* скорость детонации на 1—2%, что соответствует снижению температуры в точке Ч.-Ж. на 2—4%. Это, хотя и небольшое, снижение температуры в детонационной волне при повышении начальной температуры детонирующей смеси может быть результатом только возрастания потерь из зоны реакции. Сама возможность проникновения волны разрежения в зону реакции в условиях

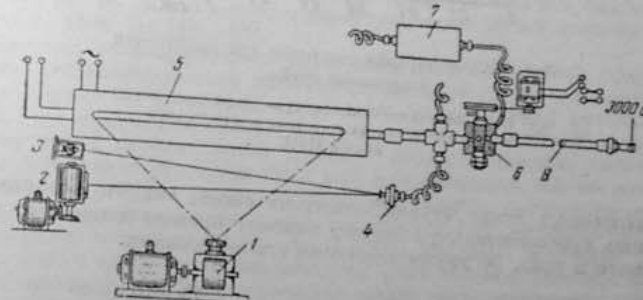


Рис. 246. Схема аппарата для исследования влияния температуры на пределы детонации:

1 и 2 — фоторегистры; 3 — осветитель; 4 — оптический манометр; 5 — печь со взрывной трубой; 6 — перепускной кран с моторным приводом; 7 — резервуар; 8 — труба с воспламеняющей смесью (ИХФ АН СССР).

данного опыта подтверждается тем, что время распространения волны разрежения по сечению трубы при детонации смеси ($2H_2 + O_2$) составляет $3 \cdot 1,8/2,8 \approx 2$ мсек, что, судя по известным данным, близко к длительности реакции в этих условиях. Можно поэтому предполагать, что в трубе большого диаметра, когда проникновение волны разрежения в зону реакции оказалось бы невозможным, должен был бы исчезнуть и эффект снижения скорости детонации при повышении начальной температуры. Влияние начальной температуры на пределы детонации водородовоздушных смесей исследовалось в работе [33] на установке, схематически показанной на рис. 246, в которой заранее приготовленная смесь (в автоклаве с мешалкой) перепускалась краном с двумя каналами, имевшими сечение, равное сечению трубы, в предварительно откачанную взрывную трубу длиной 1,5 м и диаметром 20 мм, из стекла «ширекс». Труба была помещена в электрической печи с продольным окном. Давление в резервуаре задавалось таким, чтобы после перепуска во взрывную трубу устанавливалось атмосферное давление. При дальнейшем повороте крана взрывная труба соединяется с зажигающей трубкой того же диаметра, заполненной смесью $2H_2 + O_2$, детонирующей от зажигания искрой. По регистрации давления, образец которой приведен на рис. 247, можно было контролировать время наполнения и пребывания смеси в трубе до момента

* В монографии Лафитта [104] приведены результаты измерений скорости детонации при более высоких начальных температурах кислородных смесей — 480° для водорода и 550° для метана. Скорость детонации при этом снижалась до 2000 м/сек в смеси $2H_2 + O_2$ и до 2100 м/сек в смеси $CH_4 + 2O_2$, т. е. приблизительно на 200 м/сек по сравнению со смесями, имевшими исходную температуру 10°. Однако это снижение по сравнению со смесями, имевшими исходную температуру 10°, можно было бы назвать и частичным окислением смеси на стенках длинной трубы, в которой производились измерения.

ее воспламенения, установкой подвижного контакта на перепускном крае.

Изучение фоторегистратив, часть которых воспроизведена в статье [133], показывает заметное усиление невоспроизводимости результатов

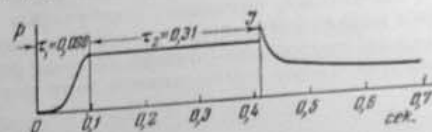


Рис. 247. Регистрация давления при наполнении варивной трубы.

τ_1 — длительность нарастания, τ_2 — время пребывания смеси в трубе до воспламенения детонационной волны [133].

при повышенных температурах подогрева смеси, так что мы получаем здесь лишь приблизительную оценку нижнего предела детонации, характеризующего в табл. 35 двумя крайними его значениями.

Таблица 35

Нижний концентрационный предел детонации в смесях водорода с воздухом при различных начальных температурах [33]

$T_0, ^\circ\text{C}$	20	100	150	200	300	500	490
(H ₂) в пределе, %	21	21—22	19—22	17—21	17—21	17—22	20

Приведенные в табл. 35 результаты показывают также, что повышение T_0 до 100—150° несколько затрудняет возникновение детонации и только при более высоких температурах (выше 200°) явно облегчает его; при повышении температуры выше 200° снижается скорость детонационной волны при данной концентрации H₂.

Как отмечалось, последний эффект вызван более быстрым распространением по сечению трубы волны разрежения. Таким образом, в отношении пределов детонации проявляются два противоположных действия начального подогрева — непосредственное, обусловленное повышением температуры в ударной волне с данным повышением давления и облегчающее воспламенение, и косвенное, связанное с ускорением распространения волны разрежения и торможением реакции в детонационной волне. Судя по приведенным данным, в условиях узкой трубы до 150° преобладает косвенное, а при более высоких температурах — прямое действие предварительного подогрева. И только в трубах шире предельного диаметра, определяемого по условию (22.5), косвенное действие подогрева исчезает, и повышение начальной температуры должно приводить к неизменному расширению пределов детонации*.

* Вопрос о влиянии температуры на пределы детонации и, в частности, трактовка экспериментального материала, относящегося к детонации водородовоздушных смесей, являлся предметом дискуссии в статьях [33а] и [26а].

Влияние диаметра трубы на пределы детонации

Из соотношения (22.5) следует, во-первых, возможность оценки длительности зоны реакции по величине критического диаметра (до сих пор неиспользованная) и, во-вторых, возможность расширения пределов детонации при увеличении диаметра трубы. Это второе следствие подтверждено экспериментально. В цитированной работе Когарко и Зельдовича [13] при воспламенении водородовоздушных смесей зарядом весом 30 г детонации до концентрации 15% (нижний предел) и 63,5% H₂ (верхний предел): 18,3—59% H₂ [131, 55].

В опытах, проводившихся в трубе диаметром 18 мм [24], при воспламенении стехиометрической метановоздушной смеси детонационной волной не только не удавалось осуществить стационарной детонационной волны, но возникающее пламя угасало на расстоянии 20—30 см от входа инициирующей детонационной волны в метановоздушную смесь. Но в опытах Пеймана и Шенхерда [119] при воспламенении той же метановоздушной смеси в трубе диаметром 30 см при помощи детонатора весом более 50 г наблюдалось возникновение нестационарной детонационной волны со скоростью в пределах 1820—1950 м/сек. Наконец, в опытах Когарко 1958 г. [15] в трубе такого же диаметра с зажиганием навеской взрывчатого вещества до 70 г было зарегистрировано распространение стационарной детонационной волны со скоростью около 1600 м/сек в воздушных смесях метанового газа в пределах концентраций 6,3—13,5%; детонационная волна разрушалась при переходе в трубу диаметром 22 мм.

Влияние физико-кинетических свойств смеси на пределы детонации

В противоположность отсутствию какого-либо эффекта небольших добавок на скорость стационарной детонационной волны, было обнаружено резко выраженное действие добавок, заведомо не изменяющих термических свойств смеси, на условия возникновения детонации.

По данным работы [25], в воздушной смеси CO стехиометрического состава, не детонирующей в трубе диаметром 18 мм при зажигании детонационной волной смесями 2H₂ + O₂ или C₂H₆ + 3,5O₂, при добавке около 1% H₂ или 0,3% C₂H₂ устанавливалась стационарная детонационная волна «спиновой» структуры со скоростью 1460—1480 м/сек. Как отмечалось, в той же трубе и тех же условиях инициирования не детонируют и воздушные смеси метана, в том числе и при добавке до 5% H₂ (там же). Но при добавке 0,3% C₂H₄ или «пентана» (из нефти) в тех же условиях устанавливалась стационарная «спиновая» детонационная волна со скоростью 1460 м/сек [26].

В кислородных смесях CO с содержанием более 80% CO детонация становится невозможной при высушивании над P₂O₅, в то время как в присутствии влаги детонируют смеси с 90% CO [55]. Аналогично этому в смеси 2,5 CO + O₂ детонация становится невозможной при удалении водорода и водородосодержащих веществ [96].

Особого внимания заслуживает тот факт, что водородовоздушная смесь с 15% H₂ детонирующая при концентрации паров воды 5·10⁻³, становится неспособной к детонации при повышении концентрации H₂O до 5·10⁻⁴ [83]. Если принять, что это действие воды обусловлено особой эффективностью ее молекул в обрыве цепей по реакции: H + O₂ + M(H₂O) → HO₂ + M(H₂O), то проявление такого эффекта при столь малых добавках воды означает, что возможность детонационного воспламенения опреде-

ляется при столь же малой доле превращения, т. е. в самом начале реакционного процесса. Приведенные примеры промотирующего действия добавок следует соответственно отнести за счет облегчения стадии зарождения активных центров. Это очевидно в отношении добавок действия H_2 , H_2O или C_2H_2 к смесям CO . Действие добавок «пентанов» на детонацию метановоздушных смесей также может быть связано с облегчением стадии зарождения. Так, разрыв связи CH в изопентанах требует заведомо меньшей энергии по сравнению с метаном [17]. Что касается C_2H_4 , то для него менее ясен механизм стадии зарождения. Но уже само наличие промотирующего эффекта добавок при детонации указывает, что детонационное воспламенение лимитируется стадией зарождения активных центров, которой должны определяться и кинетические характеристики брутто-реакции в детонационной волне.

Кинетические характеристики воспламенения в детонационной волне

Развитие современных методов регистрации быстро протекающих изменений состояния газа открыло возможность непосредственного наблюдения за развитием реакции и воспламенения в ударной волне.

В работе [81] для этой цели была применена регистрация изменения поглощения света, проходящего через детонирующую в ударной трубе смесь водорода с кислородом, к которой примешивалось небольшое количество йода. Основным результатом этих наблюдений, как отмечают авторы, является то, что полная диссоциация йода наступает без признаков предварительного усиления поглощения света (которое указывало бы на повышение давления без реакции), и что начало свечения от детонации совпадает с фронтом ударной волны в пределах разрешающей способности данной методики (2–3 мксек). Таким образом, снова подтверждается, что завершение периода индукции воспламенения происходит уже в процессе сжатия в ударной волне.

Если принять, что реакция в детонационной волне завершается в точке Ч.-Ж., то по времени относительного снижения степени сжатия:

$$(\varepsilon_{\max} - \varepsilon) / (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\text{Ч.-Ж.}})$$

можно определить время реакции для данной доли превращения. Таким способом в [100, 62] для детонации в смеси $2H_2 + O_2 + 0.5 Xe$ получено, что $t_{50\%}$ и $t_{75\%} \sim p_0^{-1/2}$ в пределах $p_0 = 24-70$ мм рт. ст. Полагая $\pi = p/p_0 = \text{const}$, можно на этом основании принять для брутто-реакции в детонационной волне этой смеси второй порядок.

В работе [48] длительность свечения в детонационной волне смеси $C_2H_2 + O_2$, определяемая по осциллограммам тока фотумножителя, возрастала с 1,5 до 7,6 мксек при понижении начального давления с 50 до 2 мм рт. ст., т. е. пропорционально величине $p_0^{-1/2}$. Если оценивать по длительности свечения время реакции, это соответствует порядку брутто-реакции $n = 1,5$.

Исходя из абсолютных значений длительности реакции в детонационной волне, можно оценить фактор вероятности эффективности столкновений $\varphi \cdot \exp(-E_{\text{эф}}/RT)$, а в предположении определенного значения стерического множителя φ , и величину $E_{\text{эф}}$ для реакции в детонационной волне. При этом для общего числа двойных столкновений и для фактора вероятности принимаются средние для всей зоны реакции значения температуры и давления, как в точке Ч.-Ж. Но пренебрежение конечный результат расчета — величину $E_{\text{эф}}$.

Для детонационной волны в смеси $C_2H_2 + O_2$, исходя из длительности свечения по [48], при $p_0 = 50$ мм рт. ст. $t_p = 1,5$ мксек. Согласно [101] для этой детонационной волны $T_{\text{Ч.-Ж.}} = 4000^\circ K$ и $\pi = p_{\text{Ч.-Ж.}}/p_0 = 40$, так что $p_{\text{Ч.-Ж.}} = 2,63$ атм. Соответствующее полному числу столкновений время реакции $t_p = N/Z$, где N — число молекул в 1 см³ в условиях реакционной зоны. В данном случае время реакции $t_p = 1,6 \cdot 10^{-3}$ мксек, и вероятность эффективных столкновений:

$$P = 1,6 \cdot 10^{-3} / 1,5 = \varphi \cdot \exp(-E_{\text{эф}}/4000 R) \approx 10^{-2}. \quad (22.6)$$

Решение (22.6) относительно $E_{\text{эф}}$ дает:

для

$$\begin{aligned} \varphi &= 1; E_{\text{эф}} = 56 \text{ ккал}, \\ \varphi &= 0,1; E_{\text{эф}} = 37 \text{ ккал}. \end{aligned}$$

Аналогичный расчет для детонационной волны в смеси $2H_2 + O_2$, для которой при $p_0 = 20$ мм рт. ст. $t_p \approx 20$ мксек*, дает время реакции, соответствующее полному числу столкновений около $9 \cdot 10^{-3}$ мксек.

Вероятность реакции: $9 \cdot 10^{-3} / 20 = 4,5 \cdot 10^{-4} = \varphi \cdot \exp(-\frac{E_{\text{эф}}}{R \cdot 3700})$, откуда:

для

$$\begin{aligned} \varphi &= 1; E_{\text{эф}} = 71 \text{ ккал}, \\ \varphi &= 0,1; E_{\text{эф}} = 62 \text{ ккал}, \\ \varphi &= 0,01; E_{\text{эф}} = 45 \text{ ккал}. ** \end{aligned}$$

Последнее значение совпадает с энергией активации реакции зарождения $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$, вычисленной Семеновым [29]. Нам неизвестна реакция зарождения для воспламенения ацетилена. Но, судя по сильному промотирующему детонацию действию небольших его добавок, требуемая для него энергия должна быть меньше, чем для воспламенения алканов.

Полученные в двух рассмотренных примерах величины $E_{\text{эф}}$ и эффективного порядка реакции $n_{\text{эф}} = 2$ дают основание определить детонацию как высокотемпературное цепотечно-тепловое воспламенение, лимитируемое зарождением активных центров.

С этой точки зрения является необоснованной трактовка детонационного воспламенения, как чисто цепного. Так, в работе [47] детонационные пределы для смесей H_2 рассчитываются решением системы уравнений: зависимости температуры и давления в ударной волне от ее относительной скорости ($M = C/c_0$) и соотношения между температурой и давлением в условии цепного воспламенения — равенства скорости реакции разветвления: $H + O_2 \rightarrow OH + H$, и половины скорости реакции обрыва: $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$. В работе [129] не без удивления констатируется отсутствие... для детонации в смесях метана с кислородом, в прямой и отраженной ударных волнах ограниченной полуостровом области воспламенения, имея в виду полуостров цепного воспламенения, как на рис. 7.

В действительности, для воспламенения в ударной волне, помимо выполнения условия цепного взрыва, необходима также определенная скорость тепловыделения, соответствующая ограниченному времени для реакции.

* Примечание Кистяковского в работе [81].

** Приведенный в работе Зельдонича расчет $E_{\text{эф}}$ для реакции в детонационной волне, основанный на изменении времени реакции с концентрацией H_2 в его смесях с воздухом, дал, как отмечает автор, «... совершенно неприемлемые» и при том резко различные значения $E_{\text{эф}}$ — от 20 до 5 ккал для смесей близких составов. В действительности же представляется сомнительной сама возможность оценки $E_{\text{эф}}$ таким способом, поскольку у пределов детонации с изменением $T_{\text{Ч.-Ж.}}$ изменяется не только длительность, но и полнота превращения в детонационной волне.

Кинетическая характеристика детонационного воспламенения в применении к углеводородам означает, что динамическое сжатие в ударной волне приводит к высокотемпературному воспламенению, в то время, как изэнтропическое сжатие поршнем — к низкотемпературному многостадийному воспламенению (см. § 9). Для выяснения причины этого различия в природе воспламенения двумя способами сжатия сравним состояние газа при сжатии в ударной волне и поршнем при одинаковом повышении давления, например $\pi = 20$. В ударной волне этому соответствует, по уравнению (20.8), степень сжатия $\varepsilon = 4,6$ и повышение температуры $\theta = 20/4,6 \approx 4,35$, с конечной температурой сжатия, при $T_0 = 300^\circ \text{K}$, $T_1 \approx 1300^\circ \text{K}$. При сжатии поршнем, с тем же показателем $k = 1,4$ (т. е. без учета тепловых потерь) повышение температуры составит:

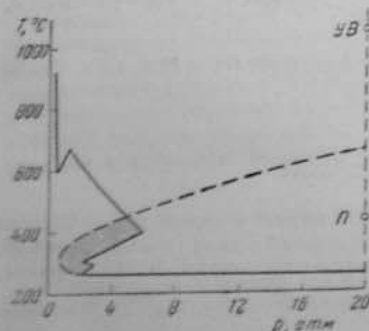


Рис. 248. Состояние углеводородо-воздушной смеси после сжатия поршнем (П) и в ударной волне (УВ) на диаграмме самовоспламенения.

$$\theta = \pi^{(k-1)/k} \approx 20^{0.28} \approx 2,3,$$

а конечная температура сжатия $T_c \approx 700^\circ \text{K}$. Как видно из рис. 248, температура сжатия в ударной волне при данном давлении заведомо выше, а температура сжатия поршнем — ниже температуры, отвечающей границе раздела зон низкотемпературного и высокотемпературного воспламенения.

Хотя высокая температура сжатия может быть получена и при сжатии поршнем, при соответственно повышенной начальной температуре (в данном примере — до 260°), однако при этом многостадийное воспламенение развивается уже до начала сжатия.

Характеристика воспламеняющей ударной волны

Кинетическая характеристика детонации, как высокотемпературного воспламенения, подтверждается и результатами прямого определения свойств воспламеняющей ударной волны. Простейший способ измерения для этой цели скорости ударной волны привел, однако, к получению совершенно неправдоподобных результатов.

Шенхерд [127], используя ударную трубу, в которой секция высокого давления заполнялась сжатым воздухом, а низкого давления — кислородными смесями метана и этилена, определял скорость воспламеняющей ударной волны по непрерывной пилирен-развертке, а скорость и характер диафрагмой минимальные скорости, давления и температуры в ударной волне, при которых наблюдается воспламенение, переходящее в детонацию, равны:

$$\begin{aligned} \text{для } (\text{CH}_4 + 2\text{O}_2) \quad C &= 750 \text{ м/сек; } p = 5,8 \text{ атм; } T = 248^\circ \\ (\text{CH}_4 + 3\text{O}_2) \quad C &= 600 - 550 \text{ м/сек; } p = 3,5 \text{ атм; } T = 165 - 120^\circ \end{aligned}$$

Фей [76] при определении параметров воспламеняющей ударной волны смеси ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) также использовал метод ударной трубы с воздухом в секции высокого давления, но заменив непосредственную регистрацию скорости ударной волны ее расчетом по известным формулам [89, 125],

на основании измерения только давлений разрыва диафрагмы p_2 и начального давления воспламеняемой смеси p_0 :

$$p_2/p_0 = \left[\frac{2k_0}{k_0+1} M^2 - \frac{k_0-1}{k_0+1} \right] \cdot \left[1 - \frac{k_2-1}{k_0+1} \left(\frac{c_0}{c_2} \right) (M-1/M) \right]^{-1}, \quad (22.7)$$

где c — скорость звука, индексы относятся соответственно: 0 — к начальному состоянию смеси перед сжатием, 2 — к ударной волне, 2 — к состоянию в секции высокого давления. По рассчитанному из уравнения (22.7) числу $M = C/c_0$ вычисляется повышение температуры в ударной волне:

$$T_1/T_0 = 1 + \frac{2k_0(k_0-1)}{(k_0+1)^2} (M^2-1) + \frac{2(k_0-1)}{(k_0+1)^2} (1-1/M^2). \quad (22.8)$$

В части опытов воспламенение наблюдали при нормальном отражении ударной волны от пластины и вычисляли состояние газа в отраженной ударной волне. Измеренная таким способом минимальная температура воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в ударной волне равна: при воспламенении непосредственно у диафрагмы около 130° ; при воспламенении на расстоянии около 60 см от диафрагмы, с заполнением этого интервала буферной смесью $\text{H}_2 - \text{N}_2$ с тем же молекулярным весом, около 360° .

Оба исследования дали, таким образом, неправдоподобно низкие значения температуры воспламенения в ударной волне (до $120-130^\circ$), значительно меньшие по сравнению с температурами воспламенения от сжатия поршнем, например, 546°C для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ по опытам Фалька [74], и несравнимым с температурами сжатия, которые должны иметь место в детонационной волне даже при давлении в ударной волне, как в точке Ч.-Ж. При объяснении этих аномально заниженных температур воспламенения в ударной волне Штейнберг и Каскан [128] предположили, что в непосредственной близости от диафрагмы, где плоская ударная волна заведомо отсутствует и где условия осложнены отражениями ударных волн от боковых стенок трубы и друг о друга, нельзя применять и соответствующих плоской волне расчетных формул. Для элиминирования этих осложняющих и неподдающихся учету факторов авторы поставили опыты по воспламенению в ударной трубе так, чтобы диафрагма была отделена от секции с воспламеняемой смесью буферным столбом газа — смесью горючего с азотом. При помощи заслонки две секции трубы сообщались непосредственно перед разрывом диафрагмы. Основные измерения относились к воспламенению при отражении ударной волны от торца трубы, закрытого прозрачной пластиной. Необходимая для расчета состояния газа в прямой и отраженной ударной волне скорость распространения ударной волны непосредственно измерялась по сигналам фотоумножителей, регистрирующих моменты прохождения ударной волны мимо окон по отклонению луча пилирен-методом.

Хотя, как отмечается авторами, только при воспламенении в отраженной волне получается достаточно воспроизводимые данные, но и они, судя по графикам рис. 249, далеки от регулярной зависимости. В частности, отсутствует явное влияние давления и на минимальную температуру воспламенения (что отмечается авторами), и на задержку воспламенения при данной температуре, как это видно на рис. 249. Поэтому нельзя считать достаточно обоснованными аппроксимацию этих данных принятыми в координатах $\lg \tau - 1/T$, и соответствующие эмпирические формулы:

$$\begin{aligned} \text{для смеси } (2\text{H}_2 + \text{O}_2): \quad \tau &= 3,4 \cdot 10^{-4} \exp(11000/T_2) \\ \text{для смеси } \text{C}_2\text{H}_6 \text{ с воздухом:} \quad \tau &= 2,8 \cdot 10^{-5} \exp(19000/T_2) \end{aligned} \quad (22.9)$$

где T_3 — расчетная температура в отраженной волне), а также полученные таким способом величины эффективной энергии активации. Эти результаты дают лишь приблизительную оценку минимальной температуры воспламенения в ударной волне при задержке около 400 мксек, т. е. в условиях,

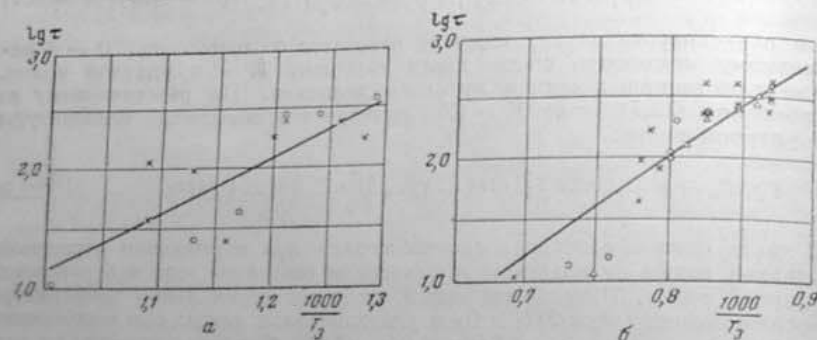


Рис. 249. Задержки воспламенения в отраженной ударной волне:

а) смесь $2H_2 + O_2$: $\times$ — 260 мм рт. ст., $\circ$ — 300 мм рт. ст. б) смесь пропана с воздухом: $\circ$ — 100 мм рт. ст., $\times$ — 200 мм рт. ст. (по Штейнбергу и Касану [128]).

сравнимых с воспламенением от сжатия поршнем, и температуры воспламенения при минимальной задержке, меньше 10 мксек, близкой к задержке воспламенения в детонационной волне.

Таблица 36

Температура воспламенения в ударной волне [128]

Состав смеси	Температура, °C	p, атм	τ , мксек
$2 H_2 + O_2$	530	5—7,5	300—400
	730	—	0
$C_3H_8 + \text{воздух}$	880	14	350—470
	1030	—	0

Для смеси $2H_2 + O_2$ температуры воспламенения от сжатия поршнем — 550° по Фальку [74] и 530° по Диксону [68]. Это означает, что воспламенение от сжатия в ударной волне и изэнтропического сжатия для данной смеси развивается по одинаковому механизму — теплового взрыва с реакцией, идущей через простые разветвления цепи.

Для пропановоздушной смеси отсутствуют необходимые для сравнения данные по воспламенению от изэнтропического сжатия. Наиболее подходящими в этом отношении являются данные по воспламенению стехиометрической бутановоздушной смеси в работе Рёгенера (см. § 9). Как видно из приведенных в ней экспериментальных данных (см. рис. 11 оригинала), минимальная температура воспламенения от сжатия поршнем с $\tau \approx 8$ мксек соответствует давлению сжатия $p_c = 20$ атм при $T_3 = 120^\circ$ и $p_c = 25$ атм при $T_3 = 70^\circ$. Расчет по формуле: $T_c = (p_c/p_a)^{1/k}$ с $k = 1,3$ дает температуру воспламенения 510 и 440° соответственно.

Таким образом, для алкано-воздушных смесей минимальная температура воспламенения в ударной волне расположена в зоне значительно более высоких температур по сравнению с минимальными температурами воспламенения от изэнтропического сжатия. Это соответствует двум различным механизмам воспламенения — высокотемпературному в ударной волне и низкотемпературному от сжатия поршнем (как на рис. 248).

Повышение температуры в ударной волне сжатия (как на рис. 248). Сокращению периода индукции с 500 мксек до менее чем 10 мксек, т. е. относительное повышение температуры — с 510 до 640°, приводит к сокращению задержки с 8 до 1,6 мксек, т. е. всего в 5 раз. Более того, для воздушных смесей алканов с большим числом атомов C, например гептана, с повышением температуры задержка воспламенения даже возрастает (в § 9), это является непосредственным отражением многостадийности процесса низкотемпературного воспламенения, именно возрастания $\tau_2 + \tau_3$. Таким образом, сильное сокращение с температурой (а также с давлением) периода индукции в ударной волне, а тем самым и детонационной воспламенения оказываются возможными только при высокотемпературном механизме этого воспламенения.

Приведенные соображения подтверждают, что наблюдавшиеся аномально низкие температуры воспламенения при сжатии газовых смесей (особенно углеводородных) в ударной волне представляют результат методических ошибок. Штейнберг и Касану отмечают [128], что в опытах Фея [16, 77] резкое снижение температуры воспламенения смеси $2H_2 + O_2$ было вызвано наличием по окружности торца трубы кольцевого зазора (шириной около 0,8 мм и глубиной около 6 мм), образующего дополнительную ударную трубу. С устранением этого зазора температура воспламенения для той же смеси повысилась до 510—600°, совпадающей с температурой воспламенения от сжатия поршнем.

Сравним теперь полученные из опыта характеристики инициирующей детонацию ударной волны со свойствами воспламеняющей ударной волны в двух моделях детонационной волны.

Для смесей алканов с воздухом известна скорость детонационной волны в стехиометрической смеси пентана с воздухом ($D = 1600$ м/сек, [25]). В ударной волне с той же скоростью $\lambda = 30$ и $\theta = 6$, так что при $T_0 = 300^\circ K$ $T_1 = 1800^\circ K$. Измеренная же для пропановоздушной смеси температура сжатия в воспламеняющей ударной волне при задержке менее 10 мксек составляет около 1300° K.

В смеси $2H_2 + O_2$ скорость детонации $D = 2820$ м/сек и повышение давления в ударной волне равной скорости $\lambda = 35$, повышение температуры $\theta = 6,85$, так что $T_1 = 2060^\circ K$. Измеренная же в ударной волне при $\tau < 10$ мксек температура воспламенения — около 1000° K, почти вдвое ниже температуры сжатия в ударной волне равной скорости. Если принять в ударной волне $\lambda = 18$, как в точке Ч.-Ж., то соответствующее значение $\theta = 4$ и $T_1 = 1200^\circ K$, что значительно ближе к фактической температуре в воспламеняющей ударной волне.

В смеси $2H_2 + 0,16O_2$, согласно данным работы [49], переход в детонацию происходит при температуре в ударной волне около 1114° K. Скорость детонации для этой же смеси $D = 3600$ м/сек, чему соответствует повышение давления и температуры в ударной волне «равной скорости» $\lambda = 27,4$ и $\theta = 5,6$, т. е. $T_1 = 1620^\circ$. Повышение давления в точке Ч.-Ж. $\lambda = 15$. При таком сжатии в ударной волне создается температура около 980° K, которая, как очевидно, значительно ближе к экспериментальной, по сравнению с температурой в ударной волне «равной скорости».

Измеренная в смеси $2,5\text{CO} + \text{O}_2$ скорость детонации $D = 1820$ м/сек [97], а соответствующая характеристика ударной волны «равной скорости» $\lambda = 38$. Непосредственно же измеренная скорость ударной волны, «как раз способной инициировать детонацию» (там же, стр. 996), $C = 1320$ м/сек, а соответствующее повышение давления $\lambda = 20$. Равно $T_1 = 3518^\circ\text{K}$ соответствует весной температуре в детонационной волне $T_1 = 23,6$, близкое к измеренному (см. табл. 31) повышению давления $\lambda = 23,6$, близкое к измеренному (см. табл. 31) и к найденному из опыта повышению давления в ударной волне, инициирующей детонационное воспламенение.

В опытах [81] детонационное воспламенение смеси водорода с кислородом в ударной трубе наблюдалось при температуре в ударной волне, чуть превышающей 1140°K . Измеренная же для этой смеси скорость детонации $D = 2325$ м/сек [49], а вычисленное повышение давления в детонационной волне $\lambda = 17$. В ударной волне «равной скорости» $\lambda = 32$ и $\theta = 6,3$, чему соответствует нагрев до $T_1 = 1830^\circ$, снова значительно превышающий экспериментально установленное повышение температуры, необходимое для воспламенения. При сжатии же газа в ударной волне, необходимое для воспламенения, как в точке Ч.-Ж., относительное повышение температуры составит 3,8, а полученная температура $T_1 = 1100^\circ\text{K}$, практически совпадающая с наблюдаемой температурой детонационного воспламенения.

Таким образом, во всех без исключения рассмотренных примерах повышения давления в воспламеняющей ударной волне со скоростью, равной детонационной, оказывается значительно более высоким, по сравнению с тем, которое фактически необходимо при детонационном воспламенении с исчезающе малой задержкой. В то же время необходимое для детонационного воспламенения повышение давления в ударной волне практически совпадает с тем, которое имеет место в точке Ч.-Ж., что, однако, соответствует значительно меньшей скорости воспламеняющей ударной волны по сравнению со скоростью детонации.

Это противоречие между условием стационарности детонационной волны — равенством скорости распространения для всех ее зон, и кинетическим условием воспламенения — повышением давления в ударной волне, необходимым для воспламенения с очень малой задержкой, как мы увидим, может быть устранено на основе реальной структуры детонационной волны, как она определяется из всей совокупности опытных данных. Среди них существенное место занимают особенности распространения пламени у пределов детонации.

Распространение пламени у пределов детонации и детонационный спин

По опытам [58] при воспламенении смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ детонационной волной в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ быстрое установление стационарной детонационной волны происходит только при добавке к CO около 1% H_2 . В смеси же, содержащей 2% H_2O , на большом расстоянии от места воспламенения наблюдается нестационарное распространение пламени с последовательными понижением и повышением скорости в пределах $2 - 3$ М, как это видно на рис. 250. Сама величина скорости, а также ее снижение на отдельных участках показывают, что наблюдаемую скорость пламени нельзя отнести за счет переноса потоком горючей смеси.

Нестационарное распространение пламени того же типа наблюдалось также в работе [24], в аппаратуре, аналогичной использованной для измерения скорости детонационной волны (рис. 237), но имеющей три параллельных отрезка стеклянных труб, в том числе в конце трубы. В этих опытах в смесях $(2\text{CO} + \text{O}_2)$ и $(\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + n\text{N}_2)$ при снижении давле-

ния ниже $0,8$ атм, а также при $n > 2$ возникающая вначале детонационная волна распадается с отделением ударной волны от фронта пламени. Соответственно, в конечном отрезке трубы при отражении ударной волны от торца трубы происходит самовоспламенение на значительном расстоянии от фронта пламени, как в опытах I, III, IV и VI на рис. 251. Существенным признаком характерной для «детонационного спина» полосатой структуры фоторегистратов.

Такое самовоспламенение перед фронтом пламени никогда не наблюдается при отражении самой спиновой детонационной волны от торца трубы, как в опытах II и V на рис. 251, что показывает отсутствие заметного разрыва между фронтами ударной волны и реакции в «спиновой» детонационной волне. Следует, однако, заметить, что именно в той же работе [24], в противоречии с наблюдениями, было высказано предположение о существовании двух типов детонации, из которых один, классический, характеризуется полным совпадением фронтов ударной волны и реакции, а второй, «спиновая» детонационная волна, свойственная пределам детонации, — конечным разрывом между фронтами пламени и ударной волны, как следствие «конечной задержки воспламенения данной смеси в ударной волне».

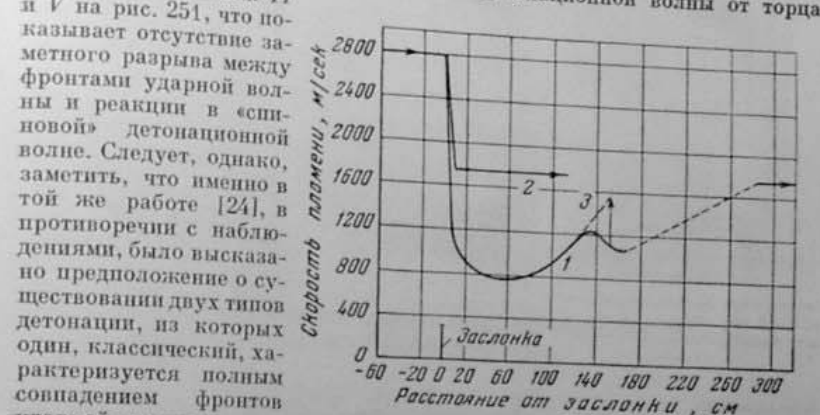


Рис. 250. Изменение скорости пламени с расстоянием от места воспламенения детонационной волной смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$:

1 — смесь насыщена водяными парами при 15° ; 2 — 1% CO заменен H_2 ; 3 — стенки покрыты слоем песка (см. § 23) (по Кемпбеллу в Вудхеду [58]).

Аналогичное представление, но не связанное непосредственно с химико-кинетическими соображениями, было сформулировано в работе Бона [54, стр. 66].

В монографии Льюиса и Эльбе упоминается о неопубликованных шпирен-фоторегистратов «детонационной волны в смесях воздуха с кислородом при отсутствии спина, в которой фронт ударной волны отделен от другой зоны с градиентами оптической плотности, относящейся, несомненно, к зоне быстрой химической реакции, интервалом порядка 1 см, что соответствует задержке воспламенения порядка $10^{-6} - 10^{-5}$ сек.» [107, стр. 624]. Можно предполагать, что и эти наблюдения относятся не к стационарной детонации, а так же, как в описанных наших опытах, к распавшейся детонационной волне, с пламенем, следующим за фронтом ударной волны с переменной скоростью, т. е. к принципиально нестационарному процессу.

Наконец, в работе Вагнера [130], воспроизводящей по существу описанные в работе [24] фотографические наблюдения самовоспламенения при отражении ударной волны от торца трубы и в той же смеси $(2\text{CO} + \text{O}_2)$, наблюдался интервал между фронтом пламени и торцевой стенкой трубы в момент самовоспламенения на ней не более 1,8 см, т. е. примерно в 10 раз меньший, чем на рис. 251.

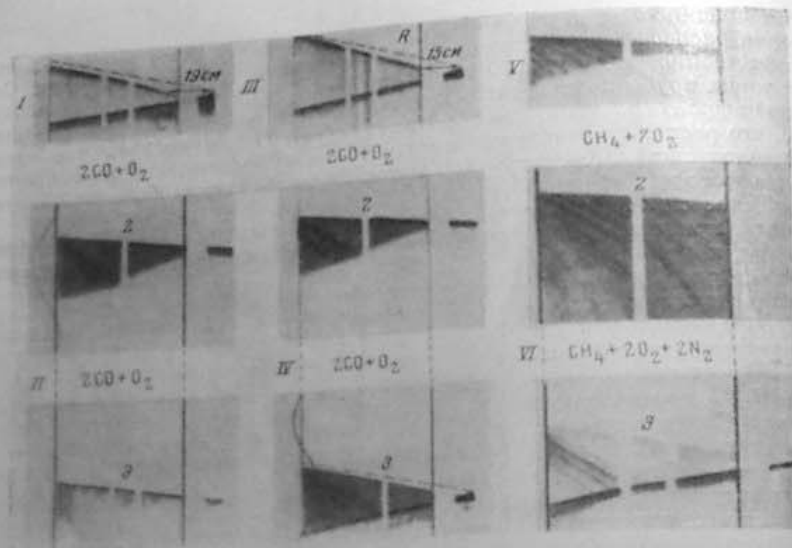


Рис. 251. Фоторегистрации пламен у пределов детонации (по Рингу и Соплинку [24]).

Как видно из приведенной на рис. 252 схемы фоторегистрации, при этом предполагается параллельность (в развертке пути по времени) следа распространения фронта ударной волны и следующей за ним светящейся зоны реакции, так что регистрируемое расстояние точки самовоспламенения от фронта реакции (a на рис. 252) представляется и как расстояние между фронтом ударной волны и зоной реакции в самой детонационной волне. В действительности же, по аналогии с фоторегистрациями рис. 251, перед отражением ударной волны от торца трубы пламя распространяется с *затухающей* скоростью, например, как это схематически намечено на рис. 252 линией 3, так, что расстояние a представляет интервал между фронтом ударной волны и зоной реакции не в стационарной детонационной волне, а только после ее распада, в процессе ее затухания. Естественно, что это расстояние может изменяться в широких пределах в зависимости от степени затухания детонационной волны к моменту отражения ударной волны от торца трубы. На основании всех опытов по отражению ударной и детонационной волн от торца трубы следует, таким образом, признать, что в стационарной детонационной волне, в том числе и «спиновой» у пределов детонации, имеет место практически полное совпадение фронтов воспламенения и ударной волны.

Еще в опытах Диксона [67] было обнаружено появление при детонации некоторых смесей СО своеобразных регистраций с волнообразным краем следа пламени и полосатой структурой в зоне послесвечения. Кемпбелл и Вудхед [59] сделали предположение, что фоторегистрации такого типа отражают образование, вместо плоского нормального к оси трубы фронта волны, локализованного очага детонационного воспламенения, вращающегося при своем поступательном движении. Названная «детонационным спином» эта трактовка получила подтверждение в ряде опытов авторов.

Фотографирование спиновой детонации на одну пленку через две продольные щели в трубе, отстоящие друг от друга на 90° , дает два параллельно-вертикальных гребней волны на $1/4$ или $3/4$ периода. Подтверждает также о случайном направлении вращения «головы спина».

Винтовое движение очага воспламенения подтверждается и тем, что при фотографировании на движущуюся пленку через кольцевой вырез в торце трубы получается циклоидальный след с шагом, соответствующим установленному опытным соотношению между шагом спина (длинной волны) и диаметром трубы:

$$L \approx 3d. \quad (22.10)^*$$

Поскольку сохраняется неизменной скорость распространения детонационной волны относительно свежего газа, должно выполняться соотношение между шагом L и частотой ν спина:

$$L\nu = 3d\nu = D = \text{const.} \quad (22.11)$$

При фотографировании спиновой детонации на пленку, движущуюся параллельно оси трубы, через поперечную щель получается зигзагообразный след, свидетельствующий о наличии узкого светящегося шлейфа, следующего за головой спина.

При спиновой детонации на стенках трубы отлагается спиральный след пыли с шагом детонационного спина. Это означает, что головка спина представляет участок ударной волны, движущийся вместе с потоком частиц по винтовой траектории. Это подтверждается также винтовой линией обреза осколков стеклянной трубы при спиновой детонации [54, стр. 383].

Как было отмечено почти одновременно рядом исследователей, детонационный спин обязательно возникает у пределов детонации, независимо от того, чем вызвано приближение к пределу — разбавлением одним из реагирующих компонентов (собственно, концентрационные пределы детонации), или инертным газом, т. е. снижением парциального давления реагирующей смеси, или же снижением общего давления [24, 25, 55]. В дальнейшем это было подтверждено в опытах [22], получивших на пределах детонации в смесях водорода фоторегистрации тождественные с регистрациями детонационной волны в смеси окиси углерода с кислородом — классическом объекте первых исследований детонационного спина (сравни фото на рис. 253, а, б, в). Наконец, Трошиным были получены фоторегистрации типичной спиновой детонации в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, но у нижнего предела по давлению, соответствующего диаметру трубы — $p_{\text{пред}} = 45$ мм рт. ст. в трубе с $d = 22$ мм и $p_{\text{пред}} = 330$ мм рт. ст. при $d = 4$ мм (рис. 253, г и д).

Особая склонность спиновой детонации к распаду, помимо приведенных на рис. 251 опытов, была продемонстрирована и в опытах [54] — резким спадом скорости распространения и исчезновением спиновой структуры при прохождении детонационной волны во влажной смеси состава

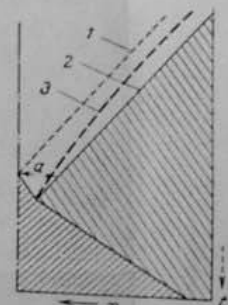


Рис. 252. Схема отражения ударной волны:

1 — предполагаемый след волны; 2 — след пламени (по Ваттеру [130]); 3 — исправленный след волны.

* В качестве исключения отмечается спиновая детонация распада C_2H_2 , для которой $L = 4d$ [54, стр. 42].

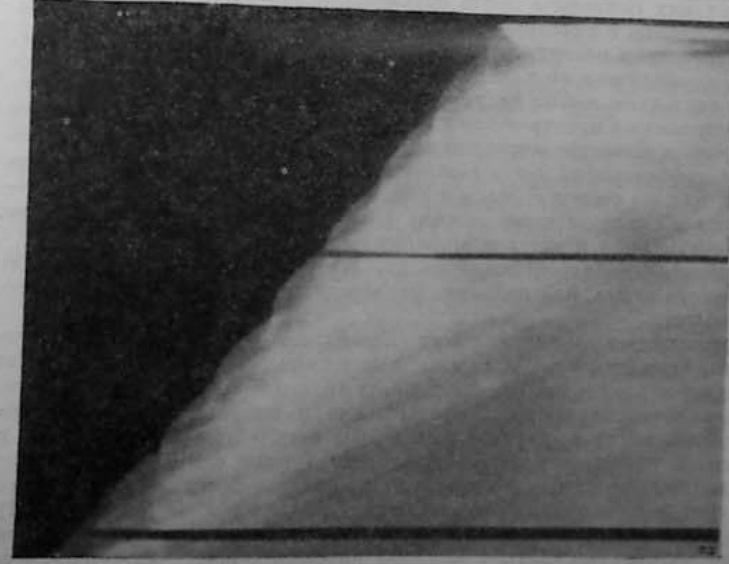
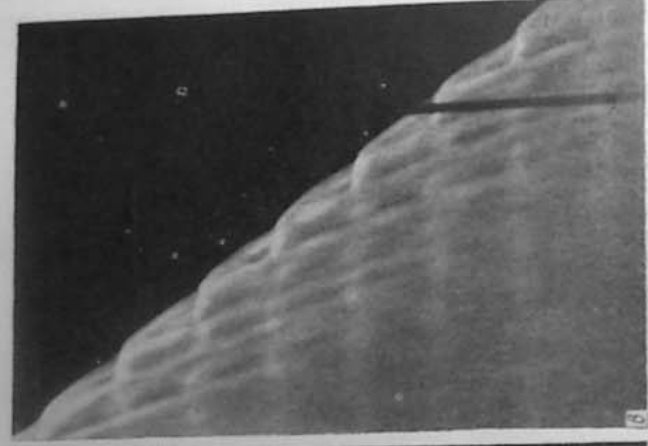
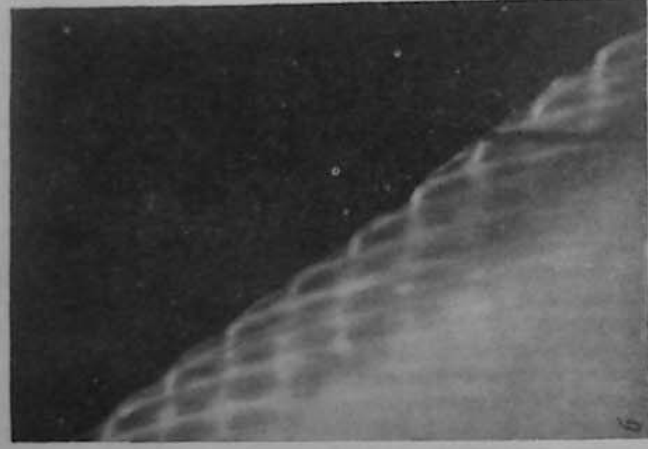
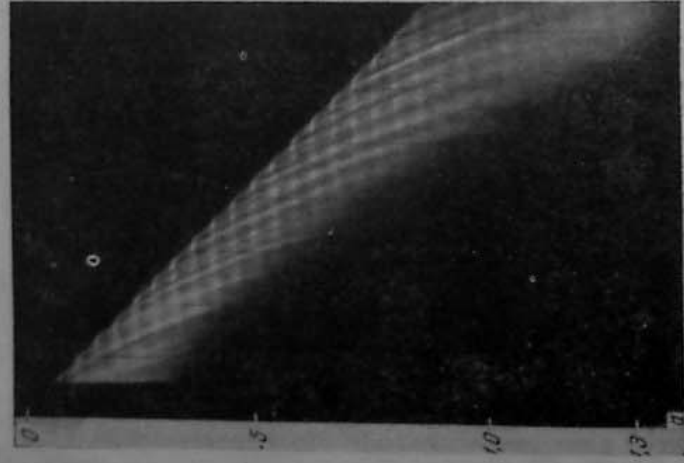


Рис. 253. Образцы фоторегистраций сплюснотой детонации:
 $n - 2CO_2 + O_2$ (54); $б - H_2 + 4O_2$; $в - 20\% H_2 + 80\% \text{воздуха}$ (22); $г - 2H_2 + O_2$; $д - 45 \text{ атм}$
 (пр. ст.); $д - 22 \text{ атм}$; $д - 2 H_2 + O_2$; $д - 330 \text{ мм рт. ст.}$; $д - 1 \text{ мм}$.

$2\text{CO} + \text{O}_2$ либо через слой азота толщиной 6 мм, либо через мощное продольное магнитное или электростатическое поле, в последнем случае — отрицательного его полюса. Этот эффект связан либо с затуханием ударной волны в столбе инертного газа, либо с усилением тепловых потерь вследствие образования конвекционных потоков ионизированного газа в электрическом и магнитном полях.

О природе детонационного спина

По мнению Бона [54], установленная опытом менее прочная связь между фронтом пламени и ударной волной в спиновой детонации обусловлена пониженным уровнем термического возбуждения сжатого в ударной волне газа под воздействием радиации из фронта пламени. С другой стороны, полосатая структура фоторегистраций трактуется как фотографический эффект пересечения наклонных следов, из которых один, направленный вперед, регистрирует поток частиц, следующий за фронтом детонационной волны, а другой, направленный назад, — свечение продуктов детонации в ретонационных волнах, возникающий при периодических воспламенениях объемов газа, не охватываемых головой спина при его вращательном движении. Если не считать необоснованной гипотезы радиационной активации, другие элементы этой схемы использовались неоднократно и другими исследователями.

Схемы Беккера [46], Иоста [92, стр. 206], Льюиса и Эльбе [107, стр. 624] представляют различные варианты трактовки спиновой детонации, как периодического замедления и ускорения пламени и ударной волны, которое в схемах Беккера и Иоста обусловлено относительным их удалением и сближением в пространстве, в схеме Льюиса и Эльбе — уменьшением и увеличением поверхности пламени и объемной скорости горения, вследствие периодического изменения наклона фронта пламени. Но в основе всех этих схем лежит неприменимая к стационарной детонации гипотеза о разделении в пространстве ударной волны и пламени. Отметим, что привлекаемые в качестве экспериментального обоснования этой гипотезы — шпирен-фотография Бона самовоспламенения перед фронтом ударной волны, или же опыты Льюиса и Эльбе (упоминавшиеся на стр. 347) — относятся не к стационарному режиму спиновой детонации, а либо к ее возникновению, либо к нестационарному режиму горения.

В настоящее время определились два метода подхода к объяснению детонационного спина, как явления, непосредственно связанного с пределами детонации.

Рассмотрим прежде всего схему Зельдовича — Щелкина. Основная идея схемы, высказанная Щелкиным, заключается в том, что «спиновая» детонация возникает в тех случаях, когда «благодаря сравнительной химической инертности смеси, воспламенение в плоской ударной волне (как это имеет место в обычной детонации) становится невозможным, и газовая смесь загорается благодаря особому рода сильному возмущению... — излому фронта ударной волны, обладающему более высокой температурой и плотностью, чем плоская ударная волна» [42, стр. 501]. Развивая эту идею, Зельдович [8, 11] дает схематическую структуру детонационной волны (рис. 254), в которой плоский фронт, движущийся со скоростью стационарной волны, имеет излом $O_1 - O_2$, движущийся с той же скоростью по оси трубы и, соответственно, с повышенной скоростью, нормальной к излому. Это приводит к ряду следствий.

1. На участке излома создается соответствующее его повышенной скорости D_1 увеличение давления и температуры, что способствует локальному воспламенению смеси, не способной к воспламенению в плоской волне.

2. Условия, в которых оказываются продукты детонации на участке излома, отличны от условий для продуктов детонации в плоской волне в том отношении, что на изломе они окружены сжатой в ударной волне свежей смесью B , давление которой, по условию модели Зельдовича, приблизительно вдвое превышает давление в точке Ч.-Ж. Это обстоятельство предохраняет участок детонационной волны на изломе от действия волны разрежения и сообщает ему скорость распространения, превышающую скорость плоской детонационной волны — по расчетам,

$$D_1 \approx 1,3D. \quad (22.12)$$

3. Поскольку все части изломанного фронта ударной волны должны двигаться по оси трубы с одинаковой скоростью D , возникает составляющая скорости D_2 , перпендикулярная к оси трубы, сообщающая излому вращательное, а в совокупности с поступательным — винтовое движение, «детонационный спин». Из того же условия стационарности — равенства проекции D_1 на ось трубы скорости D , может быть определен угол излома.

Приведенная схема, представляющая последовательное применение общего принципа стационарности детонационной волны, как равенства скоростей распространения для всех ее частей, однако, не объясняет ни как возникает излом в плоской ударной волне, ни как распространяется горение из места воспламенения в изломе F на другие части сжатого в ударной волне газа B .

Перейдем теперь к схеме Мансона-Фей. Впервые основная идея схемы была сформулирована Мансоном [110], а затем (по-видимому независимо) развита в работе Фей [75]. Опуская некоторые различия в трактовке этой идеи двумя авторами (см. о них замечание Фей [75, стр. 950], мы излагаем здесь лишь общие ее положения.

Главное свойство спиновой детонации — определенная связь между частотой спина и диаметром трубы, обусловлена тем, что наблюдаемые пульсации свечения за фронтом волны отражают собственные колебания в газе, в плоскости, перпендикулярной к оси трубы, с естественной зависимостью частоты этих колебаний от поперечных размеров трубы. Расчет этой частоты, произведенный на основе теории звуковых колебаний, дал соотношение $L = 3,2d$, близкое к его значениям, полученным из опытов (см. (22.10)). При этом предполагается, что применение акустической теории к колебаниям с конечной амплитудой, к которым, несомненно, должны быть отнесены пульсации давления в детонационной волне, не приводит к существенной погрешности. Полосатая структура в зоне после свечения вызвана, с этой точки зрения, периодическим усилением и ослаблением свечения в местах максимумов и минимумов волн давления **.

* В ряду «нерешенных задач» отмечается «... выяснение режима горения газа, воспламененного изломом (косой детонационной волной), движущимся по спирали, определение размеров косой волны (которую мы полагаем малой) и грани существования спиновой детонации...» [8, стр. 149].

** Аналогично послесвечению в вибрационных пламенах и здесь периодическое усиление свечения могут быть вызваны усилением рекомбинации ионов в гребне волны давления (см. § 16).

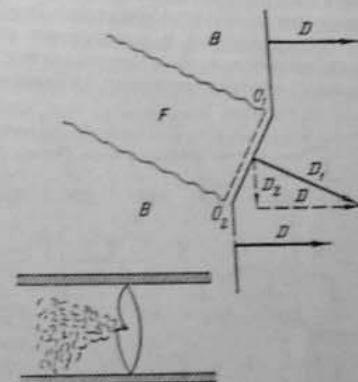


Рис. 254. Схема спиновой детонации (по Зельдовичу и Мансону-Фей [11]).

Это объясняет и существование полос послесвечения значительное время спустя после окончания распространения детонационной волны и даже после выхода ее из открытого конца трубы, и, вместе с тем, снимает трактовку этих полос как фиктивных, «лишенных физического смысла». Необоснованность такой трактовки Бона следует также из смысла. Необоснованность такой трактовки Бона следует также из смысла. Необоснованность такой трактовки Бона следует также из смысла.

Суперпозиция в поперечном сечении трубы стоячих волн с небольшой разностью фаз проявляется, как вращательное движение гребня волны, соответствующее наблюдаемому вращению «головы» спина. Наконец, само возникновение устойчивого колебательного режима вблизи пределов детонации обязано тому, что в этих условиях небольшие периодические изменения давления приводят либо к приостановке реакции и накоплению за фронтом ударной волны реакционной смеси, либо к резкому ускорению реакции и к воспламенению аккумулярованного заряда. Таким образом, именно особая чувствительность реакционной смеси, сжатой в ударной волне, к небольшим колебаниям давления (и температуры) создает условия для стационарного режима колебаний давления и скорости сгорания, составляющих, согласно схеме, природу детонационного спина.

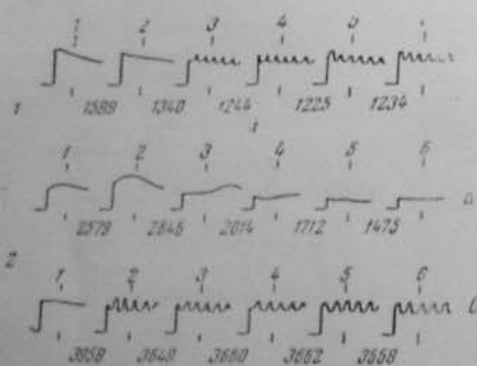


Рис. 255. Регистрации давления при воспламенении детонационной волны в шести местах трубки:

1 — $(2H_2 + O_2 + 17A)$; $P_0 = 0,25$ атм, от детонации $(2H_2 + O_2)$; 2 — $(93H_2 + 7O_2)$ при $P_0 = 2$ атм от детонации; 3 — $(2H_2 + O_2)$, 4) $(5H_2 + O_2)$. Указаны скорости детонации, м/сек (по Мурадыану и Гордону [114]).

ду детонационного спина. Все, что усиливает потери из зоны реакции — уменьшение диаметра трубы или шероховатость стенок, способствует повышению этой чувствительности и возникновению детонационного спина.

Связь детонационного спина с колебаниями газа за фронтом детонационной волны получает прямое подтверждение в опытах Мурадыяна и Гордона [14]. — появление регулярных колебаний давления у пределов детонации. Как видно из рис. 255, они появляются с установлением стационарного режима, характеризующего спиновую детонацию, и длятся, подобно полосам в зоне послесвечения, значительное время после прохождения фронта ударной волны. Частота этих вибраций зависит от состава смеси (т. е. от скорости детонации в соответствии с уравнением (22. 11)). Теми же авторами было показано соответствие наблюдаемых частот колебаний давления с частотой спина, вычисленной по схеме Фей [83].

В настоящее время неясно, являются ли две рассмотренные схемы альтернативными или дополняющими друг друга. Можно, например, предположить, что при вращении излома ударной волны датчики, расположенные, как в опытах Гордона, на боковой стенке трубы, также должны наблюдать периодические повышения давления вследствие частичного отражения от них излома волны.

Существенное значение для теории детонационного спина имеют наблюдения Грейфера и др. [86], согласно которым спиновая структура

детонационной волны сохраняется вдали от пределов, например в смеси водорода с кислородом с 26% O_2 , но с частотой детонационных волн до 10^6 сек⁻¹, т. е. с интервалами между воспламенениями в 1 мксек. Как замечают авторы, «... прерывное распространение (воспламенение) является общим свойством стационарной детонации».

Такое увеличение частоты спина, по сравнению с собственной частотой, соответствующей данному диаметру трубы, требует специального дополнения схемы Мансона—Фей. На основе же схемы Зельдовича—Щекина это увеличение частоты соответствует возникновению нескольких изломов в плоской ударной волне или «многоголовому спину» в терминах Бона. Чем больше таких изломов — очагов воспламенения, тем, естественно, прочней структура детонационной волны, тем дальше она отстоит от наименее прочной структуры с единственным очагом воспламенения — «одноголового спина» у предела детонации. Классический пример связи между прочностью структуры детонационной волны и частотой спина — увеличение частоты с 44—46 000 до 125—170 000 при добавке к влажной смеси $2CO + O_2$ более 2% H_2 [54].

Соответствующий периоду спина интервал между воспламенениями нельзя, однако, представлять как период индукции, поскольку из всей совокупности рассмотренных экспериментальных данных следует, что в стационарной детонационной волне интенсивная реакция возникает уже в процессе сжатия в ударной волне. Этот факт возрождает классическое определение детонационной волны, как воспламенения с исчезающе малой задержкой [65, стр. 344] [93, стр. 355]. Вместе с тем утрачивает практический смысл само применение принципа стационарности в модели З. Д. Н. для определения характеристики воспламеняющей ударной волны в точке Z на диаграмме рис. 231. Температурный профиль ударной волны можно представлять, как на рис. 256, состоящим из трех зон — 1, протяженностью в несколько длин свободного пробега, где устанавливается распределение энергии по поступательным степеням свободы, 2 — в которой происходит релаксация ротационной и вибрационной энергии, и 3 — в которой устанавливается полное термодинамическое равновесие для продуктов сгорания. Возникновение реакций самовоспламенения, лимитируемых эндотермической стадией распада молекул горючего с образованием начальных центров реакции, возможно только за счет колебательной энергии молекул и поэтому локализуется в зоне 2. Тот факт, что в ударной волне с повышением давления, как в точке Ч.-Ж., воспламенение происходит с задержкой в несколько микросекунд, подтверждает возможность развития начальной стадии воспламенения уже в зоне 2*. Выделение же значительной доли теплоты реакции во фронте ударной волны и выполнение условия стационарности. Возможно, что это приближение к величине суммарной энтальпии, требуемой условием стационарности, происходит с колебаниями около требуемой величины, что и составляет основу колебательного режима, по существу свойственного стационарной детонационной волне.

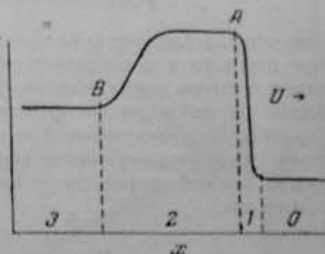


Рис. 256. Температурный профиль ударной волны без реакции.

* Как очевидно, в реальной структуре детонационной волны отпадает и необходимость в специальном механизме переноса тепла в зоне реакции, как в модели Куна и др.

Близкие выводы о необходимости в детонационной волне полного соединения зон динамического сжатия и реакции и, соответственно, отсутствия пика давления и плотности, предполагаемого в модели З. Д. Н., делается в работе Хиршфельдера и др. [90] на основе анализа системы гидродинамических и кинетических уравнений.

§ 23. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ В ГАЗАХ

Различие в природе дефлаграционного и детонационного горения проявляется в прямо противоположном соотношении состояний газа до и после прохождения волны горения, именно:

в дефлаграционных пламенах — $P_0 > P_1$, $\rho_0 > \rho_1$;

в детонационной волне — $P_0 < P_1$, $\rho_0 < \rho_1$.

Уже отсюда следует невозможность непрерывного перехода дефлаграционного пламени в детонационную волну. Все многообразие явлений, относящихся к смене дефлаграционного горения детонационным, можно распределить по двум разделам, применительно к возникновению плоской и сферической детонационной волны. Из рассмотрения эмпирического материала, характеризующего различие в механизме возникновения этих двух видов детонации, будет видно, насколько обоснована принятая классификация.

Плоская детонационная волна. Преддетонационный период

Как видно из типичных фоторегистраций рис. 257, возникновению детонации в узких трубах после искрового воспламенения предшествует непрерывное ускорение пламени в так называемом преддетонационном периоде. В отличие от дефлаграционных ламинарных пламен, замедляющихся по мере приближения к закрытому концу трубы, прогрессирующее



Рис. 257. Возникновение детонации (D) в трубе на различных расстояниях от искры (И).
(Фоторегистрации Я. К. Трошина).

ускорение преддетонационного пламени сохраняется вплоть до закрытого конца трубы (рис. 257, 1).

Как показывают измерения, средняя скорость распространения пламени в преддетонационном периоде, определяемая наклоном прямой OD на рис. 258, всегда несколько превышает скорость звука в невозмущенном свежем газе *. На основании этого можно предполагать, что с ускорением пламени в начале преддетонационного периода связано образование волны сжатия конечной амплитуды — элементарной ударной волны, распространяющейся впереди пламени со сверхзвуковой скоростью. Поскольку каждая из последовательных элементарных волн, рождающихся в процессе преддетонационного ускорения горения, распространяется в массовом потоке предшествующей волны и в газе, нагретом от сжатия в ней, волны догоняют друг друга, соединяясь в единую ударную волну такой мощности, которая необходима для детонационного воспламенения данной смеси. Процесс аккумуляции элементарных ударных волн, схематически представленный на рис. 258 схождением последовательных характеристик с возрастающими наклоном к оси OI и скоростью c_d , визуально наблюдался на шпирей-фоторегистраторах, полученных методом непрерывной развертки, впервые в работе Пеймена и Титмена [121], а зарывной развертки, впервые в работе Грей-фелера и др. [86]. На рис. 259 показаны образцы таких фоторегистраций для возникновения детонации в конце короткой трубы, а на рис. 260 — для возникновения детонации в конце длинной трубы, с увеличенной примерно в 25 раз скоростью развертки. Здесь особенно наглядно видно прогрессирующее возрастание скорости распространения в серии последовательных волн сжатия. Как видно на рис. 259, соединение волн сжатия в ударную волну может происходить и до возникновения детонации

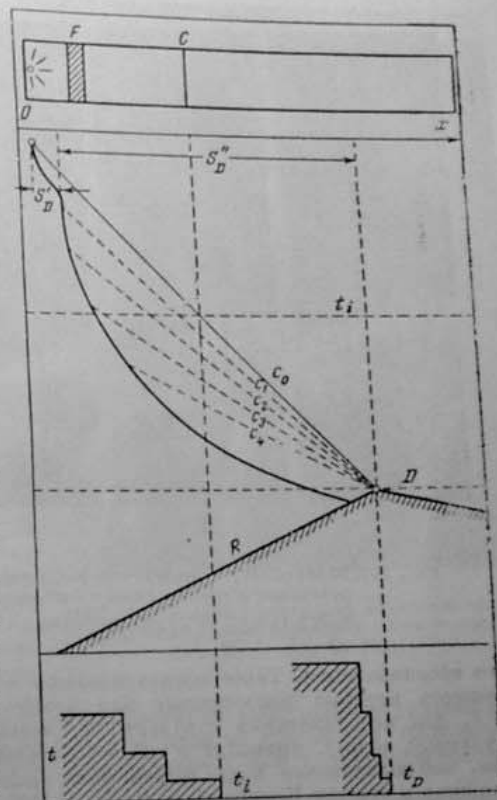


Рис. 258. Схема аккумуляции волн сжатия в ударную волну, инициирующую детонацию в трубе.

* Как будет видно из дальнейшего, фактическое начало преддетонационного ускорения не совпадает с точкой искрового зажигания.

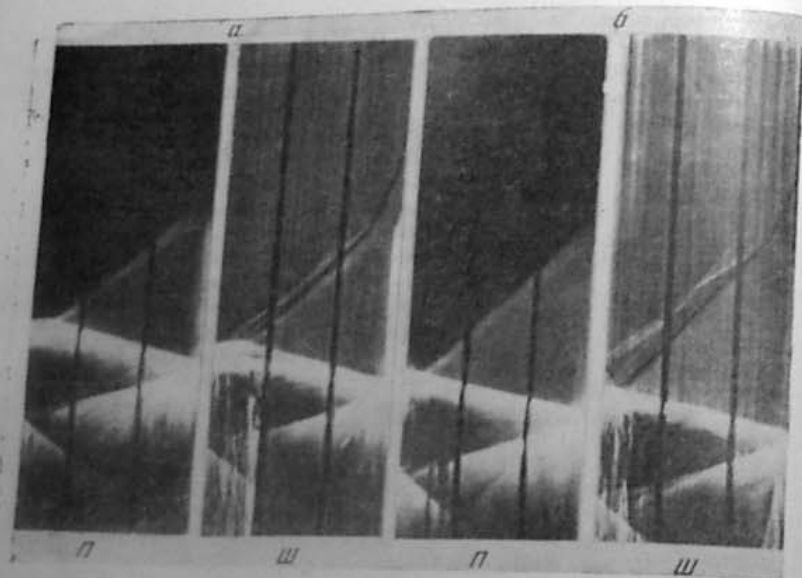


Рис. 259. Шлирен (III) и прямые (II) фоторегистрации возникновения детонации в трубе в смеси этилена с кислородом:
а. 30% C_2H_4 ; б. 18% C_2H_4 ; (по Неймену и Титмену [121]).

ного воспламенения. Такое предварительное образование ударных волн, мощность которых недостаточна для рождения детонационной волны (т. е. для воспламенения с задержкой, меньшей длительности сжатия в ударной волне), приводит к последовательным самовоспламенениям газа, наблюдающимся в последней фазе преддетонационного ускорения, например в опытах Кембелла и Вудхеда [58], как «одно или несколько отдельных зон воспламенения впереди замедленного фронта основного пламени», или в опытах Бона с сотрудниками (см. рис. 261) и Грейфера и др. (см. рис. 262)*.

Дискретность регистрируемых волн сжатия показывает, что и ускорение сгорания в преддетонационном периоде не является непрерывным, но что в действительности, как это видно при внимательном рассмотрении фоторегистратив, всегда можно различать, наряду с ускоренным, также распространение пламени с постоянной и с замедленной скоростью.

Необходимая для образования элементарной ударной волны скорость частиц газа создается расширением от сгорания, при котором свежий газ, при неподвижных продуктах горения, приобретает скорость: $u = u_1$ ($\varepsilon = 1$). Так, при $u_1 = 15$ м/сек, $\varepsilon = 8$; $u = 15 \cdot 7 = 105$ м/сек, чему соответствует волна сжатия с повышенным давлением $\pi \approx 1,1$. Необходимо, однако, учитывать существенное отличие воздействия этого расширения на поток свежего газа при отсутствии ударной волны (при обычном дефлаграционном горении) и при наличии ударной волны (как в преддетонационном периоде). Поясним это различие схемой на рис. 263. При дефлаграционном горении в закрытой трубе конечной длины расши-

* Авторы считают, что «область между зоной горения и ударной волной представляет индукционный период и названа здесь индукционной зоной». Но собственно период индукции есть время от момента сжатия до воспламенения, как это обозначено на рис. 262.

рение от сгорания создает поток свежего газа со скоростью, определяемой соотношением объемов свежего и сгоревшего газа — в начальной стадии горения в закрытой трубе (1) почти все расширение направлено в сторону свежей смеси, которой сообщается наибольшая скорость течения; в конечной стадии (2), наоборот, почти весь поток от расширения направлен в продукты горения, и скорость пламени близка к ламинарной скорости горения. В случае горения в трубе, открытой у конца зажигания (3), такие условия сохраняются на протяжении всего пути пламени (если не учитывать гидравлическое сопротивление истечению газа из трубы), на чем основан известный метод определения ламинарной скорости горения в трубе (см. § 11).

Специфические условия при наличии ударной волны создаются двумя обстоятельствами:

1) вследствие сверхзвуковой скорости распространения ударной волны, состояние газа перед ее фронтом, куда не проникают возмущения, создаваемые сгоранием, остается неизменным, как в трубе бесконечной длины;

2) возмущение, создаваемое сгоранием, распространяется в сгоревший газ со скоростью звука, соответствующей средней температуре продуктов сгорания: $c_1 = c_0 \sqrt{T_1 M_0 / T_0 M_1}$,

а в свежий газ с локальной скоростью звука: $c_2 = c_1 + u$, где c_2 — скорость звука в свежем газе, нагретом от сжатия в ударной волне. Так как $c_2 > c_1$, то расширение от сгорания полностью будет направлено в свежий газ, независимо от приближения пламени к концу трубы.

Условия горения в открытой трубе становятся эквивалентными условиям в закрытой трубе, как только для истечения продуктов из открытого конца создается настолько большое сопротивление, что этим истечением

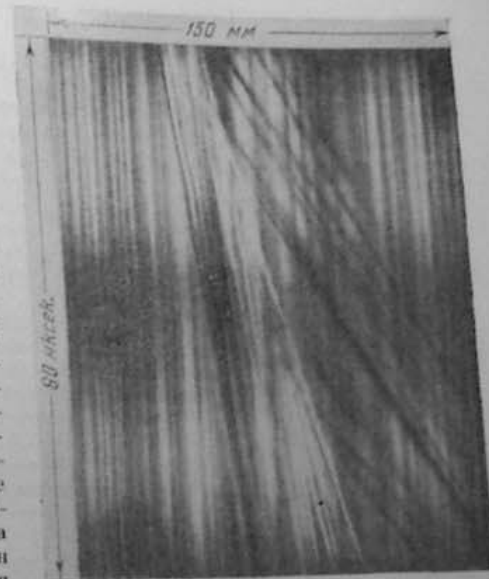


Рис. 260. Шлирен-регистрация начальной стадии преддетонационного периода в смеси состава: 80% H_2 + 20% O_2 [86].

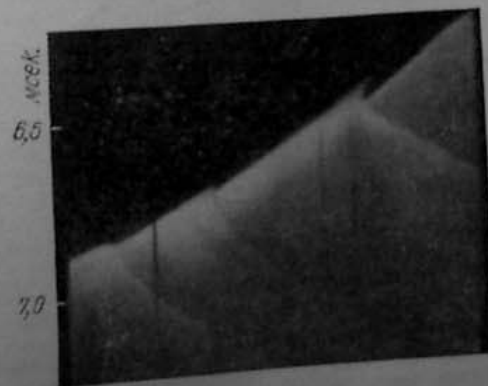


Рис. 261. Самовоспламенения в преддетонационном периоде в смеси состава $2CO + O_2$ (по Бону и Фрезеру [53]).

можно пренебречь. Применительно к сгоревшему газу гидравлическое сопротивление [20, гл. 3, § 13]

$$W \sim F \rho u^2 \sim F \rho_0 u_0^2 \epsilon, \quad (23.4)$$

т. е. очень сильно растет с температурой горения.

В опытах Маллара и Ле Шателье [109] при зажигании детонирующей смеси у открытого конца наблюдалось, на значительном отрезке трубы

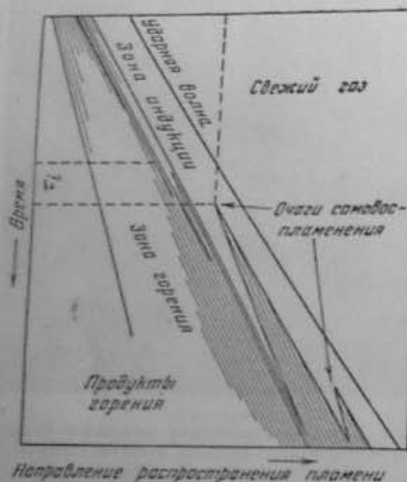


Рис. 262. Схема преддетонационного периода в смеси состава 37% $\text{CO} + 61\% \text{O}_2 + 2\% \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ с очагами самовоспламенения [86].

колебания скорости пламени, переходящие в преддетонационное ускорение пламени*. После того, как оно началось, преддетонационное ускорение будет развиваться независимо от длины трубы, т. е. как в

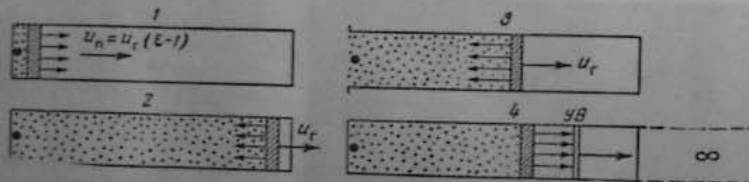


Рис. 263. Схемы дефлаграционного горения: 1 и 2 — горение в закрытой трубе; 3 — горение в трубе, открытой у конца зажигания; 4 — преддетонационное горение.

трубе бесконечной длины, за исключением коротких труб, в которых детонационное воспламенение происходит лишь в конце трубы, после отражения ударной волны от торца, как в случае, приведенном на рис. 259, б.

* «Jerky type of explosion» — толчкообразный тип взрыва.

Процесс аккумуляции элементарных волн сжатия в ударную волну, как он представляется по схеме на рис. 258, по существу воспроизводит наложение волн сжатия в результате ускоренного движения поршня в трубе по схеме Беккера на рис. 227. Соответственно в пламени, выполняющем в преддетонационном процессе роль поршня, должно иметь место ускорение горения, возрастание скорости теплового выделения. Это самоускорение сгорания в преддетонационных пламенах и составляет существо процесса возникновения плоской детонационной волны в трубах.

До тех пор, пока мы имеем дело с дефлаграционными пламенами, ускорение горения, при неизменных химических свойствах смеси, может быть осуществлено либо повышением начальной температуры, либо увеличением поверхности фронта пламени, например турбулизацией газового потока. Реальность второго пути ускорения горения будет рассмотрена в специальном разделе. Здесь же, на примере покажем невозможность увеличения скорости горения за счет подогрева смеси от сжатия в формирующейся ударной волне. В ударной волне с $\pi = 10$ повышение температуры $\theta = 2,6$, так, что при $T_0 = 273^\circ \text{K}$ $\Delta T_0 = 430^\circ$, а соответствующее повышение температуры горения, с учетом диссоциации, составит $\Delta T_r \approx \Delta T_0/2 = 215$. Приняв исходную температуру горения $T_r = 2200^\circ \text{K}$ и зависимость скорости горения от температуры и давления, на основании § 13, $u_r \sim \exp(-E/2 RT_r) \cdot p^{-0.25}$, получим при $E_{\text{эф}} = 20000 \text{ кал}$ после сжатия в ударной волне понижение u_r примерно в 1,5 раза.

Между тем, измеренная по фоторегистрациям скорость распространения пламени в преддетонационном периоде достигает нескольких сотен метров в секунду и в конечной фазе превышает скорость звука в невозмущенном газе. Для объяснения такой необычной для дефлаграционных пламен скорости распространения было высказано предположение, что преддетонационные пламена распространяются со скоростью газового потока за фронтом формирующейся ударной волны [34]. Эта скорость может быть определена либо экспериментально, в том случае, когда вместе с пламенем регистрируется и распространение ударной волны, как в опытах на рис. 259 и 260, либо вычислением по известной характеристике ударной волны. Именно эта возможность появляется непосредственно перед детонационным воспламенением, если, согласно выводам § 22, принять для воспламеняющей ударной волны повышение давления, как в плоскости Ч.Ж. установившейся детонационной волны. Используя имеющиеся фоторегистрации, были измерены скорости пламени $U_{\text{пл}}$ в конечной стадии преддетонационного периода для ряда смесей, а по значениям п.ч.ж. измеренным или вычисленным (по данным табл. 26 и 31), были вычислены скорости газового потока в ударной волне U_D . Эти результаты, сведенные в табл. 37, полностью подтверждают равенство $U_{\text{пл}} \approx U_D$.

Приведем примеры определения скорости газового потока непосредственно по измеренной скорости ударной волны. Схема фоторегистрации на рис. 265 относится к опыту, в котором ускорение пламени и связанное с ним возникновение элементарной ударной

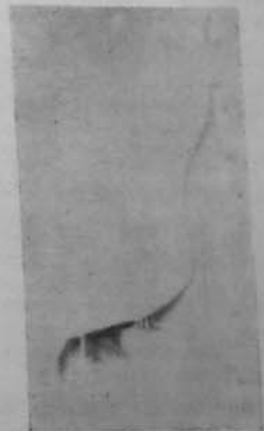


Рис. 264. Возникновение детонации в смеси $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5 \text{O}_2 + 3,6 \text{N}_2$ при зажигании у открытого конца трубы (по Эдлеру и Гейтсу 1901).

Расчет скоростей пламени в преддетонационном периоде

Состав смеси	$D_{\text{исп.}}$ м/сек	период		U_D , м/сек вычислено	$U_{\text{пл}}$, м/сек измерено	Экспериментальные данные	$\frac{U_{\text{пл}} - U_D}{U_D} \%$
		измерено	вычислено				
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	2820 [67]					Фото 17 [53]	+6,3
	2835 [32]	20,4	18	1780	1900	Фото 5 и 6 [54]	+4,3
$2\text{CO} + \text{O}_2$	1750 [53]	23	—	1220	1275	Фото	-9,0
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	2355 [32]	31	31,8	1400	1340	Трошница	-7,8
$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	2525 [53]	34	34,6	1660	1540	Фото 22 [53]	-8,0
$\text{C}_2\text{H}_2 + 4\text{O}_2$	2190 [109]	28,5	—	1340	1240	Фото	-10,0
						Трошница	-20,0
$\text{C}_2\text{H}_2 + 6\text{O}_2$	1950	25,5*	—	1250	1170	То же	0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$	2670 [67]	—	56,0	1640	1360	Фото 13 [53]	
	2760 [53]						
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{O}_2$	2320 [67]	—	38,7	1400	1400	Фото 32 [53]	

* Определено экстраполяцией из экспериментальных данных Кембелла и др. [56].

волны не завершается образованием мощной ударной волны и детонационным воспламенением (из-за недостаточной длины трубы для смеси данной концентрации). Начальная скорость ударной волны (A) — 600 м/сек, чему по уравнению (20.13) соответствует $\pi = 4,6$ и по уравнению (20.8) $\epsilon = 2,7$, откуда по уравнению (20.12) $u_D \approx 380$ м/сек. Непосредственно измеренная в этом же интервале времени скорость пламени (F) — $u_{\text{пл}} \approx 330$ м/сек.

Тот факт, что на всем протяжении преддетонационного периода наблюдаемая скорость пламени следует за скоростью массового потока, возрастающая в конце преддетонационного периода до значений, превосходящих скорость звука в невозмущенном газе, сам по себе говорит о коренном отличии механизма преддетонационного горения от обычных дефлаграционных пламен. С момента образования в газе волны сжатия конечной амплитуды, горение происходит, как показано на рис. 266, в условиях двойного разрыва — между фронтом волны сжатия и пламенем*. При переходе через фронт волны сжатия происходит резкое повышение давления, плотности и температуры; при переходе же через фронт пламени — относительно более медленное снижение давления и плотности и повышение температуры.

Аналогия между преддетонационным пламенем и детонационным горением укрепляется тем, что на непрерывный процесс ускорения пламени накладываются последовательные самовоспламенения газа впереди фронта пламени, примеры которых приведены на рис. 261 и 262. Они свидетельствуют о возникновении в газе, в результате частичной аккумуляции волн сжатия, разрывов давления, достаточных для самовоспламенения, но с задержкой, не удовлетворяющей условию стационарной детонационной волны, т. е. превышающей длительность сжатия в ударной волне.

По мере усиления ударной волны скорость преддетонационного горения все более определяется развитием реакций самовоспламенения, что оправ-

* Гидродинамическому анализу распространения пламени в условиях двойного разрыва посвящены работы Оппенгейма [115—117].

дывает определение Жуге преддетонационного периода, как... «диссоциированной детонации» [94].

Наличие самовоспламенений в преддетонационном периоде существенно в двух отношениях.

1. Пока скорость пламени непрерывно следует за скоростью массового потока, пламя будет прогрессивно отставать от фронта ударной волны и в соответствии с разницей скоростей C и U только благодаря последовательным самовоспламенениям газа впереди фронта пламени, последний приближается к фронту ударной волны вплоть до момента детонационного воспламенения. Эта роль самовоспламенений отмечается в цитированной работе Грейфера и др. [86].

2. Наличие самовоспламенений указывает на возникновение в газе, сжатом ударной волной, в процессе ее формирования, интенсивной, спонтанно развивающейся реакции. А это означает, что, по крайней мере, в значительной части преддетонационного периода дефлаграционные пламя распространяется в смеси, находящейся в состоянии, близком к самовоспламенению, т. е. что для дефлаграционных пламен в

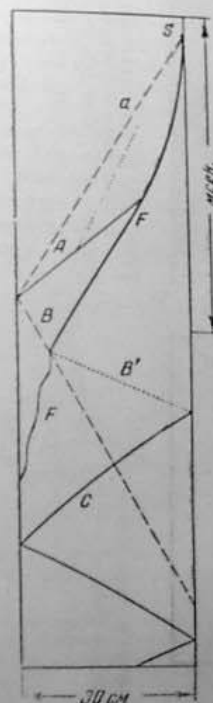


Рис. 265. Шлирен-фотография и схема отбросов пламени отраженной ударной волной:

S — искра; a — звуковая волна;
A — первичная ударная волна;
B — отраженная волна, от A;
C — от B' (волны в продуктах сгорания); F — пламя (по [121]).

условиях двойного разрыва не выполняется основное граничное условие теории — отсутствие измеримой скорости реакции в начальном состоянии смеси. Это также означает, что к преддетонационным пламенам неприменимы соотношения общей теории дефлаграционных пламен.

Завершающее преддетонационный период детонационное воспламенение возникает иногда на значительном расстоянии от первичного фронта пламени, как в случае, приведенном на рис. 267 — известной фотографии Бона [54]. Это — условия, близкие к пределам детонации с соответствующей структурой детонационной волны — низкочастотным, «однополосным» сгином. Распространение на некотором отрезке пути, по крайней мере двух фронтов пламени, указывает на локализованный характер детонационного воспламенения, которое в этом случае не охватывает всего сечения трубы. Это соответствует воспламенению в изломе ударной волны по схеме рис. 254.

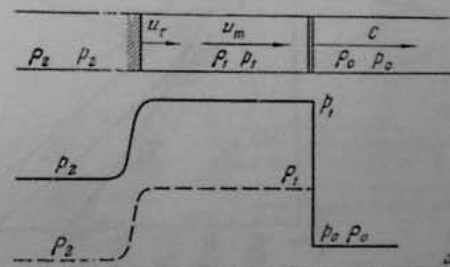


Рис. 266. Схема горения в условиях «двойного разрыва» в преддетонационном периоде

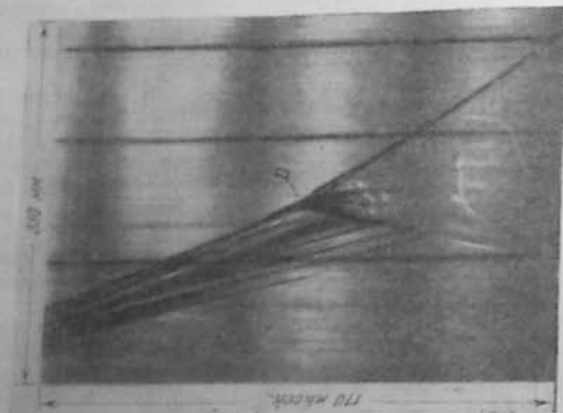


Рис. 268. Шлирен-регистрация перехода к стационарной детонации в смеси: 65% CO + 32% O₂ + 3% H₂, H₂O (по Грейферу и др. [86])

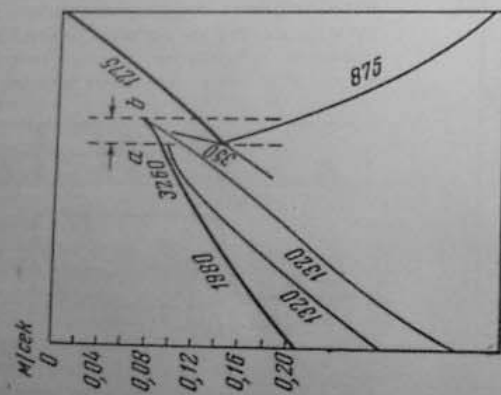


Рис. 267. Детонационное воспламенение в смеси 2CO + O₂ (по Вилу, Фрейзеру, Уилеру [61]).



На этом отрезке пути детонационная волна распространяется в условиях подпитки продуктов детонации следующим за ним массовым детонационной волны близка к сумме: $1760 + 1275 = 3035$ м/сек, где 1760 м/сек — скорость стационарной детонационной волны в данной смеси 2CO + O₂. С повышенной начальной скоростью детонационной волны связано и повышенное давление, обычно наблюдаемое при возникновении низкочастотной синусоидальной детонации. Вдали от пределов, при высокой частоте спина, разрыв при возникновении детонационного воспламенения не обнаруживается даже при очень высокой скорости временной развертки, как в опытах Грейфера (см. рис. 268).

Пеймен обратил внимание на то, что при детонации этиленокислородных смесей след ударной волны, по-видимому, приводящий к детонационному

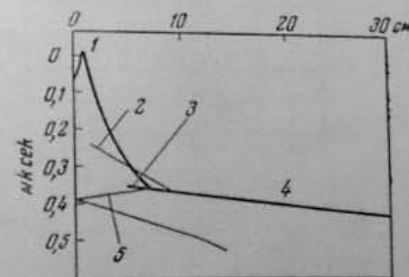


Рис. 269. Схема возникновения детонации в смеси C₂H₄ + 3O₂:

1 — искра; 2 — ударная волна; 3 — инициирующая ударная волна; 4 — детонационная волна; 5 — детонационная волна (по Пеймену [118]).

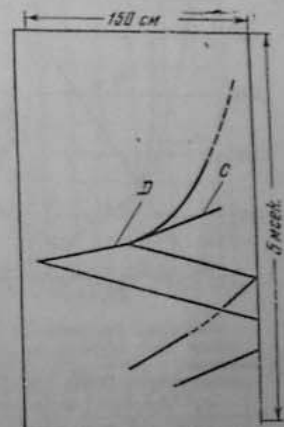


Рис. 270. Схема возникновения детонации в смеси C₂H₄ + 7.5O₂:

С — след ударной волны в продуктах сгорания (по Соколову [31]).

воспламенению, регистрируется за фронтом преддетонационного пламени, как на рис. 269. По мнению автора, это означает, что... «причина возникновения детонационной волны заключена за фронтом распространяющегося пламени, в возобновлении химической активности газов, через которые прошел фронт пламени» [118, стр. 101]. В дальнейшем аналогичные регистрации были получены для тех же смесей этилена в работе [121] и для бензолокислородной смеси в работе [31] (см. рис. 270).

Возможность сохранения за фронтом пламени частично непрореагировавшей смеси вытекает из самой природы преддетонационного горения, развивающегося на значительном удалении за фронтом ударной волны, когда особенно вероятно затормаживание реакции в волне разрежения. С этой точки зрения ударная волна за фронтом пламени рождается в результате вторичного воспламенения в продуктах сгорания.

По-видимому, к тому же типу явлений следует отнести описанное в работе [62] распространение двойных детонационных волн в кислородных смесях бензола, циклогексана, ацетилена и метана, когда на расстоянии 10 см за фронтом первичной детонационной волны, скорость которой примерно на 8% ниже расчетной, распространяется с еще более высокой скоростью второй фронт детонационной волны.

Влияние физико-химических и механических факторов на развитие предтонационного горения

Варьируемые пределы

Самоускорение пламени, приводящее к возникновению детонации, возможно только в определенных концентрационных пределах, условно названных, в отличие от детонационных, взрывными пределами. Так как они сильно зависят от начального давления смеси, то экспериментально

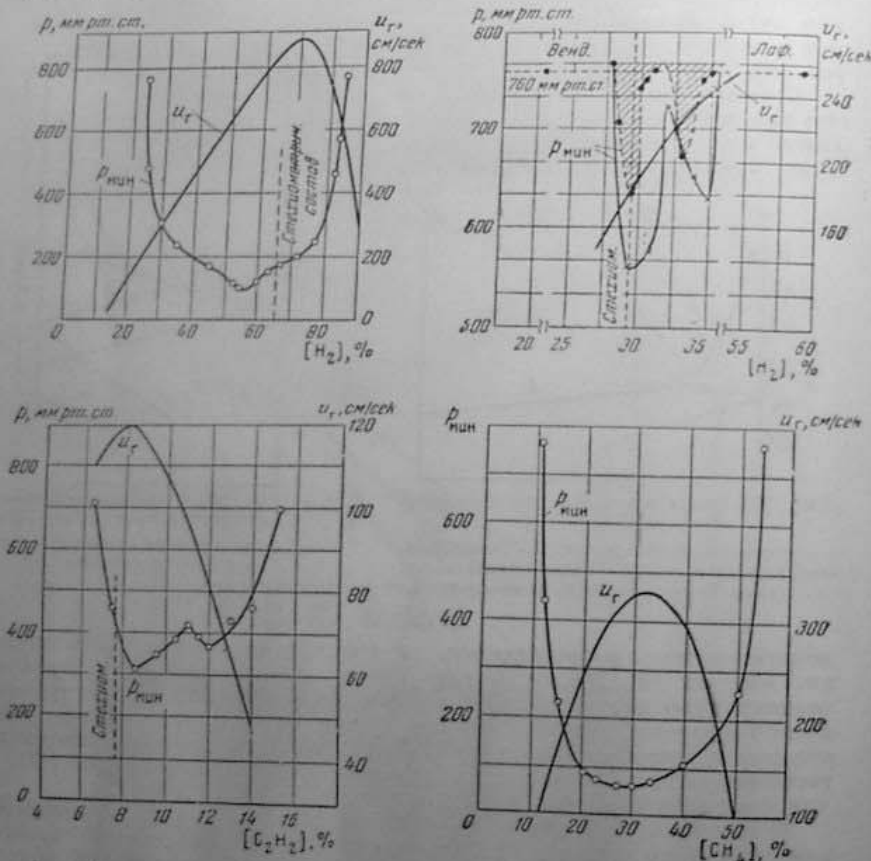
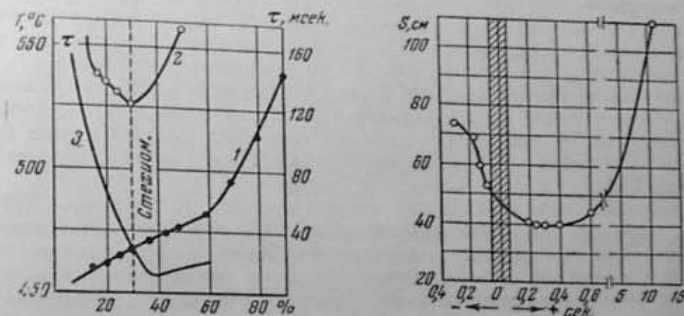


Рис. 271. Варьируемые пределы при искровом зажигании в трубе длиной 30 м, диаметром 16 мм и ламинарные скорости горения в смесях:

они определяются как минимальные давления, при которых в данной смеси возможно возникновение детонации после искрового зажигания в достаточно длинной трубе. Все приведенные на рис. 271 области взрывных пределов для ряда смесей имеют один резко выраженный минимум вблизи стехиометрического состава, т. е. при максимальной температуре сгорания. В тех случаях, как, например, для метанокислородных или

ацетиленовоздушных смесей, когда у стехиометрического состава имеет место и максимальная скорость горения, здесь создается максимальная скорость потока свежего газа расширением от сгорания, что естественно объясняет резкое снижение взрывного предела. Но для воздушных смесей водорода и ацетилена область взрывных пределов имеет два минимума — один у стехиометрической, второй — у более богатой смеси (с избытком горючего 120% для H_2 и 156% для C_2H_2). Если для водородной смеси вторичное снижение взрывного предела в богатых смесях могло бы найти объяснение в возрастании с обогащением скорости горения, то в случае ацетиленовоздушных смесей возможность такого объяснения



отпадает, поскольку с обогащением смеси снижаются и температура и скорость горения. Остается предполагать, что в этом и, вероятно, в других случаях с обогащением смеси связано усиление реакций, ведущих к самовоспламенению, как главного фактора ускорения предтонационных пламен. Приведенное на рис. 272 изменение характеристик самовоспламенения с концентрацией водородовоздушных смесей показывает, что минимальная температура воспламенения либо непрерывно возрастает с обогащением смеси (при 1 атм) по [124], либо имеет резкий минимум у $\alpha = 1$ (при 3 атм). Но задержка воспламенения сокращается до 35% H_2 , т. е. до состава, у которого как раз и наблюдается второй минимум взрывных пределов для этих смесей, по данным работы [36].

Влияние холоднопламенного окисления на возникновение детонации

Вопрос о влиянии предварительного холоднопламенного окисления на развитие предтонационного горения в углеводородокислородных смесях имеет принципиальное значение для наших представлений о природе предтонационного процесса. В дефлаграционных пламенах введение небольших количеств химически активных продуктов неполного окисления практически не может изменить ни концентрации активных центров в зоне реакции, создаваемой диффузионным потоком, ни термических свойств пламени и поэтому, как показывает опыт, не влияет и на скорость горения (см. § 13).

Наоборот, преддетонационное пламя, ускорение которого связано с процессами, аналогичными детонационному самовоспламенению, должно быть особенно чувствительно к облегчению стадии зарождения — к введению либо самих активных центров, либо веществ, образующих их при своем распаде.

Для выявления этого эффекта было исследовано влияние на длину преддетонационного расстояния в пентанокислородных смесях предварительного холоднопламенного процесса, приводящего к образованию как устойчивых активных продуктов окисления, так и коротко живущих активных центров — свободных радикалов. В этих опытах помимо детонационного взрыва регистрировались также процесс наполнения нагретой стеклянной трубы перепуском смеси из резервуара (длительностью меньше 1 сек.) моменты возникновения холодного пламени (скачок давления) и зажигания. Основной результат этих опытов — резкое сокращение преддетонационного расстояния при зажигании смеси непосредственно после возникновения холодного пламени и, наоборот, удлинение его, вплоть до исчезновения детонации при зажигании смеси значительное время спустя после холодного пламени, как это видно из данных рис. 273.

Измеренная при неизменных температуре 365° и давлении 320 мм рт. ст. скорость детонации снижается от 1970 м/сек при зажигании до холодного пламени до 1720 м/сек при зажигании непосредственно после него. Это снижение детонационной скорости соответствует снижению температуры в детонационной волне приблизительно на 7%, вследствие потери части теплоты сгорания, выделившейся в холодном пламени. Наблюдаемое ускорение преддетонационного пламени происходит, таким образом, в условиях сниженной и температуры и ламинарной скорости горения. Его следует поэтому отнести за счет прямого действия холоднопламенных продуктов — либо активных центров, сохраняющихся в течение времени около 0,5 сек., либо активных продуктов окисления типа перекисей, распад которых приводит к образованию активных центров. Тот факт, что более стойкие продукты окисления — альдегиды, не вызывают сокращения преддетонационного расстояния, показывает, что процессы воспламенения, идущие в преддетонационном пламени (и в детонационной волне), в отличие от высокотемпературного воспламенения углеводородов при умеренных температурах, не связаны с вырванными разветвлениями цепи.

Та же методика зажигания смеси после ее холоднопламенного окисления была применена в дальнейшем в опытах с углеводородовоздушными смесями [39], представлявшими специальный интерес, поскольку в обычных условиях зажигания в таких смесях детонация в трубах не возникала даже при давлениях до 10 атм [72]. Специфические трудности опытов с углеводородовоздушными смесями связаны с необходимостью применять, для получения достаточно интенсивных холодных пламен, высоких давлений, а быстрый выпуск смеси в трубу в этих условиях вызывает дополнительный разогрев газа и его самовоспламенение до искрового зажигания, что отмечалось также в работе [72]. В этих опытах повышение температуры смеси ($C_2H_{12} + 8O_2 + 15N_2$) до 230° при $p_0 = 5,5$ атм вызывало небольшое удлинение преддетонационного расстояния. В работе [104] тот же эффект наблюдался при подогреве кислородных смесей H_2 и CH_4 , вплоть до исчезновения детонации при $T_0 = 320-360^\circ$, что может быть обусловлено предварительным частичным окислением на стенах трубы. Но возможность предварительного выгорания, также как самовоспламенения до искры, была полностью устранена сокращением интервала между наполнением нагретой трубы и искровым зажиганием автоматическим его включением в конце поворота перепуска-

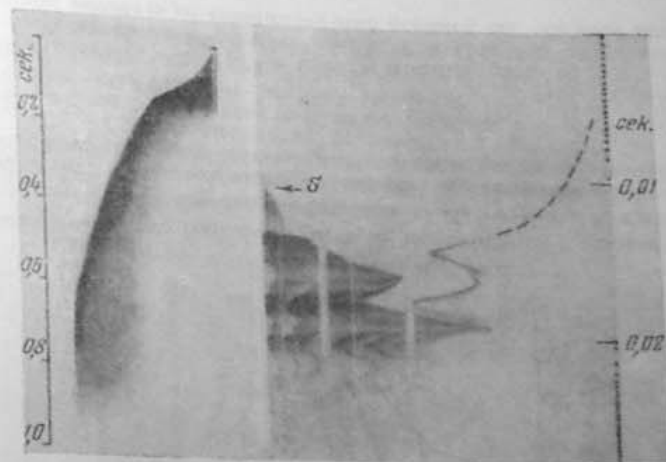


Рис. 274. Изменение характера распространения пламени в смеси «гексана» с воздухом после холодного пламени

(по Шеллину [39]).

ного крана. Зажигание таким способом воздушной смеси «гексана» состава $\alpha = 0,9$, при $p_0 = 7$ атм и $T_0 = 400^\circ$, попадает на начальную стадию процесса низкотемпературного воспламенения, что следует из расположения этой точки в плоскости (p, T) ниже границы низкотемпературного воспламенения. Хотя в этих опытах и не удалось получить длинную детонационную сгорание, однако и здесь несомнен глубокий эффект холодного пламени — вместо типичного для углеводородовоздушных смесей непрерывного дефлаграционного горения, как на фото рис. 274, а, после холоднопламенной подготовки наблюдаются сильные вибрации пламени, свидетельствующие о возникновении в процессе сгорания интенсивных ударных волн, след которых ясно виден на фоторегистрации рис. 281, б.

Влияние диаметра трубы

Для дальнейшего рассмотрения влияния других физико-химических факторов на преддетонационное расстояние существенно учитывать, что оно состоит из двух частей, имеющих различную природу. Образование плоской волны сжатия, с которого начинается собственно преддетонационное ускорение пламени, так же как и вибрации пламени, становится возможным только после перекрытия фронтом пламени сечения трубы, как на рис. 275, Б, представляющем схему известной фотографии Эллиса (см., например, [107] фиг. 151). На временной развертке пламени этому соответствует перегиб, фиксирующий начало собственно преддетонационного периода (см. рис. 258). Расстояние от искры до места возникновения детонации состоит, таким образом, из двух частей: $S_D = S'_D + S''_D$. Как очевидно, S'_D представляет наименьшее возможное расстояние от искры до возникновения детонации; оно может быть, в частности, сокращено расположением нескольких искровых электродов по сечению трубы — прием, используемый для ускорения установления детонационной волны.

Если принять, что в первой фазе расширение от сгорания полностью направлено по оси трубы, т. е. что скорость пламени по оси трубы равна u_r , а по направлению к стенкам u_r , то время перекрытия пламенем сечения трубы $d/2u_r$, а

$$S_D' \approx \frac{de}{2} \quad (23.2)$$

Это соотношение подтверждается результатами измерений по фоторегистрациям преддетонационных пламен в трубах различных диаметров — в пределах до $d = 30$ мм имеет место линейная зависимость $S_D' = kd$, причем изменение S_D оказывается равным изменению S_D' (сравни графики

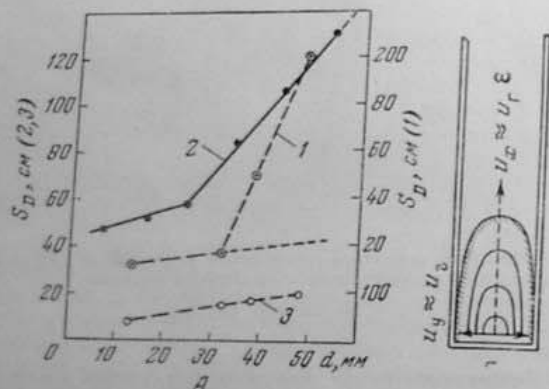


Рис. 275. А. Изменение преддетонационного расстояния с диаметром трубы: 1 — $\text{CH}_4 + 20\% \text{O}_2$ [30]; 2 — $\text{CS}_2 + 30\% \text{O}_2$ [104]; 3 — изменение S_D' [39]. Б — схема перекрытия пламенем сечения трубы.

3 и 1 на рис. 275). Это означает, что собственно преддетонационное расстояние в этом диапазоне диаметров остается неизменным, т. е. что

$$S_D = kd + S_D' \quad (23.3)$$

Угловой коэффициент прямой $k = 3,5$, что соответствует степени расширения $\varepsilon = 2k = 7$, весьма близкому к реальному ее значению. Соотношение (22.3) было подтверждено в работе [88]. Однако, как следует из приведенных на рис. 275 результатов опытов в работах [30] и [102, 104], при увеличении диаметра трубы сверх 30 мм возрастание S_D становится более сильным, что может быть вызвано либо тем, что в более широких трубах, наряду с S_D' удлиняется и само преддетонационное расстояние S_D' , либо тем, что резко увеличивается скорость распространения пламени в начальной фазе. До настоящего времени причины этого изменения зависимости $S_D(d)$ остаются невыясненными.

Влияние давления и добавки тетраэтилсвинца

Объединение по видимости столь разнородных факторов оправдывается по существу близким механизмом их воздействия на преддетонационный период.

Уже в первых систематических исследованиях детонации в трубах было установлено непрерывное сокращение преддетонационного расстоя-

ния с повышением давления выше 1 атм, как на графике 1 рис. 276, по данным работы [106]. Однако при детонации в диапазоне более низких давлений было замечено, что сокращение S_D более или менее резко на кривых $S_D(p)$, как это видно на графиках 2—5 на рис. 276 [37]. Для различных смесей ступеньки оказываются в различных интервалах давлений и местах возникновения детонации и поэтому не могут быть сведены к каким-либо локальным условиям.

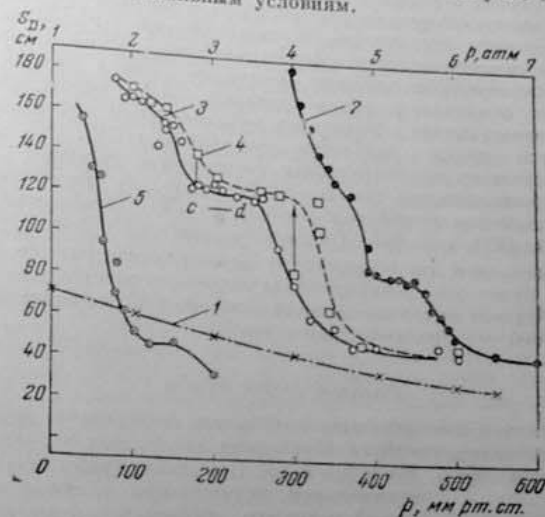


Рис. 276. Изменение преддетонационного расстояния с давлением: 1 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в пределах 1—6,5 атм [106]; 2 — в той же смеси до 600 мм рт. ст.; 3—4 — $\text{C}_2\text{H}_6 + 8\text{O}_2 + 3\text{N}_2$ без ТЭС и с ТЭС; 5 — $\text{C}_2\text{H}_6 + 8\text{O}_2$ [37].

Основной эффект давления — облегчение процессов самовоспламенения в преддетонационном ускорении горения. Образование ступеньки означает, что в некотором интервале давлений сокращение собственно преддетонационного расстояния частично или полностью компенсируется удлинением S_D' . Необходимое для этого увеличение скорости пламени u_r может быть вызвано тем, что с повышением давления возрастает полнота выделения энергии в начальном очаге пламени (см. § 16). Естественно, что этот эффект должен быть ограничен достаточно низкими давлениями.

Вопрос о влиянии тетраэтилсвинца (ТЭС), как типичного моторного антидетонатора, на развитие детонации в трубах привлекал особое внимание, как возможный путь к выяснению связи между явлениями детонации в трубах и «стука» в двигателе. В работе Эджертона и Гейтса [72] было показано, что добавка ТЭС до 0,13% (моль) от смеси ацетилен и пентана с O_2 и N_2 не тормозит возникновения детонации, либо даже несколько ускоряет его. Определенный тормозящий эффект на развитие преддетонационного горения был обнаружен только при давлениях ниже атмосферного в работе [38].

Как видно из приведенных на рис. 276 кривых 3 и 4, добавка ТЭС 0,25—1,2% от объема смеси дает заметное удлинение преддетонационного расстояния на участках кривых, где происходит особенно резкое сниже-

ние S_D с повышением давления. Добавка ТЭС сдвигает «ступеньки» на кривых $S_D(p)$ к более высоким давлениям, т. е. как бы усиливает эффект повышения давления, удлиняющий S_D . По аналогии с действием $Fe(CO)_5$, описанным в § 16, это может быть объяснено более полным выделением энергии в начальном очаге пламени, увеличением скорости его распространения по оси трубы и соответственно удлинением S_D . Этот эффект ТЭС также ограничен небольшими давлениями кислородных смесей. При давлениях выше атмосферного может проявляться лишь действие ТЭС как источника образования активных центров — радикалов C_2H_3 , облегчающих самовоспламенение в формирующейся ударной волне, что должно сокращать преддетонационное расстояние, как в опытах [72]. Этот результат с основанием рассматривался, как прямое доказательство коренного различия в механизме возникновения детонационной волны в трубах и «стука» в двигателе, подавляемого ТЭС. Это заключение остается в силе и после обнаружения тормозящего действия ТЭС на возникновение детонационной волны в трубе, поскольку этот эффект основан только на удлинении расстояния от искры до места перекрытия пламенем сечения трубы (S_D), а основной антидетонационный эффект ТЭС в двигателе — на подавлении многостадийного самовоспламенения (см. § 8 и 24). Однако, как будет показано при более подробном рассмотрении природы «стука», для одного из его проявлений действие ТЭС, по-видимому, аналогично действию его при детонации в трубе.

Влияние длины трубы

Для возникновения детонационной волны необходима длина трубы, не меньшая преддетонационного расстояния для данных условий: состава смеси, диаметра трубы, давления и пр. При длине трубы, чуть меньшей минимальной, аккумуляция ударной волны требуемой мощности завершается лишь после отражения ее фронта от торца трубы, как в случае, показанном на рис. 259, б. При длине же трубы, значительно более короткой, по сравнению с минимальной, фронт ударной волны успевает отразиться от торца трубы задолго до достижения необходимого перепада давления. Тогда массовый поток отраженной волны, направленный навстречу фронту пламени, задерживает его распространение и отбрасывает назад, как на рис. 265. Отбросы пламени и преддетонационное ускорение пламени представляют два альтернативных типа горения, оба протекающие в условиях двойного разрыва — первый при длине трубы короче минимальной или давления ниже критического для смеси данного состава.

Рис. 277. Схема отбросов пламени в смеси $CH_4 + O_2$ при 300 мм рт. ст. в трубе длиной 1 м (по Соловину и Шенкеру [30]).

Вопрос о происхождении отбросов пламени имеет свою, не лишнюю курьезности, историю. Впервые этот вид горения был описан Диксоном [67], как результат воздействия на фронт пламени отраженной от торца трубы звуковой волны, исходящей из места воспламенения смеси. Это объяснение вызвало обоснованные сомнения, поскольку звуковая волна не может вызывать остановки или отброса пламени, связанного с массовым потоком ударной волны [118, 30]. Оказалось также, что для некоторых детонирующих смесей звуковая волна, исходящая из искры, встречает после отра-

жения от торца трубы фронт пламени задолго до фактического места отброса, как это видно на схеме фоторегистрации рис. 277. Однако противоречие этих наблюдений с выводами Диксона отнюдь не было вызвано ошибочными измерениями, как это можно было бы предполагать. Так, если обратиться к шпирен-регистрации на рис. 265, то оказывается, что в данном случае звуковая волна из искры доходит до конца трубы одновременно с ударной волной, рожденной в месте наибольшего ускорения пламени, а отраженная ударная волна (В) распространяется навстречу фронту пламени со скоростью, весьма близкой к звуковой (330 м/сек.).* В итоге, в данном и, вероятно, в ряде других случаев, все происходит так, как если бы отбросы пламени были вызваны именно отраженной звуковой, а не ударной волной, как в действительности. Как отметили Пеймен и Шенхерд [120], скорость отраженной ударной волны в направленном навстречу массовому потоку падающей ударной волны может оказаться близкой к скорости звука (относительно стенок трубы). Это следует из того, что значение $C - u = C/\epsilon$ из уравнения (20.4) близко к значению c_0 , определяемому по уравнению (20.13) при достаточно высоких значениях π . Что же касается схождения звуковой и ударной волн в месте отражения от торца трубы, то оно, по-видимому, является случайным.

Влияние стенок трубы

Рассматривая различные факторы, влияющие на возникновение детонизации в трубах, Лаффитт обратил внимание на резкое сокращение преддетонационного расстояния при наличии в трубе искривлений и неровностей, например тонкого слоя песка на стенках трубы [104]. В опытах Кемпбелла и Вудхеда [58], воспроизведенных на рис. 250, нанесение слоя песка на отрезке трубы длиной 10 см, на расстоянии 130—140 см от заслонки (отделяющей зажигающий отрезок трубы), приводило к резкому возрастанию скорости пламени с 1130 до 1500 м/сек (кривая 3 на рис. 250).

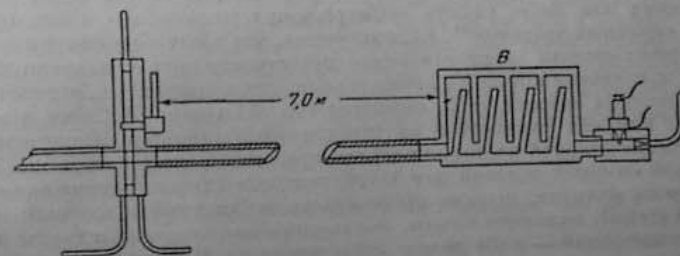


Рис. 278. «Детонационный ящик» (В) в детонационной трубе в опытах Бона с сотр. [54].

Так как скорость преддетонационных пламен непосредственно связана со скоростью массового потока за фронтом ударной волны, это наблюдение указывает на резкое усиление ударной волны при наличии неровностей на стенках трубы. По существу этот же способ усиления ударной волны в утрированном виде применялся в опытах Бона [54] в виде так называемого «детонационного ящика» (рис. 278). Ударная волна, после ее рождения в начальном отрезке трубы, испытывала ряд многократных отражений от перегородок, что приводило к резкому сокращению преддетонационного расстояния. Что существо этого эффекта сводится к усилению волн сжатия в результате их отражений от неровностей стенок, подтверждается и тем, что прямо противоположный эффект дает искусственное поглощение волн сжатия стенками трубы, как это было осуществлено в

* След звуковой волны на схеме рис. 265 в оригинале начерчен ошибочно (пунктир) и соответствует дозвуковой скорости.

опытах Ивенса и др. [73]. В этих опытах наблюдалось значительное удлинение преддетонационного расстояния в смеси $2H_2 + O_2$ при введении в стальную трубу вкладышей из звукопоглощающего материала — пористой бронзы* с диаметром пор от 40 до 70 мк. Если в гладкой стальной трубе без вкладышей преддетонационное расстояние составляло 19–25 см, то с вкладышами из мелкопористой бронзы $S_D = 38–50$ см, а из крупнопористой — $S_D = 50–62$ см. Таким образом, действие стенок на формирование ударной волны в преддетонационном периоде проявляется либо в усилении волн сжатия в результате их отражений от неровностей трубы, либо в ослаблении волн сжатия в результате их затухания в порах звукопоглощающего материала стенок.

Гипотеза Щелкина

Щелкиным была предложена оригинальная трактовка эффекта неровностей стенок трубы на возникновение детонации, связывающая этот эффект с усилением в «шероховатых» трубах турбулентного движения в свежем газе [40]. Распространяя эту идею и на детонацию в гладких трубах, автор предположил, что автоускорение преддетонационного пламени вообще обусловлено прогрессивным возрастанием турбулентной скорости горения по мере увеличения скорости потока свежего газа, создаваемого расширением от сгорания. Однако вопреки первоначальным предположениям автора, критические условия перехода дефлаграционного горения в детонационное, так называемые взрывные пределы, отнюдь не определяются условиями перехода ламинарного течения свежего газа в турбулентное. Дело в том, что значения критерия $Re = \frac{d \cdot u_{св.г.}}{\nu}$, в котором скорость течения свежего газа $u_{св.г.} = u_r (\varepsilon - 1)$, во много раз превышает критические далеко за взрывные пределы, т. е. при более низких давлениях или более низких концентрациях (горючего или кислорода), чем у взрывных пределов**. Если же учесть, что после образования начальной волны сжатия распространение преддетонационного пламени происходит в массовом потоке за фронтом волны, то значение Re , отнесенное к этой скорости течения газа, окажется еще большим. Добавим к этому, что нет никаких указаний и на турбулентный характер газового потока за фронтом ударной волны или самого преддетонационного пламени. Единственной опытной основой для «турбулентной» схемы преддетонационного ускорения пламени, помимо приведенных наблюдений о влиянии неровностей стенок, являются опыты, показавшие при введении в трубы проволоки в детонирующих смесях [41, 43], либо возникновение быстрых пламен в таких смесях (как смеси $CO + \text{воздух}$), в которых в гладких трубах идет медленное дефлаграционное горение [3]. Однако при введении проволоки в трубу, помимо усиления турбулентности, можно предполагать и отражение волн сжатия от витков проволоки, и облегчение воспламенения газа в следе за витками, как за плохо обтекаемыми телами. «Турбулентную» схему трудно совместить и с тем, что подобное детонации горение, возникающее в трубе со спиралью, немедленно затухает при переходе в гладкую трубу. Между тем нет никаких оснований предполагать угасание раз установившейся детонационной волны при неизменных химических свойствах смеси, тем более при уменьшении потерь с переходом в гладкую трубу. Представляется поэтому более естественным свести эффект прово-

* Спеченная бронза — sintered bronze.

** Несоответствие критических условий возникновения детонации с критическим значением Re , отнесенным к скорости потока свежего газа, было отмечено в [9].

лочных спиралей к ускорению формирования ударной волны, вследствие отражений волн сжатия от витков спирали, и к образованию на витках детонацией, что подтверждается и сходством соответствующих фоторегистратов.

Для выяснения возможной роли в преддетонационном ускорении пламени турбулизации газа, по схеме Щелкина, или вытягивания поверхности пламени в соответствии с параболическим профилем скоростей в ламинарном потоке, по схеме Зельдовича [9], Мартин [112, 113] исследовал структуру преддетонационных пламен фотографированием через поперечную щель на пленку, движущуюся в направлении пламени.

На протяжении большей части преддетонационного периода в смеси $C_2H_2 + O_2$ в гладкой трубе пламя имело гладкую куполообразную поверхность без каких-либо признаков турбулентного раздробления. Наблюдаемая скорость пламени 800 м/сек, по мнению автора, обусловлена частично увеличением поверхности фронта (в отношении к сечению трубы 5,3:1) и главным образом переносом в результате расширения продуктов сгорания ($\varepsilon = p_0/p_1 = 18$ [107, стр. 267])*. Но измеренная по ширинерегистрации в той же части преддетонационного периода скорость ударной волны около 950 м/сек соответствует скорости течения частиц около 730 м/сек, также весьма близкой к наблюдаемой скорости пламени.

В конечной стадии преддетонационного ускорения пламени наблюдается резкое изменение структуры пламени, с образованием беспорядочно направленных от стенок трубы выбросов пламени, что описывается, как результат возникновения турбулентного течения в пограничном слое, между фронтами пламени и ударной волны при $Re = 10^7$. Но, судя по этому описанию, здесь представляется более вероятным возникновение отдельных очагов воспламенения при отражении ударной волны от микро-неровностей стенок трубы. Особая чувствительность ацетиленокислородных смесей к воспламенению такого рода отмечалась и в других опытах, при той же скорости пламени 800 м/сек (см. [34, стр. 1169]). Таким образом, эти опыты показали несомненное отсутствие турбулентного режима и малую роль вытягивания ламинарного пламени в большей части преддетонационного периода и не дали убедительного обоснования турбулизации пламени в конце этого периода.

Сферическая детонация в кислородных смесях

Рассматривая условия в сферической ударной волне с реакцией, Жуге пришел к выводу, что здесь, в отличие от плоской детонационной волны, неизбежно непрерывное ослабление ударной волны и, следовательно, невозможен стационарный режим распространения [93, стр. 364]. Зельдович [6], применив к сферической волне тот же критерий стационарности, как и для плоской волны, получил условия, определяющие единственно возможный режим распространения, аналогичный условиям в точке Ч.-Ж. Основным же отличием сферической детонационной волны от плоской является образование за фронтом волны бесконечно больших значений производных — $\partial p/\partial x$, $\partial \rho/\partial x$, $\partial u/\partial x$, в результате чего уже на малых расстояниях за фронтом можно ожидать конечных изменений этих величин. Это означает, что непосредственно за фронтом сферической детонации следует волна разрежения с резким спадом плотности, давления и скорости массового потока. Скорость спадает до нуля на протяжении половины

* При этом особо подчеркивается постоянство степени увеличения поверхности пламени, которым поэтому невозможно объяснить ускорение горения.

радиуса сферы, охваченной сферическим фронтом за время t , т. е. радиуса $r = Dt/2$, как это показано на рис. 279. Таким образом, $1/8$ всего объема заполнена покоящимися продуктами ($u = 0$). Особенно резкий спад u и p происходит непосредственно за фронтом сферической детонации, где на протяжении 0,02 г величина ϕ уменьшается в зоне сферической детонации, существенно отражается на процессах в зоне сферической детонации, во-первых, снижая скорость распространения, по сравнению с плоской волной (см. также [18, стр. 395]); во-вторых, предъявляя более жесткие требования к скорости реакции, что должно привести к сужению детонационных пределов. Последнее заключение находит подтверждение в опытах Фрейвальда и Уде [78] которые нашли, что сферическая детонация в ацетилено-воздушных смесях, при воспламенении детонатором, образуется только в пределах 8—19% C_2H_2 ($\alpha = 0,96-0,36$), а в трубе, по данным Бретона [55, 105] — в пределах 4—50% C_2H_2 ($\alpha = 2-0,08$). Что же касается первого заключения, то все измерения скорости распространения сферической детонации — от первых опытов Лафитта в смеси $CS_2 + 3O_2$ [103, 104] в сферической колбе радиусом 13 см до опытов Фрей-

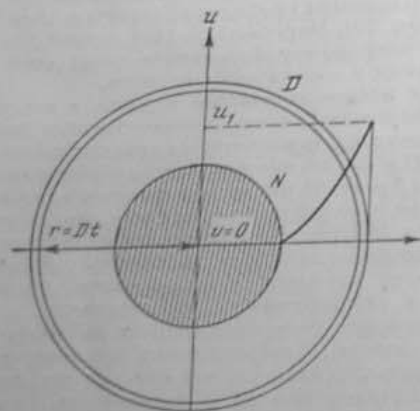


Рис. 279. Уменьшение скорости газа за фронтом сферической детонационной волны (D); N — ядро покоящегося газа (по Селви [28]).

вальда и Уде в шарах-зондах радиусом до 180 см, не обладают той степенью точности, которая необходима для сравнения с известными скоростями распространения плоских детонационных волн.

Чем больше радиус сферической детонации, тем меньше градиент уменьшения скорости и давления за фронтом волны, тем больше она приближается к свойствам плоской детонационной волны. Можно поэтому предполагать, что с возрастанием радиуса сферической детонации должно уменьшаться и снижение ее скорости по сравнению с плоской волной. Однако экспериментальная проверка этого предположения встречает серьезные трудности, связанные с осуществлением взрыва в сферическом заряде большого радиуса.

Зельдович и Розловский [40], исследуя в сферической стальной бомбе радиуса 15 см взрывы в смеси $2H_2 + O_2$, наблюдали при начальном давлении 10 атм, после прохождения пути, равного $1/8$ радиуса, резкий переход от дефлаграционного горения к детонационному. Однако ни скорость, ни место возникновения сферической детонации на основании полученных фоторегистратив не могли быть определены. Как отмечается, скорость преддетонационного пламени, с учетом расширения продуктов, была равна 22 м/сек, что значительно превышает ламинарную скорость горения для данной смеси — около 7 м/сек [92, стр. 122].

Более определенные данные по возникновению сферической детонации были получены в работе Ракишовой, Трошина и Щелкина [21] в процессе измерения ламинарных скоростей горения в ацетилено-кислородных смесях методом мыльного пузыря. В смесях с небольшим избытком горючего ($\alpha = 0,93$) наблюдалось отчетливое ускорение пламени вместо равно-

мерного его распространения, которое должно иметь место в условиях «бомбы постоянного давления». Как видно из приведенных в работе фоторегистратив, ускорение пламени наступает одновременно с возникновением вторичного свечения. Фотографирование на пленке, движущейся параллельно пламени и с одинаковой с ним скоростью (что соответствует моментальному фотографированию фронта пламени) обнаружило, что ускорение пламени связано с его турбулизацией. Это было подтверждено полученными Трошиным и Щелкиным искровыми шпирен-фотографиями, на которых видно раздробление поверхности пламени в ацетилено-кислородных смесях в этой стадии горения в мыльном пузыре [35].

При дальнейшем обогащении смеси — в пределах $\alpha = 0,4-0,2$,



Рис. 280. Возникновение сферической детонации в мыльном пузыре после искрового зажигания смеси состава $C_2H_2 + 1,5O_2$

(по Ракишовой, Трошину, Щелкину [21]).

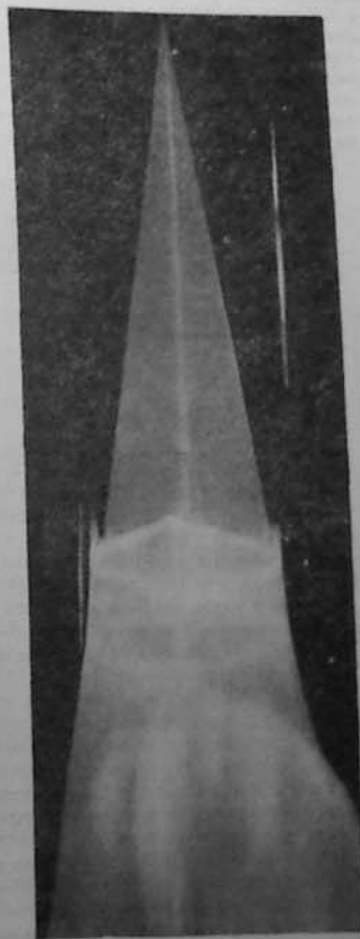


Рис. 281. Возникновение сферической детонации в колбе диаметром 180 мм после искрового зажигания смеси состава $C_2H_2 + 2,5O_2$

(по Ракишовой, Трошину, Щелкину [21]).

плавное распространение пламени прерывается внезапным возникновением сферической детонационной волны, распространяющейся, как это видно на рис. 280, из центра мыльного пузыря — из места зажигания смеси. Еще более отчетливо место возникновения сферической детонации

и распространение ее в продуктах сгорания видно на фоторегистрации рис. 281, полученной в условиях «бомбы постоянного объема» — в стеклянной колбе.

Сходство процессов возникновения сферической детонации в условиях бомб «постоянного объема» и «постоянного давления» означает, что при быстром горении растяжение эластичных стенок (мыльной пленки или резиновой оболочки) происходит медленней распространения пламени, либо вообще не происходит. Это подтверждается, в частности, фактом возникновения вторичного свечения, связанного с повышением давления от сгорания, в условиях мыльного пузыря, а также наблюдениями Мансона [111],

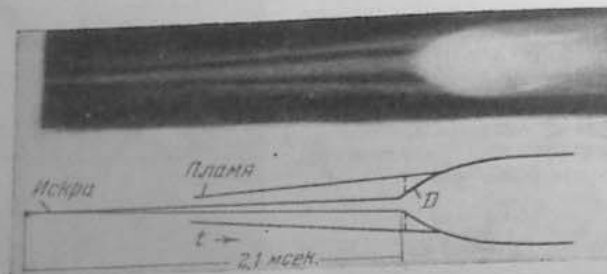


Рис. 282. Возникновение сферической детонации после зажигания искрой стехиометрической смеси C_2H_2 с атмосферой, содержащей 70% O_2 , в резиновом баллоне диаметром 180 мм (по Фрейвальду и Уде [79]).

согласно которым резиновые стенки шара-зонда остаются неподвижными вплоть до момента соприкосновения с ними фронта детонационной волны.

В связи с этим следует отметить необоснованность трактовки фоторегистратив взрыва в резиновом баллоне в работе Фрейвальда и Уде (см. рис. 282). Видимый на фоторегистрации и обозначенный на схеме слабый след пламени со скоростью 100—170 м/сек они приняли за расширяющиеся контуры баллона, освещаемого изнутри пламенем [79, 80].

В полном соответствии с наблюдениями [21] эти опыты также показывают, что сферическая детонация возникает в центре охваченного первичным пламенем объема. Промежуток времени — от искры до возникновения сферической детонации, так называемое «время запаздывания», сокращается по мере обогащения атмосферы кислородом — от 3,5 мсек при 50% O_2 до 0,15 мсек при 90% O_2 , и вместо «нестабильной детонации» с нестационарным режимом скорости (как в опыте на рис. 282) устанавливается стационарная детонация со скоростью 2200 м/сек. При неизменном содержании O_2 «время запаздывания» сокращается с обогащением смеси — с 0,15 до 0,1 мсек при переходе от $\alpha = 1$ к $\alpha = 0,6$.

Такое же сокращение задержки образования сферической детонации с уменьшением концентрации N_2 наблюдалось в опытах Зельдовича, Когарно и Симонова [12] при воспламенении смесей $C_2H_2 + 2,5 O_2 + xN_2$ плоской детонационной волной, исходящей из трубки малого диаметра в центре цилиндрического сосуда диаметром 305 мм по схеме рис. 283. Как видно из приведенных на рис. 284 фоторегистратив, при $x = 3,25$ ($N_2/O_2 = 1,4$) плоская детонационная волна диаметром 17 мм вообще не инициирует сферическую детонацию. Но, как показано в тех же опытах, с увеличением отношения $(N_2)/(O_2)$ растет критический диаметр плоской волны, при котором становится возможным ее переход в сферическую детонацию; в частности, в смеси с $(N_2)/(O_2) = 1,4$ переход плоской детона-

ции в сферическую возможен лишь при диаметре трубы больше 19 мм. Это согласуется и с опытами Фрейвальда и Уде, в которых наблюдалось возникновение сферической детонации в шаре-зонде при воспламенении ацетилен в такой же атмосфере при $\alpha = 0,9$ — плоской детонационной волной в трубке диаметром 28 мм. В свете этих данных становится понятным и причины угасания детонационной волны в опыте Лаффита [104] при ее переходе из трубки диаметром 7 мм в сферическую колбу. Для данной смеси ($CS_2 + 3O_2$) этот диаметр трубки оказался ниже критического.

Несмотря на сходство эмпирических зависимостей для «запаздывания» возникновения сферической детонации при зажигании искрой и плоской детонационной волной, нет, однако, оснований предполагать сходство по существу самих процессов, идущих в течение этого времени запаздывания. На это указывает уже само резкое различие абсолютных значений «запаздывания», например при воспламенении C_2H_2 в 70%-ной атмосфере искрой — более 2000 мсек (см. рис. 289), а плоской детонационной волной (диаметром 17 мм) — менее 2 мсек [12, стр. 1763]. В этом случае имеет место, по-видимому, чисто гидродинамический процесс преобразования плоской ударной волны в сферическую.

Зельдович и Розловский [10] высказали предположение, что рождение сферической детонации после искрового зажигания связано с автотурбулизацией газа, которое обусловлено образованием в процессе горения чрезвычайно высоких значений Re , составленных из радиуса и скорости распространения сферического фронта пламени — $Re = 10^4 - 10^5$ для водородокислородных смесей. Как отмечалось, турбулентное раздробление сферического очага пламени в аналогичных условиях горения ацетиленокислородных смесей при $Re = 10^4$ было подтверждено данными искровой шпирен-кинематографии [35]. Однако уже само толкование этого явления, как автотурбулизации, вызывает сомнения из-за чрезвычайно большой величины критического значения Re , не соответствующего теории Ландау (см. § 19). Еще более сомнительной представляется возможность объяснения относительно небольшим турбулентным ускорением пламени (независимо от причин, его вызывающих) резкого перехода к сферической детонации, как это всегда наблюдается. Отсутствие преддетонационного ускорения сферического пламени, подобного ускорению в трубах, указывает на невозможность в условиях сферических пламен процесса аккумуляции волн сжатия в сферическую ударную волну. Наконец, предполагаемую связь возникновения сферической детонации с ускорением фронта пламени несовместима с тем фактом, что, судя по всем фоторегистративам, сферическая детонация после искрового зажигания всегда рождается в «сгоревшем» газе, после того как пламя завершения охватило весь объем смеси в процессе распространения первичного пламени.

Турбулизация сферического пламени, судя по наблюдениям Фюка и др. (см. § 11), возникает в стадии максимальной скорости повышения да-

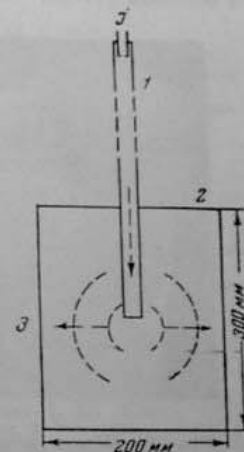


Рис. 283. Схема опыта с инициированием сферической детонации плоской детонационной волной в трубе: 1 — труба; 2 — бомба; 3 — ось, по которой производится фоторегистрация (по Зельдовичу Когарно, Симонову [12]).

ления и появления вторичного свечения. Если, как предполагалось, это связано со вторичным освобождением части невыделившейся в пламени химической энергии, то при достаточно большой скорости сжатия это может привести к образованию сферической волны от стенок бомбы — амплитуды, а многократные отражения этой волны от стенок бомбы — к турбулизации пламени. Как отмечалось, в условиях быстрых пламен эластическая оболочка ведет себя подобно жесткой стенке, чем и объясняется наблюдаемая турбулизация пламени при горении кислородных смесей в мыльном пузыре.

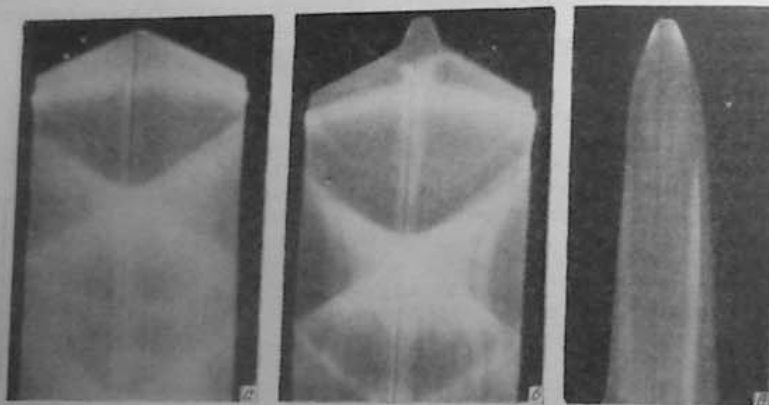


Рис. 284. Переход плоской детонационной волны в сферическую в опытах по схеме, приведенной на рис. 283 в смесях состава $(C_2H_2 + 2,5 O_2 + xN_2)$: а. $x = 0,5$; б. $x = 2,5$; в. $x = 3,25$ (по Зельдовичу, Когарко, Симонову [12]).

Все фоторегистрации сферической детонации, полученные при достаточно большой скорости развертки, в том числе и приведенные на рис. 280—282, делают несомненным, что сферическая детонационная волна, во всяком случае, не возникает впереди преддетонационного пламени, как при детонации в трубах, а в центральной зоне «сгоревшего» заряда. Это заставляет предполагать, что тот же процесс вторичного освобождения невыделившейся энергии, который приводит к турбулизации сферических пламен, при достаточно высокой его интенсивности — большом запасе энергии и большей скорости повышения давления, может привести и к рождению сферической ударной волны. Исходя из этого, возможно представить следующую последовательность событий, приводящих к образованию сферической детонации при искровом зажигании:

1) распространение от искры первичного фронта пламени оставляет невыделившейся часть химической энергии, тем большую, чем выше скорость пламени. Возможно, это связано с торможением реакции в пламени при прохождении через него отраженных от стенок волн сжатия и разрежения;

2) отраженная от оболочки волна сжатия фокусируется в центре заряда, вызывая здесь взрывное выделение оставшейся энергии с образованием сферической ударной волны — воспламенение, аналогичное взрыву мощного детонатора;

3) наконец, распространение ударной волны, связанное с освобождением энергии, оставшейся за фронтом первичного пламени, представляет заключительную стадию сферической детонации.

ЛИТЕРАТУРА

- Беллев А. Ф. Отражение и столкновение ударных волн. В сборнике работ по теории взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1940.
- Брескер Р., Ривин М., Соколик А. Ж. физ. химии, 10, 688 (1937).
- Дидеот В., Щелкин К. Ж. физ. химии, 19, 221 (1945).
- Зельдович Я. Б. Ж. эксперим. и теор. физ., 10, 542 (1940).
- Зельдович Я. Б., Ратнер С. Б. Ж. эксперим. и теор. физ., 11, 170 (1941).
- Зельдович Я. Б. Ж. эксперим. и теор. физ., 12, 369 (1942).
- Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов. М., Изд-во АН СССР, 1944.
- Зельдович Я. Б. Докл. АН СССР, 52, 147 (1946).
- Зельдович Я. Б. Ж. эксперим. и теор. физ., 17, 3 (1947).
- Зельдович Я. Б., Розловский А. И. Докл. АН СССР, 57, 365 (1947).
- Зельдович Я. Б., Компанеев А. С. Теория детонации. М., Гостехтеориздат, 1955.
- Зельдович Я. Б., Когарко С. М., Симонов Н. Н. Ж. техн. физ., 26, 1744 (1956).
- Когарко С. М., Зельдович Я. Б. АН СССР, 63, 533 (1948).
- Когарко С. М. Ж. техн. физ., 27, 833 (1957).
- Когарко С. М. Ж. техн. физ., 28, 2072 (1958).
- Кондратьев В. Н. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1944.
- Кондратьев В. Н. Усп. химии, 26, 861 (1957).
- Курант Г., Фридрихс К. Сверхзвуковое течение и ударные волны. М., ИЛ, 1960.
- Михельсон В. А. О нормальной скорости воспламенения гремучих газовых смесей. Собр. соч., т. 1, стр. 88—169 М. 1930.
- Прандтль Л. Гидроаэромеханика. М., ИЛ, 1949.
- Ракипова Х. А., Трошин Я. К., Щелкин К. И. Ж. техн. физ., 17, 1937 (1947).
- Ракипова Х. А., Трошин Я. К., Щелкин К. И. Ж. техн. физ., 17, 1409 (1947).
- Ривин М. А., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 7, 571 (1936).
- Ривин М. А., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 8, 767 (1936).
- Ривин М. А., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 10, 692 (1937).
- Ривин М. А. Докл. АН СССР, 30, 498 (1941).
- Ривин М. А. Ж. физ. химии, 15, 533 (1941).
- Ривин М. А. Успехи химии, 20, 473 (1951).
- Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. М., Гостехтеориздат, 1951.
- Семенов Н. Н. Acta Physicochim. URSS, 20, 291 (1945).
- Соколик А. С., Щелкин К. И. Physikal. Z. Sow. Un., 4, 795 (1933).
- Соколик А. С. Горение и детонация в газах. Л., Гостехтеориздат, 1934.
- Соколик А. С., Щелкин К. И. Ж. физ. химии, 5, 1459 (1934).
- Соколик А. С. Ж. физ. химии, 13, 1031 (1939).
- Соколик А. С., Ж. физ. химии, 15, 551 (1941).
- Соколик А. С. Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 1164 (1951).
- Трошин Я. К., Щелкин К. И. Изв. АН СССР. Отд. техн. н. № 9, 1960 (1955).
- Штерн В. Я., Краев Б. А., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 11, 706 (1938).
- Щелкин К. И., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 10, 479 (1937).
- Щелкин К. И., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 10, 484 (1937).
- Щелкин К. И. ДАН СССР, 22, 111 (1939).
- Щелкин К. И. ДАН СССР, 23, 636 (1939).
- Щелкин К. И. Ж. эксперим. и теор. физ., 10, 823 (1940).
- Щелкин К. И. Ж. эксперим. и теор. физ., 17, 613 (1947).
- Щелкин К. И. ДАН СССР, 47, 501 (1945).
- Щелкин К. И. Ж. техн. физ., 17, 613 (1947).
- Basu S., Fay J. A. 7th Symposium on Combustion. London, 1958, p. 175.
- Becker R. Z. Phys., 8, 321 (1922).
- Becker R. Z. Elektrochem., 42, 457 (1936).
- Bellies F. E. 7th Symposium on Combustion. London, 1958, p. 86—92.
- Bennett L. A., Wedaa H. W. J. Chem. Phys., 23, 1359 (1955).
- Berets D., Greene E., Kistiakowsky G. J. Amer. Chem. Soc. 72, 1080, 1086 (1950).
- Berthelot M., Vieille P. Ann. de Chim. et de Phys., [5] 28, 289 (1883).
- Birk M., Erez A., Manheimer Y., Nahmani G. Bull. Res. Council Israel, 3, 398 (1954).

52. Bone W. A., Townend D. T. A. *Flame and Combustion in Gases*. London, 1927.
53. Bone W. A., Fraser R. P. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 230, 363 (1931).
54. Bone W. A., Fraser R. P., Wheeler W. H. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 235, 29 (1935).
55. Bréton J. *Recherches sur la détonation des mélanges gazeux*. Thèses, Nancy, 1936.
56. Campbell C., Littler W. B., Whitworth C. *Proc. Roy. Soc. A*, 137, 380 (1932).
57. Campbell C., Whitworth C., Woodhead D. W. J. *Chem. Soc.*, 59 (1933).
58. Campbell C., Woodhead D. W. J. *Chem. Soc.*, 3010 (1926).
59. Campbell C., Woodhead D. W. J. *Chem. Soc.*, 1577 (1927); 2094 (1928).
60. Chapman D. L. *Philos. Mag.*, [5] 47, 90 (1899).
61. Chesick J. P., Kistiakowsky G. B. *J. Chem. Phys.*, 28, 956 (1958).
62. Chesick J. P., Kistiakowsky G. B. *J. Chem. Phys.*, 29, 506 (1958).
63. Christian R. H., Jarger F. L. *J. Chem. Phys.*, 23, 2042 (1955).
64. Cook M. A., Keyes R. T., Filler A. S. *Trans. Faraday Soc.*, 52, 369 (1956).
65. Crussard L. *Bull. de la Soc. le l'Ind. Minérale*, [4] 6, 257 (1907).
66. Dixon H. B. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 184, 103 (1893).
67. Dixon H. B. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 200, 315 (1903).
68. Dixon H. B., Crofts J. M. *J. Chem. Soc.*, 105, 2036 (1914).
69. Döring W. *Ann. der Physik*, 5 Folge, 43, 421 (1943).
70. Döring W., Schön G. Z. *Elektrochem.*, 54, 231 (1950).
71. Edwards D. H., Williams G. T. *Nature*, 180, 1117 (1957).
72. Egerion A., Gates S. *Proc. Roy. Soc. A*, 114, 137, 152 (1927).
73. Evans M. W., Given F. J., Richescor W. E. Jr. *J. Appl. Phys.*, 26, 1111 (1955).
74. Falk K. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 28, 1517 (1906).
75. Fay J. A. *J. Chem. Phys.*, 20, 942 (1952).
76. Fay J. A. *Fourth Symposium on Combustion*, Baltimore, 1953, p. 501.
77. Fay J. A., Hooker W. J. *Fifth Symposium on Combustion*, N.Y., 1955, p. 671.
78. Freiwald H., Ude H. Z. *Elektrochem.*, 57, 629 (1953).
79. Freiwald H., Ude H. Z. *Elektrochem.*, 59, 910 (1955).
80. Freiwald H., Ude H. *Compt. rend.*, 241, 736 (1955).
81. Glikerson W. R., Davidson N. J. *Chem. Phys.*, 23, 687 (1955).
82. Gordon W. E. *Third Symposium on Combustion*, Baltimore, 1949, p. 579.
83. Gordon W. E., Mooradian A. J., Harper S. A. *7th Symposium on Combustion*, London, 1958, Preprints, p. 487.
84. Greene E. F., Cowan G. R., Hornig D. F. *J. Chem. Phys.*, 19, 427 (1951).
85. Greene E. F., Hornig D. F. *J. Chem. Phys.*, 21, 617 (1953).
86. Greller B., Cooper J. C., Gibson F. C., Mason C. M. *J. of Appl. Phys.*, 28, 289 (1957).
87. Griffith W., Bricki D., Blackman V. *Phys. Revs*, 102, 1209 (1956).
88. Guénoche H. *Rev. Inst. franç. pétrole*, 4, 15 (1949).
89. Hertzberg A., Kantrowitz A. J. *J. Appl. Phys.*, 21, 874 (1950).
90. Hirschfelder J. O., Curtiss Ch. F. *J. Chem. Phys.*, 28, 1130 (1958).
91. Hopkinson B. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 213, 437 (1914).
92. Jost W. *Explosions und Verbrennungsvorgänge in Gasen*. Berlin, 1939.
93. Jouguet E. *Mécanique des Explosifs*. Paris, 1917.
94. Jouguet E. *La Science Aérienne*, 3, 138 (1934).
95. Kistiakowsky G. B. *J. Chem. Phys.*, 19, 1611 (1951).
96. Kistiakowsky G. B., Knight H. T., Malin M. E. *J. Chem. Phys.*, 20, 876 (1952).
97. Kistiakowsky G. B., Knight H. T., Malin M. E. *J. Chem. Phys.*, 20, 994 (1952).
98. Kistiakowsky G. B., Kydd P. H. *J. Chem. Phys.*, 22, 1940 (1954).
99. Kistiakowsky G. B., Kydd P. H. *J. Chem. Phys.*, 23, 271 (1955).
100. Kistiakowsky G. B., Kydd P. H. *J. Chem. Phys.*, 25, 824 (1956).
101. Kistiakowsky G. B., Zinman G. W. *J. Chem. Phys.*, 23, 1889 (1955).
102. Laffitte P. *Compt. rend.*, 176, 1392 (1923).
103. Laffitte P. *Compt. rend.*, 177, 178 (1923).
104. Laffitte P. *Ann. Phys.*, [10] 4, 587 (1925).
105. Laffitte P., Bréton J. *Compt. rend.*, 199, 146 (1934).
106. Laffitte P., Dumanois P. *Compt. rend.*, 183, 284 (1926).
107. Lewis B., Elbe G. von. *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. N. Y., 1951.
108. Lewis B., Friauf J. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 3905 (1930).
109. Mallard E., Le Chatelier H. L. *Ann. des Mines*, [8] 4, 274 (1883).
110. Manson N. *Compt. rend.*, 222, 46 (1946).
111. Manson N. *Rev. Inst. franç. pétrole*, 9, 133 (1954).
112. Martin F. J. *The Physics of Fluids*, 1, 399 (1958).
113. Martin F. J., White D. R. *Seventh Symposium on Combustion*, 1958, p. 229.
114. Mooradian A. J., Gordon W. E. *J. Chem. Phys.*, 19, 1166 (1951).
115. Oppenheim A. K. *J. of Appl. Mech.*, 19, 63 (1952).
116. Oppenheim A. K. *Fourth Symposium on Combustion*, 1953, p. 471.
117. Oppenheim A. K., Stern R. A. *Seventh Symposium on Combustion*, London, 1958, p. 837.
118. Payman W. *Proc. Roy. Soc. A*, 120, 90 (1928).
119. Payman W., Shepherd W. Ch. F. *Proc. Roy. Soc. A*, 158, 348 (1937).
120. Payman W., Shepherd W. Ch. F. *Proc. Roy. Soc. A*, 186, 293 (1946).
121. Payman W., Titman H. *Proc. Roy. Soc. A*, 152, 875 (1935).
122. Peek H. M., Thrap R. G. *J. Chem. Phys.*, 26, 740 (1957).
123. Penny E. *Disc. Faraday Soc.*, 22, 212 (1956).
124. Prettre M., Laffitte P. *Compt. rend.*, 187, 763 (1928).
125. Resler E. L., Lin Shao-Chi, Kantrowitz A. R. *J. Appl. Phys.*, 23, 1390 (1952).
126. Scorer R. L. *J. Chem. Phys.*, 3, 425 (1935).
127. Shepherd C. F. *Third Symposium on Combustion*, Baltimore, 1949, p. 301.
128. Steinberg M., Kaskan W. E. *Fifth Symposium on Combustion*, 1955, p. 664.
129. Suzuki M., Miyama H., Fujimoto Sh. *Bull. Soc. Chim. Japan*, 31, 232 (1958).
130. Wagner H. G. Z. *Elektrochem.*, 59, 906 (1955).
131. Wendlandt R. Z. *phys. Chem. B*, 116, 227 (1925).

ДЕТОНАЦИЯ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ В ДВИГАТЕЛЯХ

§ 24. ДЕТОНАЦИЯ И САМОВСПЫШКА В ДВИГАТЕЛЯХ
С ИСКРОВЫМ ЗАЖИГАНИЕМ«Стук» в двигателях с искровым зажиганием
и детонационная волна

Практическое значение «стука», как основного фактора, лимитирующего повышение эффективности и мощности искровых двигателей, вызвало на протяжении нескольких десятилетий обширный поток исследований, выяснивших существенные стороны этого «загадочного» явления, хотя некоторые детали его и до сих пор остаются непонятными. Как было установлено еще первыми исследователями, при «стуке» нормальное развитие сгорания с плавным повышением давления прекращается только в конечной фазе процесса, с возникновением резкого скачка давления и высокочастотных вибраций давления.

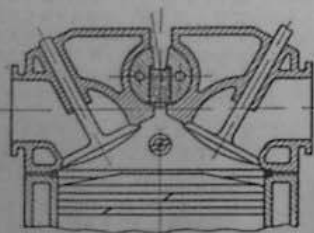


Рис. 285. Головка «фотографического» двигателя с кварцевым окном во вращающемся кране (по Соколинку и Воинову [11]).

В 1931 г. Уитроу и Бойд [49] впервые применили для наблюдения процесса распространения пламени в цилиндре двигателя метод непрерывной фотографической развертки через узкое окно-щель в головке двигателя. В дальнейшем эту методику мы использовали, значительно увеличив разрешающую способность в опытах [41] на одноцилиндровом двигателе с диаметром цилиндра 127 мм, но с длиной головки вдоль оси окна 150 мм (см. рис. 285). Как видно из приведенных на рис. 286 типичных фоторегистратив, «стук» характеризуется прекращением плавного распространения пламени только в последней части заряда, которая охватывается пламенем практически мгновенно. В зоне сгоревшего газа регистрируются периодические усиления свечения, частота которых, как показали наблюдения, точно соответствует частоте колебаний давления [52].

Для выяснения особенностей детонационного сгорания в последней части заряда при «стуке» Уитроу и Рассейлер применили скоростную кинематографию с частотой кадров до 2000 в 1 сек. [42]. На основании полученных кинопереписей авторы пришли к заключению, что «...первым проявлением стука... является самовоспламенение, возникающее вблизи

конца пространства сгорания, над поршнем, в точке, явно лежащей вне нормального фронта пламени. В следующем же кадре, полученном менее чем на $\frac{1}{2000}$ сек. позднее, самовоспламенение охватывает весь оставшийся заряд... Таким образом, «стук» определенно не возникает в результате

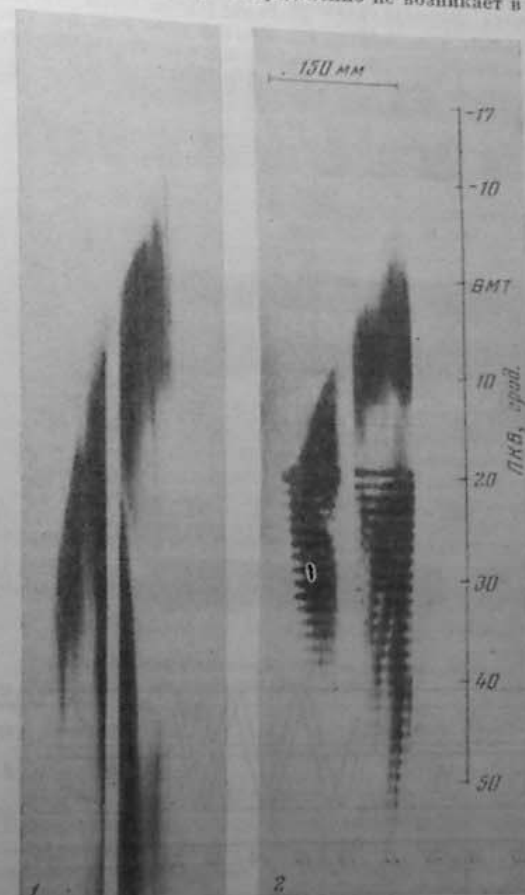


Рис. 286. Типичные фоторегистративы сгорания в цилиндре двигателя нормального (1) и со «стуком» (2) (по Соколинку и Воинову [11]).

внезапного возрастания скорости распространяющегося вперед первичного пламени» [53, стр. 302]. Больше того, на основании этих, а также приведенных на рис. 286 и многих других фоторегистративов, можно утверждать, что при возникновении «стука» всегда происходит остановка и даже отброс назад первичного фронта пламени. Однако в отношении характера сгорания после самовоспламенения из описанных опытов можно было

лишь заключить, что оно осуществлялось за время, во всяком случае, не превышающее интервал между двумя последовательными кадрами, т. е. за время не более 0,5 мсек. При максимальной протяженности пути пламени, равной в данном случае диаметру цилиндра (70 мм), это дает нижний предел скорости пламени $u_n \geq 70/0,5 = 140$ м/сек.

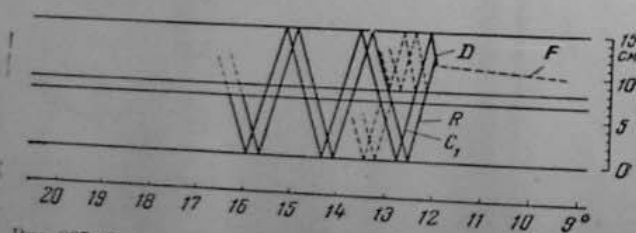
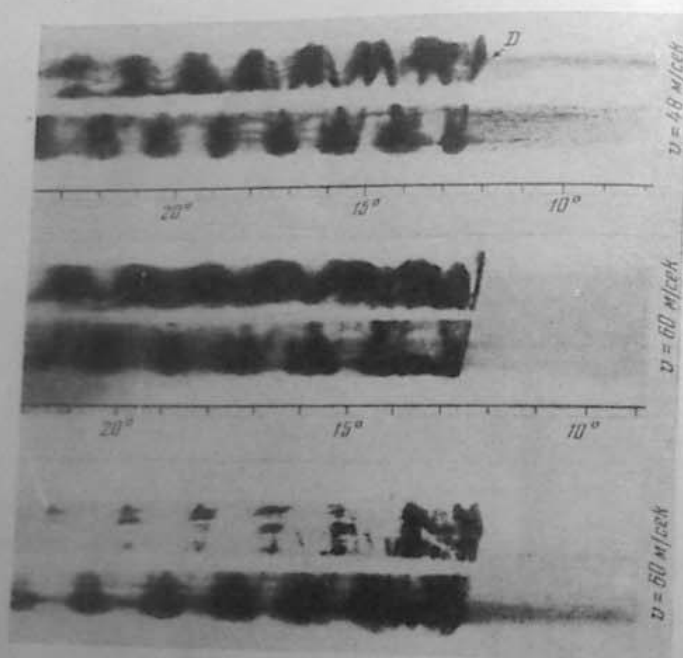


Рис. 287. Фоторегистрации, полученные при сильной детонации в двигателе и большой скорости развертки [11].

Одновременно с фотографическими исследованиями характер сгорания при «стук» пытались выяснить оригинальной комбинацией ионизационного метода и скоростной кинематографии [44]. Расположенные в головке двигателя 24 ионизационные промежутка были последовательно соединены (через усилительную схему) с неоновыми лампочками, смонтированными в соответствующих точках модели камеры сгорания. Вспышки лампочек в момент соприкосновения пламени с ионизационным зондом показывали контуры фронта пламени, движение которого регистрировалось скоростной кинокамерой с частотой 1500 кадров в 1 сек. Результаты визуальных

наблюдений при проекции, а также непрерывной развертки вспышек сигнальных ламп на движущуюся пленку привели к заключению, что при «стук» имеет место «почти одновременное воспламенение последней части заряда...», но, что, несмотря на очень сильную детонацию, скоростей, превышающих 300 м/сек, не наблюдалось. Опубликованные до сих пор значения скоростей 2000 м/сек и выше для детонации в трубах, по-видимому, не отвечают фактическому положению вещей в двигателях. Здесь значения скоростей ниже скорости звука» (44, стр. 22).

Экспериментальные исследования сгорания при «стук», результаты которых были опубликованы до 1936 г. (из которых здесь приведены лишь отдельные наиболее важные этапы), оставили открытым основной вопрос — о природе сгорания в последней части заряда. Принимая для нее скорость распространения пламени в пределах $150 < u_n < 300$ м/сек, можно было лишь исключить возможность сохранения здесь нормального турбулентного режима распространения пламени. Как очевидно, для получения однозначной характеристики механизма охвата пламенем последней части заряда при «стук» было необходимо, прежде всего, значительно повысить разрешающую способность регистрирующей методики во времени. Это было осуществлено в наших опытах, в которых скорость фотографической развертки через щелевое окно в головке была доведена до 16 мсек/мм. На основании таких фоторегистраций, образцы которых, полученные в условиях интенсивного «стука», приведены на рис. 287, можно было утверждать, что по крайней мере в этих условиях в последней части заряда возникает детонационная волна, что следует и из величины измеренной ее скорости около 2000 м/сек, и из того, что ее возникновение сопровождается распространением в продуктах сгорания ретонационной волны. После отражения детонационной и ретонационной волн от стенок камеры в течение длительного времени (иногда более 60° ПКВ, т. е. более 0,01 сек.) регистрируются многократные отражения ударной волны с постепенным затухающей скоростью. В табл. 38 приведены значения измеренных скоростей детонационной и ударных волн в цилиндре двигателя из трех опытов.

Таблица 38

Характеристики детонационных и ударных волн в цилиндре двигателя

	Скорость, м/сек		
	I	II	III
Детонационная волна	1980	2020	2200
Ретонационная волна	1500	1580	1760
Отраженная ударная волна:			
после I-го отражения	1400	1520	—
после 16-го отражения	930	980	—

Эти значения скоростей детонации в цилиндре двигателя несколько превышают измеренную скорость стационарной детонационной волны в пентаэновоздушной смеси, равную при начальных атмосферных условиях около 1700 м/сек. Что касается сопоставления измеренных скоростей в двигателе с вычисленными, то оно оказывается практически неосуществимым по следующим причинам:

1) как будет показано ниже, детонация возникает и распространяется в частично прореагировавшей смеси, для которой неизвестна доля теплоты сгорания, выделяющаяся в предпламенной реакции;

2) регистрируемая скорость относится к начальной стадии детонации, в которой скорость распространения может отличаться от стационарного режима детонации.

Характерные для «стука» колебания давления (как на рис. 289) вызваны периодическими отражениями ударной волны от стенки цилиндра (и от датчика), так что частота колебаний должна уменьшаться по мере затухания и снижения скорости ударной волны в ходе расширения. Уже после 16 отражений (приблизительно к $40-50^\circ$ после ВМТ) устанавливается скорость, близкая к скорости звука при температуре продуктов сгорания в первой трети хода расширения. Так, приняв для максимальной температуры сгоревшего заряда величину $T_z \approx 2700^\circ \text{K}$ *, получим в

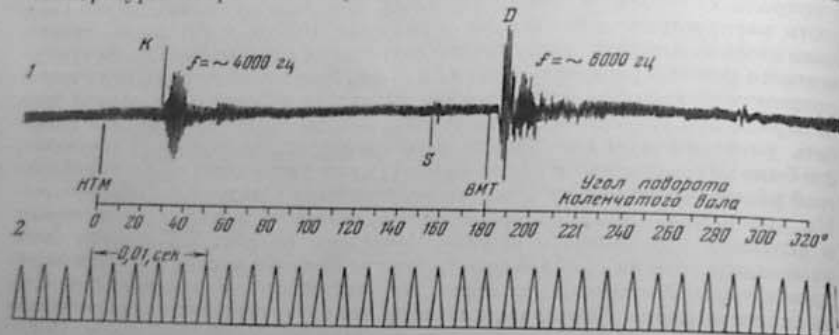


Рис. 288. Вибрации стенок цилиндра, вызванные посадкой всасывающего клапана (K) и детонацией (D) на двигателе CFR (по Соколову и др. [13]).

конце первой трети хода расширения температуру около 2450° , которой соответствует скорость звука 990 м/сек , равная непосредственно измеренной скорости волн сжатия. Наоборот, наблюдаемая скорость волн сжатия может быть использована для оценки средней температуры сгоревшего заряда.

Частота отражений волн сжатия

$$f = C/2d \quad (24.1)$$

(C — скорость распространения волн сжатия; d — диаметр цилиндра) есть частота вынужденных вибраций цилиндра, которые могут восприниматься чувствительным приемником (например, электромагнитного типа), прижатым к стенке, даже при очень слабой детонации, не воспринимаемой на слух. Этот принцип положен в основу электроакустических методов обнаружения детонации в цилиндре двигателя, разработанных в различных вариантах, один из которых описан в работе [13]. Анализ вибраций стенок цилиндра при детонации подтверждает зависимость их частоты от диаметра цилиндра согласно уравнению (24.1). Так, на «фотографическом двигателе» с диаметром цилиндра 127 мм регистрируемая частота 3600 гц приблизительно равна: $f = 980 \cdot 10^3 / 2 \cdot 127 \approx 3700 \text{ гц}$. На двигателе CFR с диаметром цилиндра $82,5 \text{ мм}$ регистрируемая частота около 6000 гц , что приблизительно равно $f = 980 \cdot 10^3 / 2 \cdot 82,5 \approx 5900 \text{ гц}$. Как видно из приведенной на рис. 288 осциллограммы, наряду с собственно де-

* Это температура, вычисленная Паем [9, I, стр. 68] для нормального режима сгорания, мало отличается от средней максимальной температуры в случае детонации.

тонационными вибрациями возбуждаются и достаточно интенсивные вибрации стенок собственной частоты, в частности, при посадке клапана. Для выделения специфических вибраций, связанных с детонацией, обычно применяется фазовый селектор — устройство, включающее регистрирующую вибрации схему только в фазе сгорания.

По тем же причинам, по которым трудно осуществить расчет скорости детонации в двигателе, затруднена и оценка повышения давления, исходя из известной скорости детонации. Для расчета величин $\pi = \epsilon \cdot T_z / T_c$ и соответственно $\epsilon = \rho_0 / \rho_1$ и T_z , необходимо знание температуры T_c в той части заряда, в которой распространяется детонационная волна; а эта величина, помимо давления в камере сгорания перед детонационной воспламенением, определяется и количеством тепла, выделившимся от предпламенной реакции в детонирующей части заряда. Мы можем поэтому дать лишь грубую оценку порядка величины повышения давления в детонационной волне в этих условиях.

Приняв, например, в уравнении (20.23), что $\epsilon = 1,8$; $\gamma = 1,4$; $n_z = 1/30$ (что, несомненно, завышено), получим при $D = 2000 \text{ м/сек}$, $\pi \approx 5,7 \cdot 10^4 / T_c$. В ряде опытов Серрюиса [45] давление, измеренное перед возникновением детонации, $p_c = 22 \text{ атм}$. Соответственно, средняя температура в детонирующей части заряда (без учета тепловыделения от реакции)

$$T_c = 370 \cdot 22^{\frac{k-1}{k}} \approx 830^\circ \text{K} \quad (\text{при } k = 1,35) \text{ и } \pi = 6,9.$$

Поскольку фактическая температура детонирующей части заряда выше принятой, действительное повышение давления в детонационной волне $\pi < 6,9$. По измерениям, проведенным в той же работе Серрюиса, относительное повышение давления при детонации в двигателе доходит до четырех, как это видно из табл. 39. В ней приведены максимальные давления, зарегистрированные при детонационном — p_D , и нормальном сгорании — p_z , примерно на одинаковом режиме двигателя, а также давления непосредственно перед возникновением детонации p_c .

Таблица 39

Максимальные давления, регистрируемые в двигателе при нормальном и детонационном режимах сгорания

Максимальные давления, атм		Давление перед детонацией p_c , атм	p_D/p_c	p_D/p_z
нормальный режим p_z	детонационный режим p_D			
31	>55	22	>2,5	>1,8
31	90	22	4	~3
34	78	25	>3	~2,3
—	65	27	2,4	—

Тот факт, что максимальные давления при детонации в несколько раз превышают преддетонационное давление в камере, соответствующее сгоранию почти всего заряда, и максимальные давления нормального режима двигателя, сам по себе говорит о том, что при детонации регистрируется не общее давление, выравненное по камере, а давление в ударной волне. Но не общее давление, выравненное по камере, а давление в ударной волне. Локальный характер детонационных давлений наглядно демонстрируется в опыте Серрюиса, показанном на рис. 289 — манограф, расположенный в месте возникновения детонации (в последней части заряда), регистрирует значительно больший скачок давления (1) и более интенсивные ви-

рации его, чем манограф, расположенный в противоположной части камеры (2). Аналогичные результаты были получены в опытах Брезе и др. [24]. При регистрации давления датчиками, расположенными в различных точках камеры сгорания, регистрируемое давление и амплитуда вибраций резко уменьшаются уже на небольшом удалении от детонирующей части заряда.

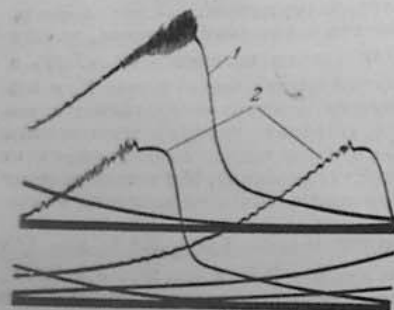


Рис. 289. Диаграммы давления при детонации, возникающей вблизи манографа (1) и в противоположной точке камеры (2) (по Серрююсу [43]).

цилиндра (рис. 290). Как очевидно, статическое давление, создаваемое в камере в результате ли нормального сгорания или в проходящей детонационной волне, не может оказать какого-либо действия на обе пластины. Деформация пластин может быть вызвана только отражением от них массового потока ударной волны. В соответствии с этим деформация пластин наблюдалась только при детонационном сгорании, либо при воспламенении от сжатия, либо при искровом зажигании, и совершенно отсутствовала для обеих пластин при нормальном сгорании или при сжатии чистого воздуха. Во всех случаях деформация пластины А оказывается значительно большей, чем для пластины В. Это означает, что в условиях плоской цилиндрической камеры детонационная волна распространяется преимущественно в плоскости, перпендикулярной оси цилиндра, т. е. как «плоская сферическая волна».

Поскольку детонация в двигателе представляет сферическую (в простейшем случае, плоскую) детонационную волну, к ней неприменим механизм образования ударной волны аккумуляцией элементарных волн сжатия. Единственно возможным способом образования такой волны является особая идея, высказанная в общем виде Серрююсом [45] и так называемой «теории ядерного воспламенения», однако без конкретной интерпретации явления. Между тем именно свойства такого самовоспламенения, приводящего к рождению сферической

Характерным отличием детонационного сгорания от дефлаграционного является, помимо высокого статического давления в детонационной волне, еще более высокое давление, создаваемое торможением массового потока при отражении ударной волны от твердой стенки (см. § 21). Эта специфическая особенность сгорания в детонационной волне была наглядно продемонстрирована в опытах Файри [26]. Внутри плоской цилиндрической камеры были укреплены две взаимно перпендикулярные пластины — параллельная (А) и перпендикулярная (В) оси

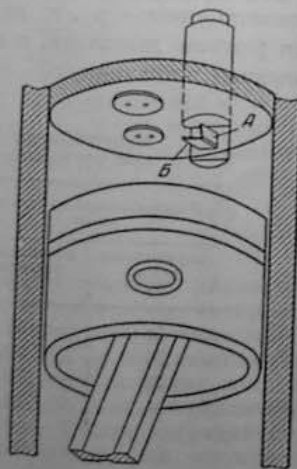


Рис. 290. Разрез цилиндра с прибором, воспринимающим направленное действие детонационного давления (по Файри [26]).

ударной волны, составляет главную и окончательно до сих пор не решенную проблему теории детонации в двигателях. Но какова бы ни была подлинная природа такого самовоспламенения, сама необходимость его для возникновения сферической воспламеняющей ударной волны показывает,

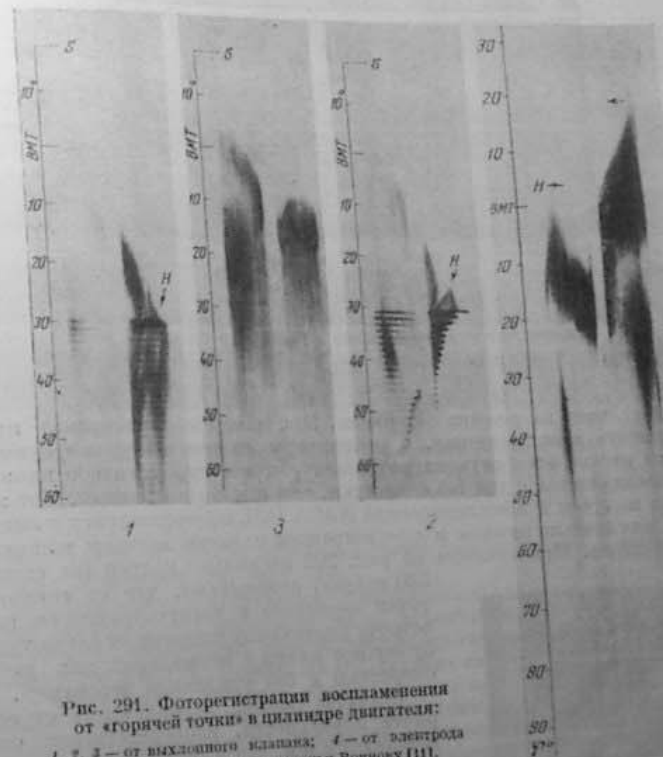


Рис. 291. Фоторегистрация воспламенения от «горячей точки» в цилиндре двигателя: 1, 2, 3 — от выхлопного клапана; 4 — от электродов «холодистой» свечи (по Соловьеву и Винокову [11]).

насколько лишено смысла долго обсуждавшееся в литературе противопоставление, в качестве альтернативных, интерпретаций «стука» — как явлений, связанных с детонационной волной и самовоспламенением.

На основании упомянутых выше кинематографических наблюдений Уиттроу и Рассвейлера [42] было констатировано, что возникновению детонации предшествует появление очага (или очагов) самовоспламенения в случайных местах последней части заряда. Это также давало основание полагать, что такое самовоспламенение не связано с каким-либо определенным участком нагретой поверхности. Одним из существенных результатов наших фотографических наблюдений является доказательство того, что детонационная волна, во всяком случае, не возникает при воспламенении от горячей поверхности. Приведенные на рис. 291 фоторегистрации представляют различные случаи такого воспламенения: 1, 2, 3, по-видимому, от раскаленных отложений нагара, 4 — от второй свечи, не включенной в цепь зажигания и нагревающейся в процессе

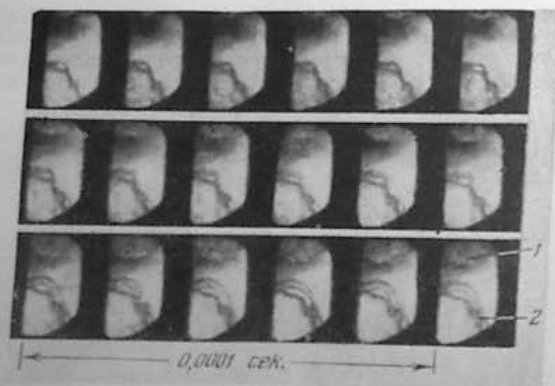


Рис. 292. Кадры высокоскоростной кинематографической регистрации воспламенения от «горячей точки»:
1 — основной фронт пламени; 2 — вторичный фронт пламени [43].

работы двигателя на режиме детонации. При изменении в широких пределах момента воспламенения, в зависимости от температуры «горячей точки», от нее во всех случаях возникает обычное турбулентное пламя, распространяющееся с той же скоростью, что и пламя от искры. Тот же вывод был получен и в исследованиях NASA [43], проводившихся в аппаратуре с одновихровым циклом и с регистрацией пламени методом шпирен-кинематографии. Приведенные на рис. 292 несколько кадров (из серии 320 кадров) показывают, что от горячей точки возникает и распространяется навстречу первичному пламени от свечи турбулентное пламя с нормальной для него скоростью и без признаков детонации.



Рис. 293. Развитие экзотермической реакции перед фронтом пламени при «стуке» в двигателе (по Миллеру [41]).

Свойства пламени, возникающих от горячей поверхности, непосредственно определяются тем, что в результате высокотемпературной природы такого воспламенения зона горения создается в узком слое, прилегающем к поверхности (см. § 6 и 10). Применение в исследованиях детонации в двигателях шпирен-метода позволило значительно увеличить разрешающую способность кинематографии, повысив частоту съемки до 40 000 кадров в секунду в основных опытах и до 200 000 и даже до 500 000 кадров в секунду в единичных опытах. Наблюдения при замедленной проекции таких фильмов полностью подтвердили вывод о распространении при «стуке» в цилиндре двигателя детонационной волны с близкой к ранее измеренной скоростью — около 2000 м/сек. Таким же способом были обнаружены и сопровождающие детонацию колебания газа с частотой, постепенно снижающейся от 10 000 до 3300 сек⁻¹ [43, стр. 10]. При диаметре цилиндра 12,5 см это соответствует скоростям

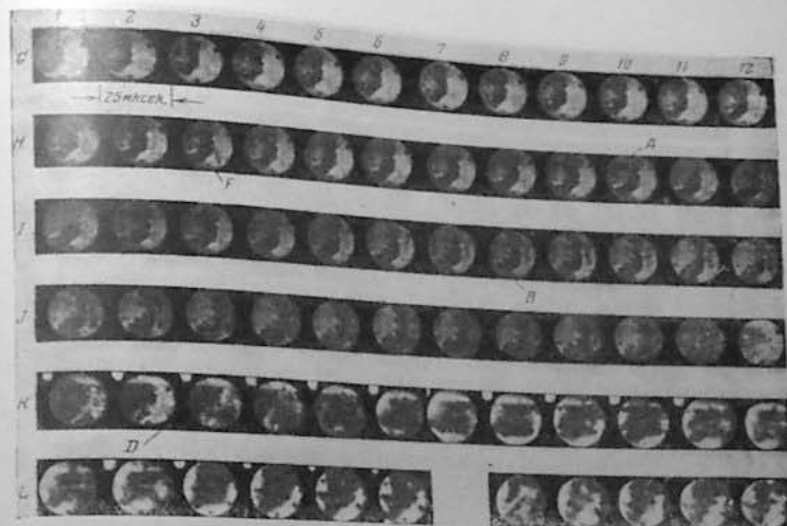


Рис. 294. Самовоспламенение перед фронтом пламени (кадры H = 11 и J = 8).
Начало детонации в кадре K = 2
(по Мэйлу [36]).

ударной волны от 2500 до 820 м/сек, также совпадающих с результатами прежних измерений (см. табл. 39).

На основании рассматриваемых в обобщающей эти исследования NASA работе Миллера [41] различных видов детонационного сгорания можно представить два основных типа процессов, приводящих к возникновению детонационной волны. Первый из них связан с самовоспламенением в последней части заряда. В случае, представленном на рис. 293, «стуку» предшествует интенсивная экзотермическая реакция, обнаруживаемая по постепенно усиливающемуся градиенту плотности. По истечении около 600 мк/сек (что соответствует 26 кадрам, из которых на рис. 293 приведены 4 группы по 5 кадров) градиент плотности становится неразличимым от турбулентной зоны горения, что указывает на самовоспламенение непосредственно перед возникновением детонационной волны (появление светлой полосы в нижнем правом углу кадра).

В серии кадров на рис. 294 * из работы [36] имеет место возникновение одного очага реакции в центральной (A), а затем другого в нижней (B) зоне последней части заряда. Из наблюдений, полученных при кинопроекции, наиболее существенны два:

а) «волна самовоспламенения» ...распространяется в одном направлении, сверху вниз, со скоростью «порядка детонации — около 900 м/сек» [36, стр. 725] **;

б) «самовоспламенение в последней части заряда представляет многостадийный процесс, протекающий более чем в две стадии. Это явление

* В отличие от опыта на рис. 293, где поле зрения ограничено поперечным сечением камеры, в опытах рис. 294 и 295 для наблюдения открыто все сечение цилиндрической камеры.

** См. также характеристику самовоспламенения, как «очень быстрого распространения пламени» [41, стр. 129].



Рис. 295. Возникновение детонации при зажигании четырьмя свечами:
а — с самовоспламенением в последней части заряда; $\alpha = 8.7$; $T_d = 230^\circ$; $\phi_{CH} = 20$; б — без самовоспламенения перед фронтом пламени; $\alpha = 9$; $T_d = 150^\circ$; фотоотск. (по Миллеру [4]).

можно рассматривать как промежуточное между гомогенным самовоспламенением и детонационной волной» [41, стр. 129].

Второй тип — это детонация без самовоспламенения в последней части заряда. Здесь имеются в виду наблюдения, показывающие, что детонация может возникать либо значительное время (около 200 мксек) спустя после завершения сгорания всей последней части заряда в турбулентном пламени, либо до завершения сгорания последней части заряда, но, во всяком случае, без каких-либо признаков предшествующей экзотермической реакции и образования очагов самовоспламенения. На рис. 295 приведены два опыта, проведенные в почти одинаковых условиях — степени сжатия около 9, состав смеси $\alpha \sim 0.4-0.5$ *, четырехсвечное зажигание с опережением $\beta = 20^\circ$, но с различными топливами и температурами на всасывании: в первом опыте — с октановым числом 20 и $T_s = 230^\circ$, во втором опыте — с техническим изоктаном и $T_s = 150^\circ$. В последней части заря-

* В методике NASA с впрыском топлива в цилиндр в ходе сжатия фактический состав смеси всегда значительно больше номинального из-за неполного испарения топлива, что отмечается и авторами.

да, расположенной в пространстве, ограниченном четырьмя фронтами пламени, в первом опыте, начиная с кадра С-1, развивается реакция, завершающаяся в кадре Е-8). Во втором опыте детонация возникает в кадре F-3, но без предварительного появления темной турбулентной зоны сгорания, являющейся частью заряда.

В работе Миллера не рассматривается вопрос о том, какие именно условия приводят к тому или другому типу детонационного воспламенения. На основании же сопоставления двух, приведенных на рис. 295, а также других опытов можно полагать, что второй тип детонации соответствует всасыванию и т. п.), которые затрудняют развитие реакций, приводящих к самовоспламенению перед детонацией.

Кинетическая характеристика детонационного самовоспламенения последней части заряда

Состояние последней части заряда непосредственно перед возникновением в нем реакций, завершающихся самовоспламенением, определяется общим давлением, создаваемым в этот момент в камере в результате сжатия газа поршнем и повышения давления от сгорания части заряда. Так, приведенным в табл. 39 значениям давления 22—27 атм перед детонацией соответствует температура последней части заряда 500—500°. На основании же приведенных в § 9 данных эти условия для парацин. В отличие от самовоспламенения углеводородов от сжатия поршнем многостадийный характер самовоспламенения в последней части заряда при одновременном идущем сгорании в периферическом пламени, не может быть обнаружен по диаграммам давления. Но заключение о многостадийном характере самовоспламенения перед детонацией, помимо кинематографических наблюдений (см. выше), подтверждается рядом химических данных, показывающих образование перед детонационным воспламенением в двигателе продуктов холодного пламенного окисления.

Еще до того, как была установлена детонационная природа сгорания при «стук», и обнаружено предшествующее «стук» самовоспламенение, спектроскопические исследования Уитроу и Рассейзера выявили характерные отличия детонационного процесса:

1) в спектре испускания пламени в детонационной зоне почти полностью исчезают полосы CO и CH и остаются лишь полосы OH и CHO , что, по мнению авторов, свидетельствует о «возникновении в зоне стука перед появлением пламени реакций, приводящих к разрушению молекул углеводорода» [50];

2) перед появлением пламени в детонирующей части заряда в спектре поглощения появляются интенсивные полосы формальдегида и сильное поглощение в области 2600—3600 Å, отмечавшиеся многими исследователями при низкотемпературном окислении углеводородов. Поглощение отсутствует при сгорании недетонирующих (в данных условиях) топлив — отсуствует при сгорании метилового спирта, ацетона, бензола, а также перед появлением фронта метилового спирта, ацетона, бензола, а также перед появлением фронта пламени в зонах камеры, где идет только нормальное сгорание [51];

3) в условиях детонации «средней» интенсивности детонационного воспламенения, что при данном режиме (600 об/мин) соответствует примерно 550 мксек. Это время совпадает с интервалом 600 мксек между появлением первых следов экзотермической реакции и возникновением детонационной волны в опытах NASA (см. стр. 390).

Эти наблюдения обнаружили в явлении «стука» ряд свойств, характерных для отдельных стадий низкотемпературного самовоспламенения:

- а) холоднопламенной стадии, приводящей, как известно, к образованию значительных количеств возбужденного формальдегида;
- б) стадии голубого пламени, для спектра которого характерно наличие полос OH , CHO и слабых полос CH ;
- в) стадии горячего пламени, как самовоспламенения CO , что отличается от нормальных углеводородных пламен полным отсутствием полос CO .

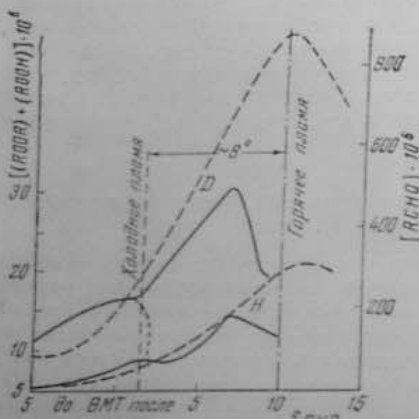
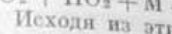


Рис. 296. Накопление перекисей (сплошные кривые) и альдегидов (штриховые кривые): D — детонационный режим, $\varepsilon = 9,9$; H — нормальный режим, $\varepsilon = 7,0$; 1500 об/мин.; $\alpha = 0,9$ (по Даунсу и др. [24]).

перекиси, удалось показать, что появляющиеся в заре непосредственно перед детонационным воспламенением органические перекиси в концентрации около 10^{-5} от смеси относятся к типу *алкилгидроперекисей* ROOH [25, стр. 500].

В аналогичной работе Даунса и др. [24] была элиминирована реакция на NO_2 , но осталось неразделенным определение органических перекисей и H_2O_2 . Это вносит существенную неопределенность в интерпретацию кинетических кривых, образцы которых показаны на рис. 296 для недетонационного (при $\varepsilon = 7$) и детонационного ($\varepsilon = 9,9$) сгорания технического изоктана (с октановым числом 95). В отличие от кривой для альдегидов (подавляющую часть которых составляет формальдегид), кривая перекисей имеет характерный перегиб около ВМТ, отражающий, по мнению авторов, двухстадийный характер процесса, первая стадия которого (в точке перегиба) совпадает с прохождением холодного пламени в последней части заряда [24, стр. 522]. Как отмечается там же, перегиб перекисидной кривой появляется примерно за 7° до момента детонационного воспламенения (в случае, приведенном на рис. 296, — за 8°) при $n = 1500$ об/мин. Это соответствует около 780 мксек, времени, близкому к интервалу, отделяющему возникновение холодного пламени от детонационного воспламенения в двух рассмотренных выше примерах. То обстоятельство, что холодное пламя сопровождается в данном случае не резким спадом концентрации перекисей, как это соответствует природе холоднопламенного взрыва (и как это намечено пунктиром на рис. 296), а перегибом на концентрационной кривой, заставляет предполагать, что эта кривая состоит из двух по существу разнородных ветвей — первой, до перегиба, отражающей на-

копление собственно органических перекисей до холоднопламенного взрыва, и второй, после перегиба, отражающей накопление главным образом H_2O_2 . Последний образуется в результате рекомбинации устойчивого радикала HO_2 — одного из продуктов распада органических перекисей либо в объеме (см. § 5, стр. 55) либо на стенке по реакции:



Исходя из этих соображений, двухстадийность процесса проявляется здесь в последовательном накоплении органических перекисей, возникновении холодного пламени, с последующим развитием «альдегидного» механизма окисления в стадии «голубого» пламени.

В работе Мэллимберга и др. [37] отмечается, что «...с помощью хроматографического и полярографического методов анализа было впервые получено экспериментальное доказательство наличия алкилгидроперекисей среди продуктов промежуточного окисления углеводородов при 300° , отбравшихся из цилиндра на режиме прокрутки. Если же учесть, что согласно опытам Дениса и др. [23], состав продуктов неполного окисления и количественный выход их примерно одинаков при отборе из цилиндра на режиме прокрутки и из последней части заряда работающего двигателя (конечно, при сравнимых условиях), то идентификация алкилгидроперекисей может быть распространена и на условия окисления при «стуке» в двигателе.

Как показано в тех же опытах Эджертон и др. [25, стр. 463], добавки к недетонирующему топливу органических перекисей в концентрациях, в которых они обнаруживаются перед детонационным воспламенением, вызывают сильную детонацию. Наоборот, добавка в количестве до 10% от бензина ацетальдегида не дает никакого продетонационного эффекта. И только при 20%-ной концентрации наблюдается определенный продетонационный эффект. Эти результаты подтверждаются приведенными на рис. 297 данными из работы Даунса, Уолш и др. [24]. Добавка к парафиновым углеводородам формальдегида дает определенно выраженный антидетонационный эффект, а добавка ацетальдегида, даже при значительных его концентрациях, дает лишь небольшой продетонационный эффект. В то же время и ацетальдегид и формальдегид сами по себе являются относительно легко детонирующими топливами, последний — эквивалентный 25-октановому детонирующим топливам, а продукт окисления ацетальдегида — перекись ацетила — вызывает в небольших концентрациях сильную детонацию. Эти, на первый взгляд противоречивые наблюдения, находят естественное объяснение в рамках общих представлений о взаимодействии двух основных механизмов окисления (см. § 5).

* Весьма вероятно, что рекомбинация этого типа осуществляется преимущественно в процессе самого отбора газа.

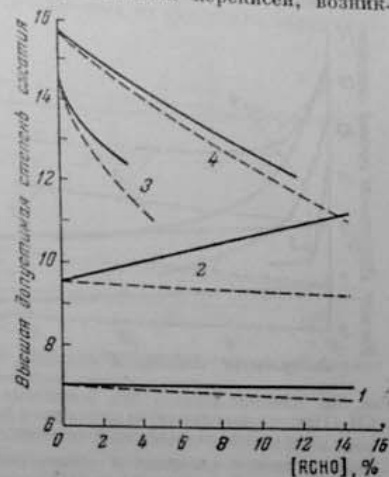


Рис. 297. Влияние добавки формальдегида (сплошная линия) и ацетальдегида (штриховая линия) на детонацию в двигателе при работе на различных горючих: 1 — циклогексан; 2 — изоктан; 3 — метан; 4 — бензол (по Даунсу и др. [24]).

Напомним, что согласно этой схеме формальдегид, способствуя развитию вторичной стадии самовоспламенения — голубого пламени, в то же время эффективно подавляет холоднопламенное окисление, снижая варивую концентрацию перекисей, ослабляя тем самым воздействие холодного пламени на последующие стадии процесса. Тот факт, что формальдегид, для которого высшая допустимая степень сжатия даже в очень бедных смесях не превышает 4,5, увеличивает эту величину для изопентана с 10 до 11 (см. рис. 297), сам по себе представляет наглядное подтверждение тормозящего действия формальдегида на низкотемпературное самовоспламенение.

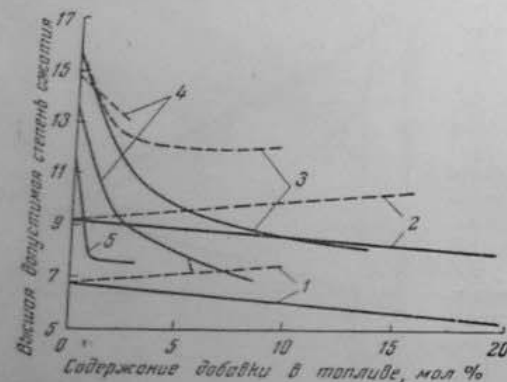


Рис. 298. Влияние добавок NO_2 (сплошные линии) и CH_2J (штриховые линии) на детонацию в двигателе при работе на различных горючих: 1 — изопентан; 2 — изопентан; 3 — бензол; 4 — метан; 5 — H_2 (по Даунсу и др. [24]).

Такой же сложный эффект создается и при добавке к парафиновым углеводородам NO_2 — типичного промотора высокотемпературного окисления, одновременно подавляющего холоднопламенную стадию низкотемпературного процесса. В итоге NO_2 либо не дает никакого эффекта в отношении детонации, при добавке к парафиновым топливам с сильно развитым низкотемпературным процессом, либо дает незначительный продетонационный эффект, при добавке к парафиновым топливам со слабо развитым низкотемпературным процессом (см. рис. 298). Ниже будут приведены дополнительные данные, подтверждающие приведенную трактовку действия альдегидов и NO_2 , как промоторов высокотемпературного окисления.

В § 7 (стр. 88) отмечалась возможность двух типов многостадийного воспламенения, связанных с различными видами холодного пламени. Один из них, с разветвлениями цепи через алкильные гидроперекиси, развивается преимущественно при низких температурах и в сильно обогащенных смесях; другой, с разветвлениями через ацильные гидроперекиси, развивается при более высоких температурах и при избытке кислорода. Учитывая, что сжатие последней части заряда определяется теплотой сгорания и максимально для смесей, близких к теоретическому составу, можно полагать, что детонационное воспламенение первого типа будет возникать при повышении давления, но при минимальной температуре заряда и при значительном его обогащении; второй же тип, наоборот, при повышении температуры и в смесях, близких к теоретическому составу. В полном соответствии с этим выводом в практике авиационных

Мы не располагаем данными о детонационной стойкости ацетальдегида; можно лишь предполагать, что она, в о всяком случае, не выше, чем у формальдегида, и что наблюдаемый слабый его продетонационный эффект представляет результат взаимной компенсации собственного низкого температурного окисления ацетальдегида и подавления холоднопламенного окисления основного углеводорода (подобно тому, как это предполагается в механизме периодических холодных пламен; см. § 5).

испытаний было обнаружено, что детонация усиливается не только при повышении температуры заряда и с приближением к $\alpha = 0,8 - 0,9$ (наиболее распространенный тип детонации), но и при максимальном охлаждении заряда и сильном обогащении, в условиях высокого наддува (см., например, [27] и [16a]).

Ввиду нетермической природы ионизации в пламенах можно было предположить заметную ионизацию и в низкотемпературных пламенах, предшествующих детонационному воспламенению. Это было подтверждено в опытах Аравина и Семенова, проведенных на установке одиночных

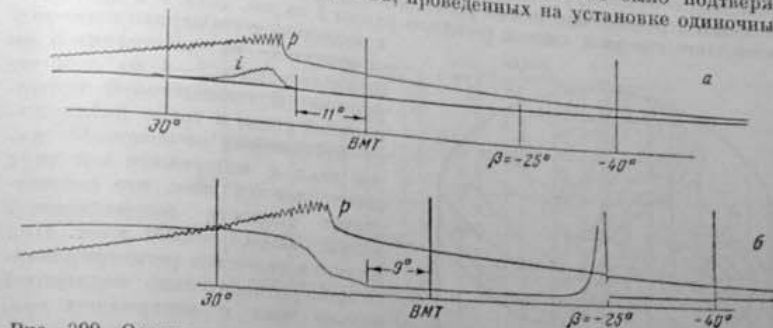


Рис. 299. Осциллограммы ионизационного тока в цилиндре двигателя при «стук»: а — при низкой; б — при повышенной чувствительности схемы; p — изменение давления.

циклов (см. § 18). Но для обнаружения ионизации в холодных пламенах, естественно, потребовалось значительное повышение чувствительности схемы, с ограничением регистрации задолго до достижения максимального значения ионизационного тока. На таких осциллограммах уже не регистрируются и вибрации тока, соответствующие вибрациям давления (см. осциллограммы а и б на рис. 299). Заметим, что регистрируемой частоте вибраций тока 4150 гц соответствует по уравнению (24.1) при диаметре цилиндра 125 мм средняя скорость ударных волн $C = 1040$ м/сек.

Сопоставление осциллограммы с диаграммой давления показывает, что начало подъема тока предшествует детонационному воспламенению примерно на 5° ПКВ, т. е. 1,5 мсек.

В опыте, показанном на рис. 300, из сопоставления осциллограммы тока с диаграммой пламени, построенной на основе многоцелевой фоторегистрации (см. § 18), видно, что подъем ионизационного тока регистрируется при прохождении через ионизационный датчик слабо светящихся пламен в очаге самовоспламенения В — от $+6^\circ$ до $+9^\circ$, что предшествует детонационному воспламенению примерно на 3° ПКВ, т. е. 0,9 мсек.

Регистрируемый перед детонацией ток ниже тока в первичном нормальном турбулентном пламени в 20 раз при $\alpha = 0,6$ и в 200 раз при $\alpha = 0,9$. Все это дает основание отнести его к холоднопламенной стадии. Интересно, что время, отделяющее начало подъема тока от детонационного воспламенения, представляет суммарный период индукции голубого и горячего пламени: $\tau = \tau_2 + \tau_3$. Как мы увидим ниже, стадия, непосредственно приводящая к рождению детонационной волны — τ_3 , занимает не более 1° ПКВ.

Возможность обнаружения по ионизационному току холоднопламенной стадии, как очевидно, зависит от расположения датчика в детонирующей части заряда. Так, если датчик окажется вне очага самовоспламенения, датчик попадет в детонационную волну или в быстрое

предетонационное пламя (о которых ниже) без предварительного сопряжения с холодным пламенем.

В свете этих результатов рассмотрим опубликованную в 1939 г. работу Вейнгарта [48], в которой на основании ионизационных измерений в цилиндре двигателя было сделано категорическое заключение об отсутствии при «стуке» в двигателе детонационной волны. Это заключение исходило из коренного различия в характере осциллограмм ионизационного тока, полученных, в одном случае, в двух ионизационных промежутках, расположенных на расстоянии 220 мм в трубе с детонирующей бензолокислородной смесью (осциллограммы 1 на рис. 301), а в другом —

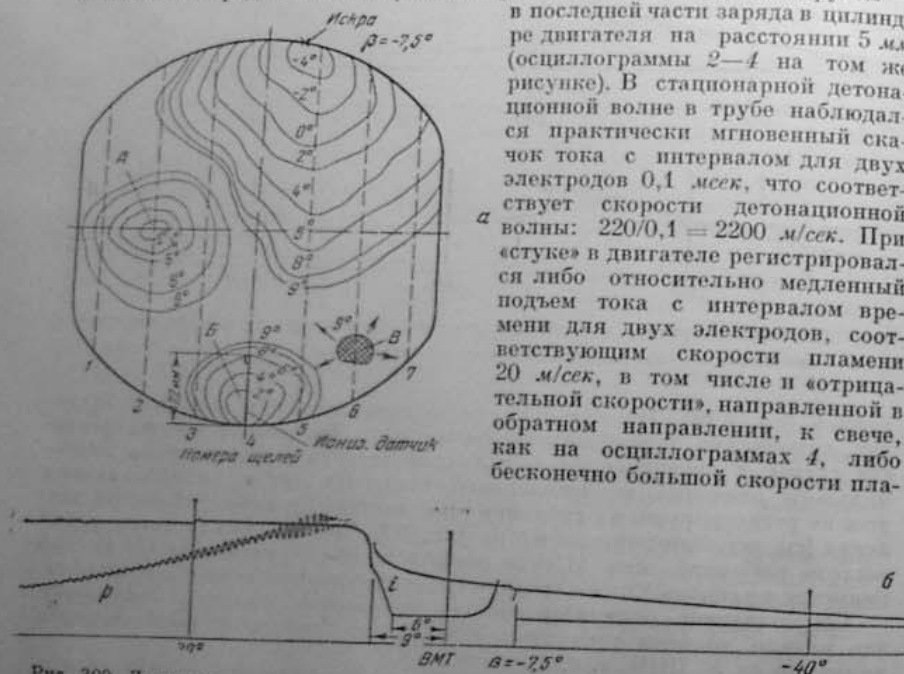


Рис. 300. Диаграмма пламени (а) и регистрации давления и ионизационного тока (б) при детонационном воспламенении в цилиндре двигателя

мени, т. е. одновременному возникновению тока у двух электродов, как на осциллограммах 3. Как теперь ясно, эти регистрации ионизационного тока относятся к очагу самовоспламенения в последней части заряда, в котором, в частности, вторичное пламя может распространяться и навстречу первичному пламени. При большой скорости возникает вторичных пламен ионизационный ток у двух электродов возникает практически одновременно, например при скорости 1000 м/сек с интервалом 5 мсек. В таких детонационных волне, но с пониженным максимальным его значением в соответствии с более низкой теплотой сгорания воздушных смесей по сравнению с кислородными.

Таким образом, опыты Вейнгарта, которые в литературе 40-х годов иногда рассматривались как одно из наиболее решающих доказательств отсутствия связи между явлениями «стука» и детонационного сгорания (см., например, [21]), в действительности оказываются лишь отражением

специфических свойств пламен, возникающих в процессе многостадийного самовоспламенения в последней части заряда и приводящих в итоге к рождению сферической ударной и детонационной волны.

После того как на основании протекания границ, отделяющих зоны низкотемпературного самовоспламенения, был сделан вывод, подтвержденный в дальнейшем непосредственными наблюдениями (см. § 9), о возможности низкотемпературного самовоспламенения в условиях давлений и температур последней части заряда в двигателе [12], были высказаны и соображения о необходимости многостадийного самовоспламенения для

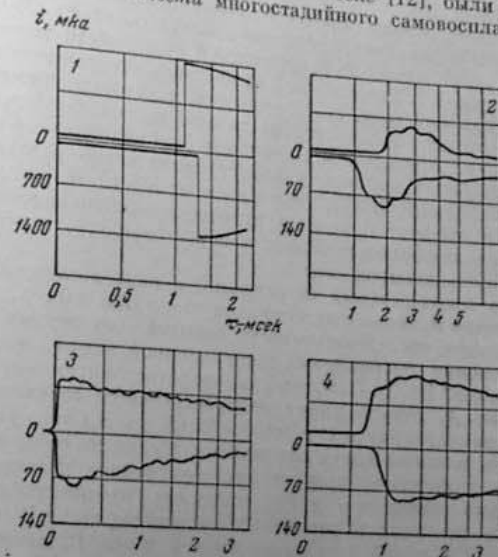


Рис. 301. Осциллограммы ионизационного тока при детонации в трубе (1), нормальном сгорании (2) и «стуке» (3, 4) в цилиндре двигателя (по Вейнгарту [48])

рождения в условиях двигателя сферической ударной волны. Эти соображения сводились к тому, что многостадийное самовоспламенение представляет последовательное распространение в некотором объеме заряда пламен с возрастающей степенью освобождения химической энергии — холодного, голубого и горячего пламен, и что только таким путем здесь может быть осуществлено то ускорение сгорания, которое приводит к созданию массового потока, соответствующего мощной ударной волне (см. также [15]). Такое ускорение последовательных пламен непосредственно наблюдалось в известном опыте Тауненда и Топсеа (§ 5) и, как очевидно, обязано тому, что фронт реакции в каждой стадии многостадийного процесса распространяется в среде, уже подготовленной к реакции в предшествующей стадии. Это свойство многостадийных пламен исключает возможность применения к ним общей теории распространения пламени, поскольку условие отсутствия реакции на «холодной границе», т. е. в свежем газе, заведомо не выполнимое в многостадийных пламенах. Неудивительно, что скорость таких пламен далеко превосходит возможное увеличение скорости распространения, которое может быть достигнуто по тепловой теории в результате только повышения начальной темпера-

туры за счет тепла, выделяющегося в холодном и голубом пламени. Это означает, что в многостадийных пламенах мы имеем дело с проявлением так называемого химического ускорения пламен. Кроме упомянутого опыта Тауенда, к примерам такого «химического ускорения» пламен следует отнести сокращение преддетонационного периода в трубе в кислородных смесях, а также возникновение детонационной волны в углеводородовоздушных смесях под действием предшествующего холоднопламенного процесса (§ 23).

Существенные детали процесса возникновения быстрых пламен и ударной волны в условиях двигателя удалось раскрыть Воннову, благодаря чрезвычайно высокой разрешающей способности метода многощелевой развертки [3]. Рассмотрим два примера, относящиеся к умеренной (рис. 302) и сильной (рис. 303) детонации, в которых повышение интенсивности детонации вызвано только за счет повышения начального давления смеси — с 1,5 до 2,5 атм. Начальный очаг видимого свечения регистрируется при более высоком давлении значительно раньше (за 4° до ВМТ вместо 3,5° после ВМТ), что, исходя из общей теории многостадийного процесса, следует приписать повышению интенсивности холодного пламени; соответственно возрастает и объем заряда, охваченного многостадийным самовоспламенением.

Обработка многощелевых регистраций в виде последовательных положений фронтов пламени с интервалами около 1/80 000 сек. дает возможность представить последовательность событий — от первых проявлений самовоспламенения до рождения детонационной волны, за время около 150 мксек. ($\approx 0,5^\circ$ ПКВ). В первом примере регистрируемое свечение появляется в зоне А, откуда пламя распространяется со скоростью около 200 м/сек по направлению к С и около 750 м/сек к В. Столь резкое различие в скорости пламени в двух направлениях, само по себе, является подтверждением химической природы этого ускорения и может быть объяснено только различием в интенсивности предшествующего холоднопламенного процесса в различных частях заряда*. В зоне быстрых пламен ($u_m \approx 750$ м/сек), приблизительно в точке В, намечается центр сферической ударной волны, которая обнаруживается по светящемуся следу в продуктах сгорания за фронтом пламени (обязанному рекомбинации ионов). Ее скорость ($C = 1200$ м/сек $\approx 1,2$ М для скорости звука в продуктах) и слабое свечение соответствуют относительно слабой ударной волне. В зоне D регистрируется возникновение детонационной волны, с ретонационной волной, распространяющейся в продуктах сгорания со скоростью около 1200 м/сек.

Скорость самой детонации на таком коротком пути не может быть измерена. Отражение ретонационной волны в зоне С дает начало серии отражений ударных волн от стенок и друг от друга.

При сильной детонации (рис. 303) возникают два очага видимого свечения, от которых пламена распространяются в различных направлениях со скоростями 120—700 м/сек, и сферическая ударная волна со скоростью распространения в продуктах сгорания 1250 м/сек. От места ее отражения (D) распространяются две волны — одна в продуктах сгорания со скоростью 1300 м/сек, другая в зоне самовоспламенения со скоростью 1900—2300 м/сек (см. диаграмму в). Распространение детонационной волны в зоне самовоспламенения после прохождения быстрых пламен означает, что после них остается невыделенной значительная часть химической

* В данном случае, когда практически исключена неравномерность по составу и температуре, это различие можно приписать лишь различной отдаленности отдельных зон заряда от турбулентного фронта пламени, предполагая при этом разрушительное действие на холоднопламенные продукты конвективных потоков пламенных газов.

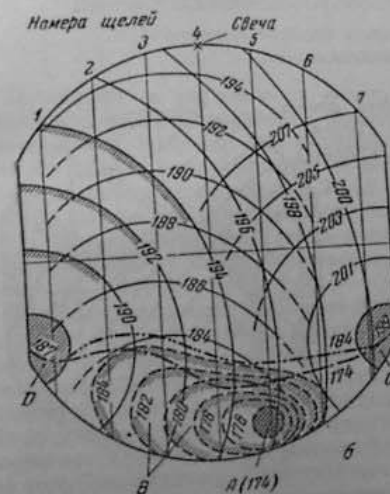
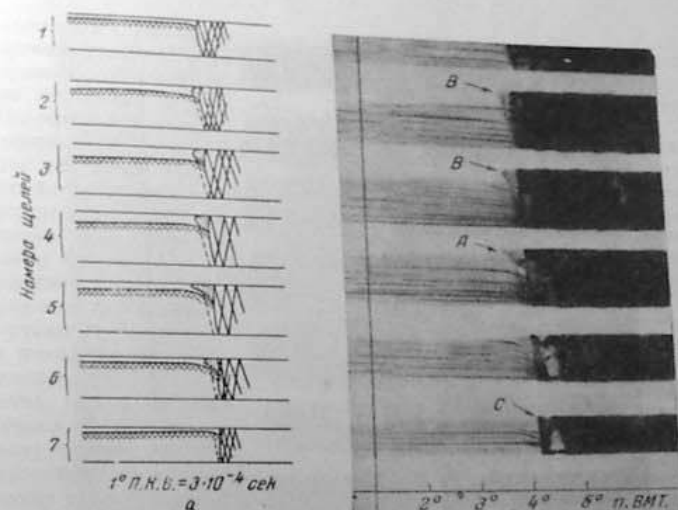


Рис. 302. Многощелевая фоторегистрация (а) и диаграмма (б) пламени при детонации умеренной интенсивности (по [3]).

энthalпии. Если быстрые пламена отнести к типу голубых пламен, то распространение детонации идет в основном с воспламенением CO, а различные скорости детонации по различным радиусам может быть связано с различной глубиной превращения в быстрых пламенах.

Несмотря на присущий методу многощелевой регистрации элемент субъективности*, этими опытами можно считать установленным, что ударная волна рождается в зоне многостадийного самовоспламенения в результате образования в ней быстрых пламен. Мы не можем оценить для них числа $M = u_m/c_0$ из-за неопределенности нагрева заряда и в значительной мере зависит от активности свечения пламени.

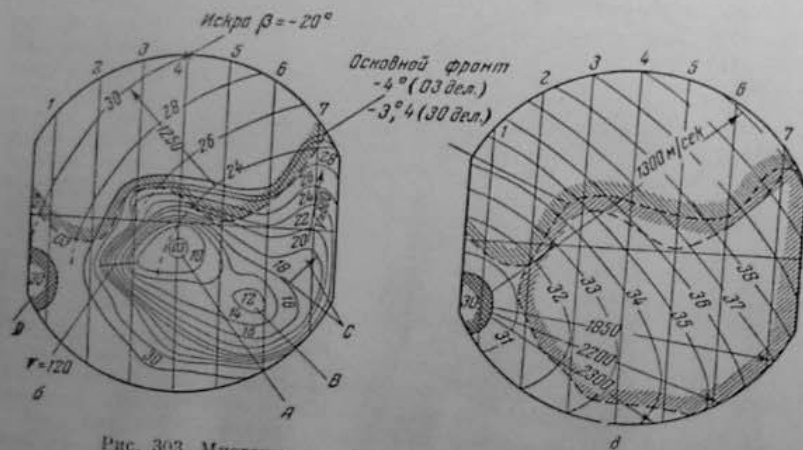
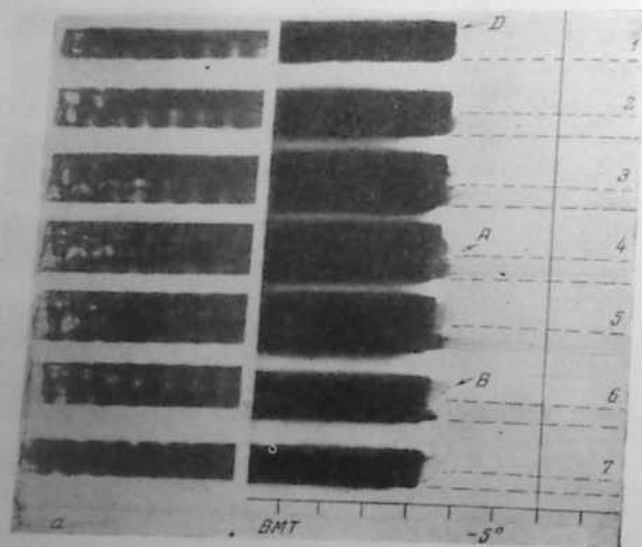


Рис. 303. Многоцелевая фоторегистрация (а) и диаграммы пламени с интервалами:
б — 1/75 000 сек; в — 1/150 000 сек. Сильная детонация (по [3]).

холодном пламени. Можно лишь утверждать, что регистрируемая скорость быстрых пламен — 700–750 м/сек превышает звуковую, если температура заряда ниже 1200° К, что во всяком случае весьма достоверно. Таким образом, ударная волна в зоне многостадийного самовоспламенения рождается в результате сверхзвукового распространения голубых пламен, что в газодинамическом отношении эквивалентно одновременному воспламенению конечного объема заряда. Именно возможность химического ускорения пламен придает многостадийному самовоспламенению свойства,

эквивалентные объемному воспламенению. Поскольку же химическое ускорение пламени непосредственно зависит от интенсивности холодного пламенного процесса, то именно ею, в основном, определяется возникновение детонации в двигателе.

Не входя в детальное обсуждение влияния на интенсивность холодного пламенного процесса различных параметров режима двигателя, отметим лишь, что здесь всегда необходимо учитывать сложное переплетение действия отдельных факторов. Так, например, от повышения температуры на всасывании можно было бы ожидать снижения интенсивности холодного пламени. Но вызванное тем же повышением температуры сокращение периода индукции холодного пламени приводит к сдвигу всей холодной пламенной стадии к фазе цикла с максимальным давлением и тем самым к возрастанию интенсивности холодного пламени. С этой точки зрения получают естественное объяснение наблюдения Энью [17] распространения холодных пламен в цилиндре двигателя. При низкой температуре на всасывании (20°) регистрировалось по всему объему последней части заряда медленное распространение холодного пламени со скоростью обычных турбулентных пламен — 25 м/сек. При более же высокой температуре (значение которой не приводится) регистрируется на коротком расстоянии резкое ускорение «холодного пламени» до 150 м/сек, что следует трактовать как возникновение голубого пламени, вызванное повышением интенсивности холодного пламенного процесса по указанным выше причинам.

Детонация топлив с высокотемпературным самовоспламенением

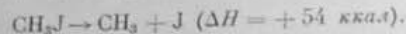
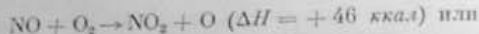
Детонация в двигателе в результате низкотемпературного многостадийного самовоспламенения относится к парафиновым топливам, заключенным в пределах так называемой октановой шкалы — от н. гептана до 2,2,4-триметилпентана, и детонирующим при обычно используемых степенях сжатия не выше 10. В то же время сгорание со «стуком», правда, регистрируемым «на слух», было обнаружено и для таких топлив, для которых низкотемпературное самовоспламенение либо вообще невозможно, либо крайне затруднено, как метан, этан, бензол, формальдегид*.

Если предположить, что «стук» для этих топлив также связан с возникновением ударной волны в результате «объемного воспламенения» перед фронтом пламени, то единственно возможным механизмом такого самовоспламенения может быть только двухстадийный процесс с голубым пламенем в качестве начальной стадии (см § 10, стр. 152). В этом случае необходимое для возникновения ударной волны ускорение сгорания осуществляется в результате распространения горячего пламени в продуктах голубого пламени. Единственным прямым указанием на двухстадийное самовоспламенение при «стуке» этих топлив является обнаружение в заряде перед фронтом пламени «пренебрежимо малых» для бензола и очень малых для метана концентраций перекисей (10^{-5}) и альдегидов ($2 \cdot 10^{-4}$) [24]. Но зато те же опыты дали ряд весьма убедительных косвенных доказательств того, что это — самовоспламенение высокотемпературного типа.

Исходя из того, что такое самовоспламенение лимитируется начальной скоростью генерирования реакционных центров, для рассматриваемых

* Критическая степень сжатия возникновения «стука» для метана [15] и этана [14] были определены в первом систематическом обследовании детонационной стойкости углеводородов [34]. «Стук» при работе двигателя на бензоле и формальдегиде впервые наблюдался в опытах [24].

топлив следует ожидать резко выраженного *продетонационного* эффекта от добавок, облегчающих этот процесс, т. е. при замене стадии зарождения через распад связи C—H в метане ($\Delta H=100$ ккал) реакциями:



Действительно, при добавке к бензолу или метану NO_2 или CH_3I наблюдается значительное снижение допустимой по детонации степени сжатия (рис. 304). Наоборот, при добавке к топливам, детонирующим

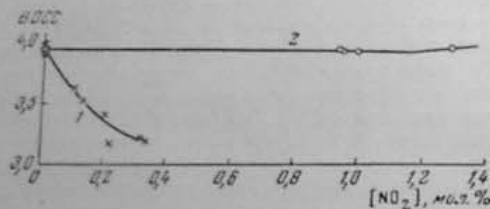


Рис. 304. Влияние NO_2 на величину высшей допустимой степени сжатия (ВДСС) формальдегида и смеси н. гептана с изооктаном с октановым числом 25:

1 — формальдегид, 2 — смесь с октановым числом 25 (по Даунсу и др. [24]).

с низкотемпературным самовоспламенением — изооктану и циклогексану. NO_2 дает лишь слабый протодетонационный эффект, а подистый метил действует как антидетонатор. Заметим, что антидетонационные свойства подистого метила, даже несколько более резко выраженные, чем у анилина, были обнаружены еще в первых изысканиях антидетонаторов (см. [22]).

При низкотемпературном самовоспламенении в действии таких добавок приблизительно компенсируются подавление холоднопламенной стадии и промотирование последующей стадии процесса. Особенно наглядно различие в действии NO_2 на детонацию, связанную с низкотемпературным и высокотемпературным самовоспламенением, иллюстрируется на примере формальдегида и гептаноизооктановой смеси с одинаковым октановым числом (около 25). Как видно из рис. 304, добавка NO_2 к формальдегиду дает резко выраженный протодетонационный эффект, а с парафиновым топливом — нейтральный эффект.

Как отмечалось (см. § 8), антидетонаторы являются источником образования свободных радикалов: тетраэтилсвинец — радикалов C_2H_5 , ароматические амины — окиси азота, образующейся при их окислении. При добавке антидетонаторов к топливам с высокотемпературным самовоспламенением специфический эффект антидетонаторов, непосредственно связанный с подавлением холоднопламенной стадии, не может проявиться из-за отсутствия последней. Наоборот, введение в антидетонатором источника свободных радикалов должно облегчить развитие начальной стадии — голубого пламени, смещая ее к фазе цикла с максимальным давлением. И этот вывод, основанный на специфических свойствах высокотемпературного самовоспламенения, подтверждается опытом, именно тем, что добавка к бензолу ТЭС, анилина и диметиланилина дает про-

Наконец, высокотемпературный эффект, снижая приблизительно на два пункта критическую степень сжатия [24, стр. 493 и 501]*.

Наконец, высокотемпературный тип самовоспламенения на два пункта критерия бензола и метана подтверждается и сильным протонационным эффектом альдегидов — формальдегида и ацетальдегида (см. рис. 297), а для бензола и бензальдегида, способствующих развитию высокотемпературного самовоспламенения. Как отмечалось ранее, в случае низкотемпературного самовоспламенения добавка альдегидов либо подавляет детонацию (формальдегид), либо оказывается нейтральной (ацетальдегид). Таким образом, характер детонационного эффекта таких добавок, как NO_2 , формальдегид, может служить своеобразным индикатором, определяющим кинетическую природу самовоспламенения, дающим начало детонации в двигателе.

«Стук» без самовоспламенения перед фронтом пламени

Возникновение «стужа» без самовоспламенения в свежей смеси перед фронтом пламени, отмеченное в опытах Миллера (стр. 391), до этого неоднократно наблюдалось при сгорании углеводородовоздушных смесей в бомбе.

В работе Финнинга [20, стр. 294], одним из первых исследований этого типа, было замечено резкое изменение характера диаграмм давления при сгорании углеводородовоздушных смесей в цилиндрической бомбе диаметром 17 см, высотой 20 см при некотором повышении начального давления и обогащении смеси сверх стехиометрического состава. В приведенном на рис. 305 примере сильные вибрации давления появляются при $p_0 = 6$ атм и начиная с $\alpha < 0,9$ при повышении давления от сгорания до $p_c \approx 27$ атм, что соответствует (при $T_0 = 100^\circ$) повышению температуры несгоревшей части заряда до $T_c \approx 280^\circ$.

Более детальные исследования явления «стука» также в цилиндрической бомбе, 15×37 см, в работах Уиллера и др. [38, 39], с применением фотографической методики, привели к заключению, что «при взрыве со «стуком» фронт пламени начинает вибрировать, а затем ускоряться после прохождения от $\frac{3}{4}$ до $\frac{1}{2}$ всего пути пламени», в противоположность замедленному распространению пламени на конечном участке пути при нормальном горении (ср. рис. 306, а и б). Таким образом, именно с возникновением волн сжатия и вибраций пламени связано характерное для этого типа «стука» ускорение пламени в конечной фазе горения. Напомним, что аналогичные наблюдения отмечались и для сферических пламен в опытах Фиока и др. (§ 11). Уиллер и другие особо подчеркивают, что «стук» возникает при тем более низком начальном давлении, чем больше избыток топлива в смеси, как это видно из рис. 307, и что требуемое давление особенно круто растет по мере приближения к стехиометрическому составу. Во многих случаях «стук» возникает задолго до достижения максимального давления. Так, в одном из опытов [47] при $p=4$ атм и $T_0=30^\circ$ «стук» в пентановоздушной смеси возникает при повышении давления до 15 атм, что соответствует нагреву негоревшей части заряда до 250° .

* Однако при введении ТЭС не с топливом, как обычно, а в виде паров с воздухом отмечается уже слабая чувствительность (антидетонационная) бензола к свинцу^{*} [24]. Отмечается уже слабая чувствительность способа введения антидетонатора, само по стр. 499 и фиг. 27). Поскольку изменение его эффекта (конечно, при обеспечении себе, не может привести к такому обращению его эффекта (конечно, при обеспечении себе), остается предположить здесь действие какой-то неучитываемой гомогенной смеси), остается предположить здесь действие какой-то неучитываемой молекулярной причины, например некомпенсируемого соответствующим опережением зажигания замедления старения в начальной фазе. Ввиду этой неизвестности нуждаются в проверке и другие, приведенные в этой же серии опытов данные, а частности, обнаруженное значительное повышение кратической степени сжатия при введении паров ТЭС в смесь метана с воздухом.

407

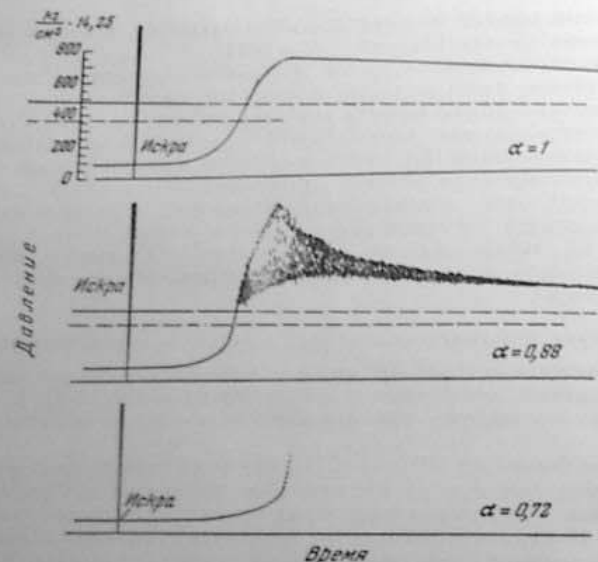


Рис. 305. Переход от нормального сгорания к «стучу» при обогащении бензиновоздушной смеси (по Финнингу [26]).

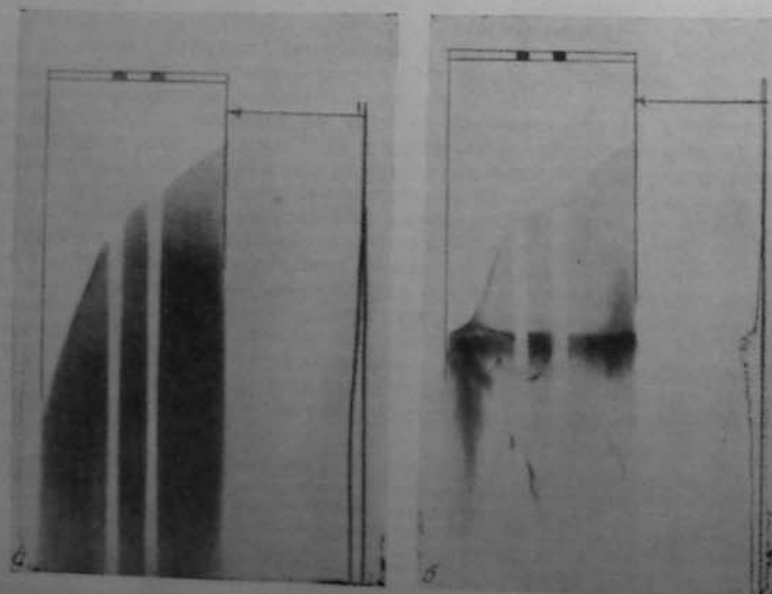


Рис. 306. Регистрации пламени и давления при сгорании пентаэновоздушных смесей в бомбе при 2,1 атм: а — $\alpha = 1,2$; б — $\alpha = 0,8$ (по Мансуэллу и Уилеру [38]).

Оценка давлений и температур в несгоревшей части заряда в момент появления вибраций давления и пламени, по-видимому, не исключает возможности возникновения «стука» в результате низкотемпературного самовоспламенения перед фронтом пламени. Однако это предположение оказывается совершенно несовместимым с рядом фактов.

1) Нагрев несгоревшей части заряда создает температуры, лежащие у нижней границы низкотемпературной области самовоспламенения, где, как известно, имеют место очень длинные периоды индукции холодного пламени, и где они не могут быть заметно сокращены одним повышением давления (см. § 5 и 7). Между тем отводимое для развития холодного пламенного процесса время должно быть, во всяком случае, значительно ниже общей длительности процесса распространения пламени до возникновения «стука», которое, например в опытах Финнинга, находится в пределах 50—70 мсек.

2) «Стук» наблюдается и при сгорании бензоловоздушных смесей, для которых низкотемпературное самовоспламенение, особенно при столь низких температурах, по-видимому, невозможно (см. § 10).

3) В работах Уилера специально отмечается, что «...самовоспламенение несгоревшей смеси впереди фронта пламени наблюдается иногда, но не обязательно одновременно или перед ускорением...» (распространением пламени при «стуче») [39].

4) Наконец, при возникновении ударной волны в результате самовоспламенения в несгоревшей части заряда должно было бы наблюдаться не ускорение, а замедление первичного фронта пламени — эффект расширения продуктов экзотермической реакции перед фронтом пламени (см., например, стр. 382).

Уилер обращает внимание на резко пониженную интенсивность свечения фронта пламени при «стуче» по сравнению с нормальным сгоранием, как, например, в двух случаях, приведенных на рис. 306, а и б. Можно предположить, что это связано с торможением при обогащении смеси стадии сгорания $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$, в результате чего за фронтом пламени остается частично непрореагировавшая смесь, содержащая, наряду с CO , значительные концентрации активных центров. Особенно должна быть велика относительная доля невыделившейся энергии в порции заряда, где формируется фронт пламени. По аналогии со сферическими пламенами углеводородокислородных смесей (см. § 23), освобождение этой энергии может принять взрывной характер при достаточно быстром повышении давления от сгорания, что, при прочих равных условиях, непосредственно зависит от начального давления. Таким образом, обогащение смеси по увеличивает долю невыделившейся энергии за фронтом пламени, а повышение начального давления — скорость ее выделения в процессе вторичного самовоспламенения. Образующиеся в результате вторичного взрыва волны сжатия являются причиной и вибраций фронта пламени, и турбулизации несгоревшего газа, и, наконец, турбулентного ускорения сгорания при «стуче». При этом освобождающаяся за фронтом пламени энергия, за счет которой возникают и усиливаются волны сжатия, может

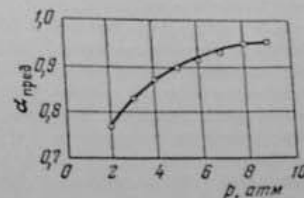


Рис. 307. Зависимость давления, при котором возникает «стук», от состава пентаэновоздушной смеси (по Мансуэллу и Уилеру [38]).

* См. о тормозящей роли углеводородов и продуктов окисления их при горении CO — при самовоспламенении в § 6, в пламенах — в § 13.

составлять лишь малую долю всей энергии, освобождающейся при сгорании последней части заряда при «стук»*.

В работах Когарко и Скобелкина [5,6] было предложено новое толкование описанного явления, как прогрессирующего усиления ударной волны при прохождении ее через фронт пламени. Создаваемое ударной волной сжатие и повышение температуры горения приводит к возрастанию скорости реакции в пламени и увеличению скорости распространения, что усиливает основную волну. Максимальное усиление получается при равенстве времени пребывания зоны реакции в ударной волне и длительности самой реакции: $\tau_{\text{ув}} = \tau_p$. Удаление от этого равенства в обе стороны, т. е. к $\tau_{\text{ув}}/\tau_p \geq 1$, должно приводить к уменьшению степени усиления. Согласно приведенным опытным данным, максимальное усиление для бензоповодушных смесей оказывается при $\alpha = 0,8$.

Согласно схеме, степень усиления должна возрастать и с повышением ламинарной скорости горения, что, однако, не находится в согласии с прежними наблюдениями [47] — «стук» этого типа возникает при более низких начальных давлениях и в менее обогащенных смесях у и, алканов, чем у циклогексана и особенно бензола, несмотря на значительно большую скорость горения последнего.

В новой схеме не рассматривается и источник возникновения ударной волны, усиливаемой во фронте пламени. Но независимо от того, какая из двух предложенных трактовок этого явления окажется правильной, несомненно принципиальное отличие этого пути рождения ударной волны от низкотемпературного самовоспламенения в последней части несгоревшего заряда.

Как отмечалось, «стук» без самовоспламенения в последней части заряда в двигателе наблюдается для топлив с повышенной стойкостью к низкотемпературному самовоспламенению, для которых давления и температуры, создаваемые в последней части заряда, оказываются поэтому недостаточными для такого самовоспламенения. В бомбе, при отсутствии предварительного сжатия смеси, самовоспламенение в последней части заряда, в отводимое сгорание время, оказывается, как мы видели, вообще невозможным, даже для таких топлив, как и. гептан. Возникновение ударной волны без самовоспламенения перед фронтом пламени представляет относительно редкий вид «стука» в двигателе и наиболее общий тип сгорания со «стуком» в бомбе. Но и в бомбе и в двигателе он не связан с возникновением детонационной волны и представляет, таким образом, пример «недетонационного стука».

Из описанных трех видов «стука» в двигателе:

1) создаваемого низкотемпературным самовоспламенением в последней части несгоревшего заряда и рождением сферической ударной и детонационной волн;

2) аналогичного процесса в результате двухстадийного высокотемпературного воспламенения в несгоревшем заряде;

3) вторичного воспламенения в сгоревшем заряде, рождающего сферическую ударную волну; только существование первого, собственно детонационного вида «стука», подтверждено прямыми наблюдениями. Что касается второго и третьего видов, то для них имеются только косвенные наблюдения — специфический эффект добавок, промоторирующих высокотемпературное воспламенение, или возникновение «стука» без признаков воспламенения перед фронтом первичного пламени. Возможно, что в результате более детального исследования эти два вида «стука» ока-

* В этом существенное отличие данной схемы от Уилерской, относящей почти всю энергию, освобождаемую после возникновения «стука», за счет сгорания за фронтом пламени.

жутся, по существу, тождественными явлениями — возникновением сферической ударной волны без детонационного сгорания.

Можно предвидеть существенное различие в воздействии на рабочий процесс «детонационного» и «недетонационного стука». Основной предпосылкой для возникновения стука в двигателе является резкий усилением теплового потока ударных волн при его отражении от стенок (см. [46]). С этим связано не только увеличение теплотер, но и что наиболее существенно, прогрессирующий разогрев деталей, возникновение самовспышек и, как результат нерегулируемого раннего зажигания, прогрессирующее усиление детонации. В противоположность этому при «недетонационном стуке» можно ожидать лишь незначительное усиление теплоотдачи в стенку. Зато создаваемая волнами сжатия вынужденная турбулизация обеспечивает быстрое сгорание последних, наиболее плотных порций заряда, непосредственно прилегающих к стенкам и сгорающих в нормальном режиме со скоростью ламинарного пламени. Затягивание же сгорания на ход расширения снижает эффективность цикла, и тем сильнее, чем выше степень сжатия и больше масса заряда, заключенная в пристеночном слое. Этим, в основном, обусловлено то известное обстоятельство, что с повышением степени сжатия возрастание КПД все больше отстает от «теоретического», т. е. такого, которое соответствует формуле.

$$\eta = 1 - 1/\varepsilon^{\gamma-1}, \quad (24.2)$$

при неизменном значении показателя k (см. [31] и [7]). Вызванное «недетонационным стуком» ускорение сгорания последних порций заряда может стать поэтому фактором повышения эффективности рабочего цикла двигателя при повышенных степенях сжатия. Необходимо, однако, отметить, что мы не располагаем прямыми наблюдениями ускорения основного фронта пламени в конечной фазе сгорания в цилиндре двигателя, аналогичного тому, которое регистрировалось при «стуке» в бомбе. Что же касается наблюдаемого при «стуке» ускорения повышения давления, то оно может быть обязано и тепловыделению от экзотермической реакции в зоне самовоспламенения. Явление «недетонационного стука» в двигателе требует поэтому дополнительного изучения.

Детонация водорода и окиси углерода в двигателе

Вопрос о детонационном воспламенении этих топлив в цилиндре двигателя представляет особый интерес ввиду того, что для них заведомо исключена возможность самовоспламенения — низкотемпературного трехстадийного и высокотемпературного двухстадийного. Уже в первых опытах водородного двигателя столкнулись с невозможностью применения смесей с содержанием водорода больше 80—85% от теоретического состава из-за сильных самовспышек даже при степени сжатия около 3,8 (см. [9], стр. 170, а также [32]). Если принять за температуру начала сжатия 100°, то при этой степени сжатия максимальная температура нагрева смеси не превышает 320°, что явно недостаточно для самовоспламенения водородовоздушных смесей. Даже для водородокислородной смеси температура самовоспламенения от сжатия, по измерениям Фальсма, около 550°; для водородовоздушной смеси, по данным Диксона, она около 560° ([30], стр. 39). Таким образом, единственным источником воспламенения в этих условиях может быть только появление в цилиндре «горячих точек» с температурой выше 550°. Поскольку период индукции между первым и вторым пределами детонационного воспламенения, по-видимому,

менее 20 мсек. [8], самовоспламенение при такой температуре может произойти в течение хода сжатия (длительность которого при 900 об/мин. около 30 мсек). Приведенные соображения подтверждаются опытами Кинга и др. [32, 33], которые показали, что на стандартном двигателе для испытания топлив (CFR), при тщательной очистке цилиндра от нагара и предохранении возможности его отложения, двигатель работал на водороде, на всех составах смеси без каких-либо признаков самовоспламенения и детонации на степени сжатия 10. Именно при этой степени сжатия, при температуре начала сжатия 100° , температура конца сжатия $T_c = 554^\circ$, т. е. совпадает с минимальной температурой самовоспламенения водородовоздушных смесей. Результаты опытов Кинга и других были в дальнейшем подтверждены в работе Даунса и др. [24], а также Анчилотти и Томсик [18], которые нашли, что признаки «стука» на водороде появляются только при степени сжатия выше 8. Для окиси углерода минимальная критическая степень сжатия выше 13. Возникновение «стука» в водороде промотирует добавка NO_2 и нитритов [24, стр. 519] и подавляет, так же как для CO, уже небольшая концентрация ТЭС, причем возрастание этого эффекта прекращается при концентрации примерно в 10 раз меньшей, чем для углеводородных топлив (0,004 вместо 0,04% мол.) (см., например, [18, стр. 358]). Однако так же, как при введении паров ТЭС в опытах с бензолом или метаном (см. примечание на стр. 404), остается неясным, в какой мере наблюдаемый «антидетонационный» эффект обязан непосредственно подавлению процессов, приводящих к возникновению ударной волны, или же замедлению сгорания в начальной фазе процесса. Имеющиеся данные недостаточны и для суждения о том, имеет ли здесь место, как при детонации углеводородных топлив, возникновение сферической ударной и детонационной воли. Таким образом, вопрос о природе «стука» для этих двух топлив остается полностью открытым, и экспериментальное его исследование представило бы очевидный интерес.

§ 25. САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И СГОРАНИЕ В УСЛОВИЯХ ДИЗЕЛЬНОГО ЦИКЛА

О кинетической природе воспламенения в дизеле

В условиях дизеля развитие реакций, приводящих к самовоспламенению, и последующий процесс сгорания происходят при одновременно идущем испарении жидкого топлива и смешении его паров с воздухом, т. е. в заведомо неопределенных условиях состава смеси и температуры. Это крайне осложняет выявление кинетических характеристик самовоспламенения и механизма развития сгорания в гетерогенном заряде. Именно поэтому исследование самовоспламенения дизельных топлив ограничивалось анализом зависимостей суммарных задержек воспламенения (времени от момента впрыска до воспламенения) от давления и температуры при помощи эмпирических формул типа:

$$\tau \sim p^{-n} e^{A/T} \quad (25.4)$$

Особое внимание привлекает факт резкого снижения, начиная с температур около 400° , величины A и соответствующей эффективной энергии активации $E = A \cdot R$ до $10-1$ ккал, как пишет Иост, «... столь малого значения, с которым не может быть связана никакая химическая реакция». Отсюда был сделан вывод, что «... при достаточно высоких температурах химическая реакция протекает настолько быстро, что она практически уже не играет никакой роли в скорости (развития процесса самовоспла-

менения)» и что наблюдаемые низкие значения A соответствуют не энергетическому процессу испарения топлива, а температурной зависимости для Эта точка зрения была положена в основу интерпретации обширного эмпирического материала по изменению с температурой суммарных задержек воспламенения разнообразных дизельных топлив в работе [10].

Самовоспламенение в дизеле, так же как воспламенение от искры в нейшее развитие сгорания, представляет стадию, регулируемую скоростью химических реакций при температурах конца сжатия (приблизительно 700° при $\epsilon = 15-17^*$) приобретает еще более фундаментальное значение, как отрицание какой-либо роли химико-кинетических факторов в развитии всего процесса сгорания в дизеле, контролируемого, с этой точки зрения, только процессом смесеобразования. Эта ставшая давнее время основательной критике и радикальному пересмотру, в результате которого был осуществлен новый прогрессивный принцип организации дизельного процесса [40]. Однако необоснованность традиционной трактовки следует уже из самых общих представлений о кинетической природе самовоспламенения в дизеле.

При сопоставлении свойств различных топлив в отношении их воспламеняемости от сжатия в дизеле и антидетонационной стойкости в двигателе искрового зажигания было замечено, что между этими свойствами имеет место обратное соотношение — уменьшение цетанового числа с увеличением октанового числа по линейной формуле:

$$\begin{aligned} (\text{ЦЧ}) &= A - B(\text{ОЧ}), \\ (\text{ЦЧ}) &= 60 - (\text{ОЧ})/2 \end{aligned} \quad (25.2) \quad [4, \text{стр. 272}]$$

например

Тот факт, что воспламенение жидких топлив от сжатия осуществляется тем легче, чем легче возникает детонационное воспламенение того же топлива (в гомогенной паровоздушной смеси) в двигателе с искровым зажиганием, означает принципиальное сходство этих двух типов воспламенения. Это предположение подтверждается и тем, что оба вида воспламенения развиваются примерно в одинаковых физических условиях испытания при $\epsilon = 5$ во с $\text{ОЧ} = 54$ детонирует, в стандартных условиях испытания при $\epsilon = 5$ [4, стр. 222], что соответствует сжатию последней части заряда до $\epsilon \approx 5 \cdot (2-2.5) \approx 10-12.5$. По уравнению (25.2) соответствующее $\text{ЦЧ} = 33$, при котором, в условиях того же двигателя, воспламенение происходит при $\epsilon = 10$ [4, стр. 275]**. Соответствующее состояние заряда, как это показывают многочисленные данные опытов с воспламенением от сжатия дуговых смесей алифатических углеводородов (§ 9), лежит в плоскости $P-T$ ниже границы, разделяющей зоны высокотемпературного и низкотемпературного самовоспламенения. На этом основании воспламенение дизельных топлив также следует отнести к воспламенению низкотемпературного типа с многостадийным предпламенным процессом***. Но, как мы

* Без учета снижения температуры заряда вследствие испарения части топлива (о чем см. ниже).

** При сопоставлении этих условий следует учитывать влияние на воспламенение от сжатия конструкции, как факторов, определяющих тепловое и гидродинамическое состояние заряда и, что особенно важно, временные условия, создаваемые для процесса воспламенения. Поэтому при таком сопоставлении может идти речь лишь о близости условий воспламенения, а не об их абсолютном совпадении.

*** При воспламенении от сжатия жидких топлив температура в зоне реакции снижается по сравнению с температурой газовой смеси, за счет теплоты испарения, так что состояние в зоне реакции оказывается сдвинутым еще ниже в область низкотемпературного воспламенения.

знаем, суммарная задержка многостадийного воспламенения с повышением температуры не только не сокращается до бесконечно малой величины, но в определенном температурном интервале может даже удлиниться, что, по определению температурного интервала, утверждает о возрастании с ростом температуры (см. § 9). Таким образом, утверждение о возрастании скорости реакции воспламенения до бесконечно большой величины при температурах сжатия в дизеле оказывается, во всяком случае, неоправданным при многостадийном характере дизельного воспламенения. Эти выводы о кинетической природе воспламенения в дизеле, сформулированные впервые в работе [14], получили в дальнейшем прямое экспериментальное подтверждение в работе [1].

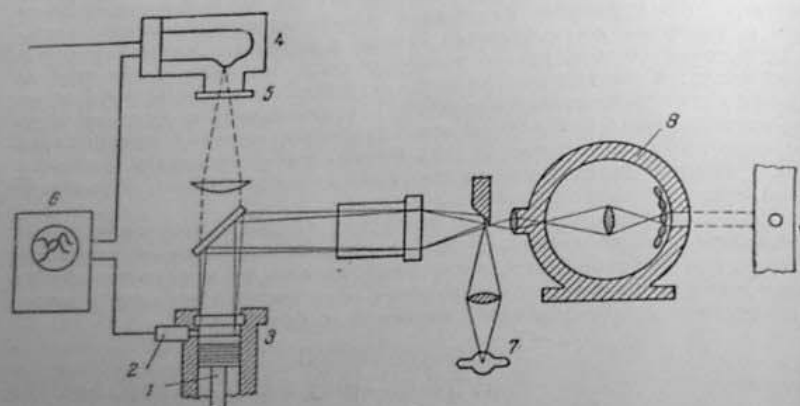


Рис. 308. Схема аппаратуры для исследования воспламенения и сгорания в условиях дизеля (по Басевичу и Соколову [1]).

В этих опытах, проведенных на установке одиночного цикла, описанной в § 18 и оборудованной по схеме рис. 308, были применены три вида регистраций: а) давления в цилиндре 1 при помощи пьезоэлектрического датчика 2; б) свечения в предпламенном процессе при помощи фотоэлектронного умножителя 4 с различными светофильтрами 5, используя для регистраций давления и свечения двулучевой катодный осциллограф 6; в) возникновения пламени и сгорания основного заряда шпиренкинематографическим методом, с отражением пучка света ртутной лампы 7 от зеркальной накладки на поршне 3, с разверткой изображения в высокоскоростной кинокамере 8, при частоте съемки до 2500 кадров в секунду.

Как видно из рис. 309, при впрыске топлива в конце сжатия свечение регистрируется задолго до повышения давления от сгорания. Применяя здесь ряд светофильтров, удалось установить, что это свечение полностью поглощается красным фильтром (пропускающим $\lambda > 6000 \text{ \AA}$), в значительной мере, зеленым (от 4400 до 5500 $\text{\AA}$) и лишь незначительно ослабляется голубым фильтром (пропускающим в пределах 3300—5000 $\text{\AA}$), т. е. что регистрируемое свечение расположено, в основном, в области длин волн 4400—3300 $\text{\AA}$. Эта спектральная характеристика, тождественная с полученной таким же способом для предпламенного свечения при воспламенении от сжатия гомогенной гексановоздушной смеси (см. § 9), указывает с несомненностью на *нетермическое* происхождение и свечения в начальной стадии дизельного воспламенения. В отличие от этой холоднотепловой стадии, свечение собственно горячего пламени, регистрируемое только

начальным реактивным выбросом луча осциллографа, не поглощается) ни красным, ни зеленым светофильтром (см. рис. 309)*.

Поглощение тепла на испарение топлива в большинстве случаев превышает тепловыделение от реакции, вследствие чего при воспламенении

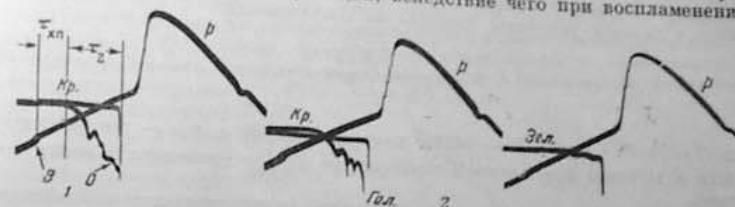


Рис. 309. Регистрации свечения при воспламенении жидких топлив: В — момент впрыска, С — без светофильтра, p — диаграммы давления (по Басевичу и Соколову [1]).

жидких топлив предпламенный процесс обычно сопровождается некоторым снижением давления по сравнению с линией сжатия чистого воздуха, значительно превышающим то, которое может быть связано с уменьшением среднего значения показателя адиабаты (см. § 9). Однако, сопоставляя

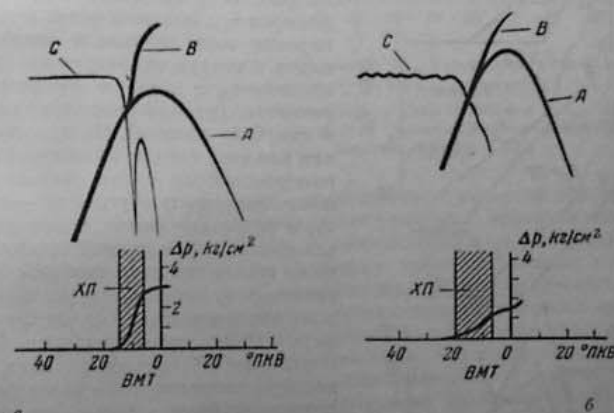


Рис. 310. Диаграммы давления сжатия:

а — гомогенной смеси паров керосина в воздухе (В) и азоте (А); б — при впрыске керосина; Δp — повышение давления от холодного пламени; Δp — регистрация свечения (по Басевичу и Соколову [1]).

диаграммы сжатия при впрыске топлива в воздух и в азот, можно приблизительно оценить повышение давления от холоднотепловой реакции, пренебрегая при этом возможным усилением испарения за счет теплоты реакции**. Как видно из рис. 310, холоднотепловая реакция при воспламенении жидкого топлива сопровождается повышением давления

* Необходимая для регистрации холоднотепловой свечения чувствительность осциллографа оказывается чрезмерно высокой для регистрации свечения горячего пламени.

** Это допущение, как очевидно, занижает получаемое таким способом повышение давления от реакции.

того же порядка, как и при воспламенении от сжатия гомогенной смеси с воздухом паров того же топлива.

По регистрациям давления при сжатии воздуха без впрыска топлива и при впрыске топлива в азот можно оценить и количество испаренного в данных условиях топлива из соотношения:

$$G = \frac{\bar{c}_v V \Delta p}{R [l + \bar{c} (\bar{T} - T_0)]}, \quad (25.3)$$

где $\bar{T} - T_0 = \bar{T} \cdot \Delta p / p$; V — объем камеры сжатия; $\bar{c}_v$ и $\bar{c}$ — теплоемкости азота и топлива при средней температуре $\bar{T}$; l — теплота испарения топлива.

Вычисленное по повышению давления количество выделившейся в холодном пламени энергии составляет около 10% от теплоты сгорания испарившегося к этому времени топлива, что должно дать повышение температуры в этой части заряда примерно на 50—100°.

Это еще одно подтверждение холоднопламенной природы начальной стадии дизельного воспламенения.

При помощи регистрации свечения суммарную задержку воспламенения можно разграничить, как это показано на рис. 309, на: задержку холодного пламени $\tau_{хп}$, включая в нее и время испарения части топлива и смешения его паров с воздухом; задержку горячего пламени τ_2 , в которую включено время развития (распространения холодного и голубого пламени). Но при установлении для этих стадий кинетических закономерностей мы снова сталкиваемся с неопределенностью условий — температуры и состава смеси, в которых происходит развитие данной стадии. В процессе испарения и смесеобразования на границах топливной струи образуются поле концентраций — от чистого топлива ($\alpha = 0$) до чистого воздуха ($\alpha = \infty$). В наиболее обогащенных зонах (с наименьшей температурой) развивается холоднопламенный процесс, преимущественно через алкилгидроперекиси, а в зонах с меньшим избытком топлива через ацильные гидроперекиси; стадия же голубого пламени — в зонах составов, близких к теоретическому.

Понижение давления от испарения дает нам лишь понижение средней температуры заряда, и при этом остается совершенно неопределенным поле температур в зоне реакции. Здесь также можно только утверждать, что: 1) холоднопламенный процесс развивается при более низкой температуре, по сравнению со средней температурой заряда; 2) получаемая зависимость $\tau_{хп}$ от температуры

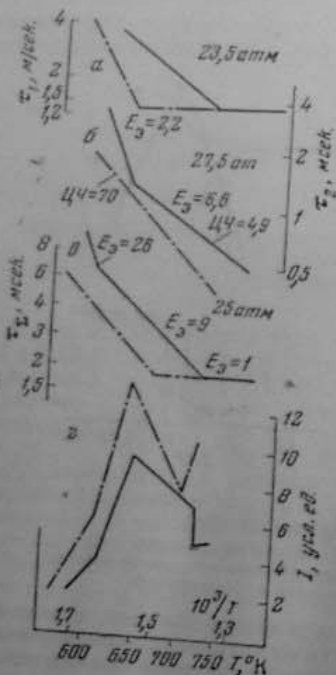


Рис. 311. Изменение с температурой воздуха в конце сжатия задержек — холодного (τ_1), горячего (τ_2) пламени и суммарной (τ_3) для топлива с цетановым числом 49 и 70.
 E_0 — эффективная энергия активации, ккал;
— интенсивность холоднопламенного свечения (по Басевичу и Соколкину [1]).

воздуха, для данного интервала времени, как на рис. 311, а, дает заниженное значение $E_{0ф}$, поскольку фактическое повышение температуры меньше номинального вследствие усиления испарения с температурой; 3) наблюдаемая (25.4) также отражает связанное с изменением давления изменение распыла, испарения и тем самым фактической температуры в зоне реакции; 4) наконец, именно через влияние на испарение и фактическое изменение температуры отражается на наблюдаемом значении $E_{0ф}$ и изменение способа распыла топлива. Вместе с тем, при достаточно высоких давлениях сжатия, когда температурные искажения, вносимые испарением, ослабевают, обнаруживается определенная зависимость $E_{0ф}$ для $\tau_{хп}$ от свойств топлива, определяемых цетановым числом, аналогичная характерной зависимости $E_{0ф}$ от октанового числа для холоднопламенного процесса в углеводородовоздушных смесях (см. рис. 312).

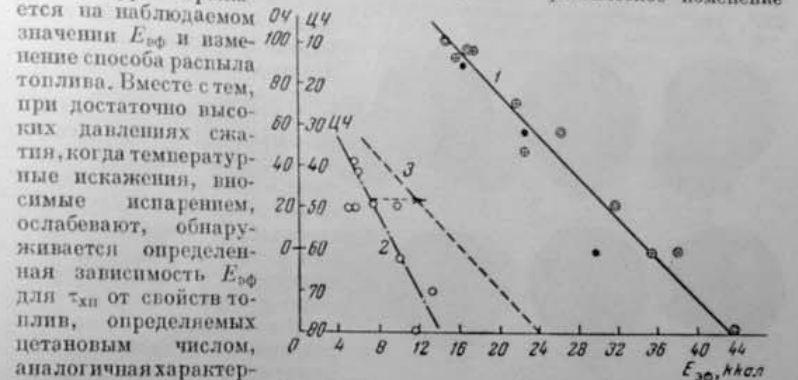


Рис. 312. Связь между $E_{0ф}$ холоднопламенного процесса, октановым (1) и цетановым числами (2 и 3).

Использованы данные главы 3: Тизара и Пал — [54]; Рёренера — [45]; Соколкина и Никитского — [19а]; Соколкина — [2] (гл. 2, [33]).

Более низкие значения $E_{0ф}$ для холоднопламенного процесса при воспламенении жидких топлив объясняются рядом причин: 1) эффектом испарения, отмеченным выше; 2) постоянной, не изменяющейся с температурой составляющей задержки холодного пламени, — временем распыла топливной струи (см. ниже); 3) тем, что воспламенение жидких топлив осуществляется, для обеспечения испарения, при более высоких степенях сжатия и при температурах и давлениях, расположенных ближе к верхней температурной границе зоны низкотемпературного воспламенения, что соответственно уменьшает и $E_{0ф}$ для $\tau_{хп}$ (см. § 5). Расчет показывает, что с учетом местного охлаждения (п. 1) и постоянной составляющей задержки (п. 2) $E_{0ф}$ возрастает с 7,2 до 12,4 ккал. Если в том же отношении сдвинуть вправо (по стрелке на рис. 312) все точки прямой $1/C - E_{0ф}$, то получится прямая 3, приблизительно параллельная прямой $0/C - E_{0ф}$.

Отмечавшаяся ранее (§ 7 и 9) неопределенность состояния газа в реакционной зоне после холоднопламенной стадии в еще большей мере относится к воспламенению жидких топлив, в котором неопределенным оказывается, кроме локальной температуры, и соотношение концентраций топлива и воздуха, вследствие идущего одновременно с реакцией испарения топлива диффузии воздуха. Поэтому значения $E_{0ф}$ вычисляемые по изменению τ_2 со средней температурой воздуха, даже с учетом ее возрастания по повышению давления (описанным выше способом), могут быть весьма далекими от их истинных значений. Однако и здесь выявляется основная кинетическая характеристика многостадийного воспламенения — определяющее влияние на вторую стадию интенсивности холодного пламени, оцениваемой, например, по световому потоку. Это влияние обнаруживается двояким образом.

1. В интервале температур 350—400° имеет место резкий излом прямых в координатах $\lg \tau_2 - 1/T$ с соответствующим уменьшением $E_{\text{эф}}$ для τ_2 . При тех же температурах интенсивность холодного пламени переходит через максимум, так что при температурах воздуха ниже 400° τ_2 сокращается вследствие и повышения температуры, и увеличения дополнительного его подогрева от холодного пламени, и, наконец, усиления кинетического эффекта холодного пламени. При температурах выше 400°, где термический и кинетический эффект холодного пламени ослабевает с температурой, суммарное сокращение τ_2 с температурой, естественно, замедляется.

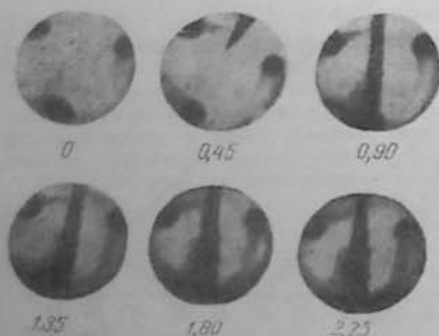


Рис. 313. Начало испарения струи керосина (по Басевичу и Соколову [1])

за изменением τ_2 сокращение $\tau_{\text{хл}}$ с температурой резко замедляется при переходе через температуру, соответствующую максимальной интенсивности холодного пламени, и вместе с $\tau_{\text{хл}}$ сокращение τ почти прекращается выше некоторой предельной температуры*. Но, как это следует из самой предельной величины $\tau_{\text{хл}}$ 1,5 мсек, здесь нет оснований говорить о бесконечно большой скорости реакции.

Как показывают кинорегистрации, в данной системе впрыска раздробление струи и заметное испарение начинаются примерно в интервале времени 0,45—0,90 мсек после начала впрыска (между вторым и третьим кадрами на рис. 313). Только с этого момента начинается образование реакционноспособной паровоздушной смеси и развитие холоднопламенных реакций.

Химические свойства топлива не могут изменить этой физической части задержки, но чем выше ЦЧ, тем при более низкой температуре достигается предельная величина задержки (см. рис. 311, в).

Как неоднократно отмечалось, повышение ЦЧ, в отличие от ОЧ, оказывается эффективным только до некоторого предела (ЦЧ = 50—60). В этом такие же видели одно из доказательств того, что в температурных условиях дизеля скорость реакций, ведущих к воспламенению, возрастает до бесконечно большой величины. С точки зрения приведенных наблюдений, эффект от повышения ЦЧ будет проявляться при тем больших его значениях, чем ниже температурные условия воспламенения, что, в частности, относится к так называемому холодному запуску.

* Температурную шкалу в приведенном графике следует рассматривать как условную и, по-видимому, заниженную из-за использования при расчете заниженного значения коэффициента политропы сжатия $\lambda = 1,25$ при $\epsilon = 9,3$ и 540 об/мин.

О дозировке топлива при воспламенении в дизеле

При воспламенении жидкого топлива вопрос об исходном соотношении топлива : воздух (номинальный состав смеси) утрачивает смысл, поскольку в процессе смесеобразования создается поле концентраций в пределах α от 0 до ∞ . Поэтому изменение номинального соотношения топлива : воздух не влияет на дизельное воспламенение [1], стр. 1941]. Однако это справедливо при подаче топлива больше минимального количества, необходимого для создания начального очага воспламенения.

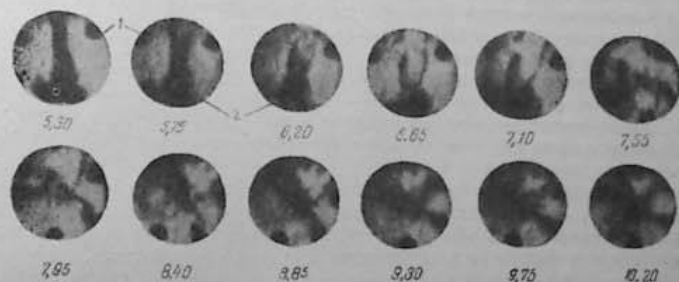


Рис. 314. Образование двух очагов турбулентного горения в дизельном цилиндре

(по Басевичу и Соколову [1]). Цифры под кадрами — время в мсек от начала впрыска. $\frac{1}{2}$

Поскольку при впрыске жидкого топлива образуются зоны с оптимальным составом смеси для всех стадий многостадийного процесса, здесь создаются более благоприятные условия для воспламенения, чем в гомогенной газовой смеси.

Как видно на кинорегистрациях, воспламенение в дизеле приводит к образованию одного или двух очагов турбулентного пламени, распространение которых охватывает остальной заряд. Так же как при горении гомогенных газовых смесей, турбулентное горение становится возможным, только начиная с некоторого предельного размера очага пламени, сравнимого с масштабом основных пульсаций скорости. В случае, приведенном на рис. 314, последовательно возникает два турбулентных очага пламени — у основания струи 1 и у конца струи 2, оба очага размером 2—3 см. При степени расширения от сгорания $\epsilon = 4$ для образования очага горения такого размера необходимо воспламенение объема свежей смеси $\frac{4}{3} \pi (1,5)^3 / 4 \approx 3,5 \text{ см}^3$. В камере сжатия объемом 100 см³ и брутто-составе

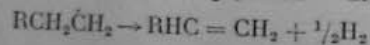
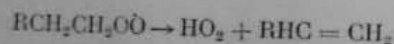
$\alpha = 1,3$ для образования очага воспламенения данного размера, заполненного смесью состава $\alpha = 1$, идет около 5% топливного заряда. Наличие избыточного топлива сверх необходимого для создания турбулентного фронта (или фронтов) пламени затруднит развитие и холодного пламени, стадии, поглощая теплоту реакции на испарение, и голубого пламени, затрудняя разбавление смеси в зоне реакции воздухом до стехиометрического состава. Именно поэтому отделение для воспламенения очага топливного заряда, положенное в основу так называемой М-системы, оказалось столь эффективным для сокращения задержки воспламенения и, как увидим, для подавления «стука» в дизеле [40].

Многостадийное воспламенение начальной порции топлива в дизеле, аналогичное по природе детонационному воспламенению последней части заряда в двигателе с искровым зажиганием, иногда сопровождается образованием ударной волны и характерным «стуком».

Необходимые для возникновения ударной волны химическое ускорение голубого и горячего пламени и достаточно высокая интенсивность холодного пламени в условиях дизельного воспламенения получают главным образом при удлинении периода индукции холодного пламени. Это приводит к возрастанию количества испарившегося топлива, увеличению зоны обогащенной смеси, снижению средней температуры в ней и, наконец, к приближению холоднопламенного процесса к ВМТ. Удлинение $\tau_{хп}$ и возникновение ударной волны может дать и снижение ЦЧ, т. е. повышение антидетонационной стойкости топлива (в противоположность детонации в двигателе искрового зажигания), а также, по приведенным выше причинам, снижение температуры сжатия и наличие избыточного топлива в зоне воспламенения, чем объясняется соответствующий эффект М-системы.

При уменьшении избытка воздуха ниже некоторого предела — обычно до $\alpha=1,5-1,4$, сгорание в дизеле сопровождается обильным выделением свободного углерода на выходе, что лимитирует полное использование рабочего объема цилиндра и повышение литровой мощности. Рассмотрим, в какой из стадий процесса сгорания в дизеле возможен столь глубокий термический распад углеводородной молекулы. В связи с этим обратимся к аналогу дизельного воспламенения — детонационному воспламенению — в двигателе искрового зажигания, в котором при достаточно интенсивной детонации также появляется дым на выходе.

В § 9 приводилась точка зрения, объясняющая появление дыма глубоким крекингом углеводорода в процессе многостадийного воспламенения, в частности, через образование C_2H_2 . Согласно общей схеме окисления углеводорода (§ 4), образование непредельных углеводородов происходит в результате распада перекисных или углеводородных алифатических радикалов:



Но более глубокий распад до свободного углерода по существу несовместим с прогрессивным самоускорением экзотермической окислительной реакции, которое само по себе предполагает наличие достаточно высокой концентрации кислорода.

Часто встречается другая точка зрения, объясняющая появление дыма при «стуке» диссоциацией в детонационной волне продуктов сгорания до свободного углерода. Но и это объяснение не может быть принято, поскольку даже при значительно более высоких температурах в детонационной волне кислородных смесей отсутствуют заметные количества свободного углерода вследствие чрезвычайно высокой теплоты диссоциации CO (около 256 ккал).

Остается принять, что источником дымления при «стуке» является непосредственное действие массового потока ударных волн, срывающего, в процессе многократных их отражений в ходе расширения, масляную пленку со стенок цилиндра и распыливающего ее в объеме продуктов сгорания. Таким образом, дымление возникает уже по окончании сгорания, в результате крекинга распыленного масла в отсутствие свободного кислорода (если пренебречь небольшим его количеством, соответствующим

ним диссоциационному равновесию). Отметим, что регистрируемое в кинематографических опытах Миллера (§ 24) появление дыма непосредственно после возникновения детонации может быть объяснено аналогично стенок цилиндра аппарата одиночного цикла.

Однако ни одно из приведенных объяснений неприменимо к дымлению в дизеле — первое, поскольку развитие экзотермических реакций до воспламенения предполагает поступление в зону реакции кислорода; второе, поскольку в условиях дизельного воспламенения вообще не возникает детонационной волны; и третье, поскольку в дизеле дымление не только не связано со «стуком», но само возникновение «стука» затрудняет дымление. Остается поэтому искать источник дымления не в стадии воспламенения, а в основной стадии сгорания именно в крекинге топлива при температуре пламени в зонах со значительным недостатком кислорода. Механизм дымления в дизеле оказывается, таким образом, совершенно аналогичным выделению сажи в диффузионных пламенах. Диффузионный характер сгорания в турбулентных пламенах в дизеле подтверждается уже тем, что повышение давления от сгорания продолжается и при видимой остановке пламени относительно стенок цилиндра [2, стр. 733]. К тому же заключению об одинаковом механизме в основной стадии сгорания в дизеле и диффузионных пламенах, в частности пламенах ацетиленов, пришел и Лин [35] на основании сходства в обоих случаях спектров инфракрасного излучения. В дизеле этот спектр с интенсивным углеродным континуумом регистрируется непосредственно после воспламенения. Но возможность крекинга углеводородной молекулы до ацетилена в турбулентном пламени, при недостатке кислорода, отнюдь не означает, как это иногда утверждается, что в дизеле крекинг углеводорода вообще предшествует процессу сгорания, включая и стадию воспламенения (см., например, [19]).

Исходя из диффузионного механизма горения в дизеле, дымление может быть предотвращено только максимально равномерным распределением распыленного топлива по объему воздуха.

Однако при такой организации процесса мы сталкиваемся со своеобразной зависимостью между стадиями воспламенения и сгорания. С одной стороны, улучшение макрораспределения затрудняет развитие воспламенения и тем самым способствует возникновению «стука». С другой стороны, удлинение задержки воспламенения предоставляет больше времени для самосеобразования, а возникающие при «стуке» ударные волны сами по себе становятся дополнительным фактором самосеобразования. Таким образом, подавление дымления в дизеле достигается за счет усиления «стука» и наоборот. В этом проявляется принципиальная противоречивость между двумя стадиями процесса сгорания в дизеле (отмеченная в работе [1]). Упомянутая ранее М-система представляет один из путей разрешения этой противоречивости отделением порции топлива для воспламенения от основной его части, равномерно распределяемой по объему камеры (см. [16]).

Используя результаты исследований предпламенных реакций на работающем дизеле в работах Гарнера и др. [28], рассмотрим, в какой мере они совместимы с приведенными выводами о природе дизельного воспламенения и сгорания.

1. Регистрации свечения при помощи фотоэлектронного умножителя лишь в отдельных случаях обнаруживают слабое «предпламенное» свечение, отделенное от интенсивного свечения воспламенения интервалом, где свечение отсутствует. Но, как отмечают авторы, и в тех случаях, когда предпламенное свечение непрерывно переходит в свечение горячей вспышки, «горячему пламени всегда предшествует холодное пламя». Напомним,

ним, что применение светофильтров позволяет всегда отделать в таких непрерывных регистрациях свечения нетермическое свечение холодного пламени.

2. Приведенные концентрационные кривые для продуктов неполного окисления, полученные методом отборочного анализа на органические перекиси и альдегиды, показывают, как это видно на рис. 315, что:

а) значительные количества альдегидов образуются до впрыска топлива, как очевидно, в результате окисления оставшегося от предшествующего цикла топлива;

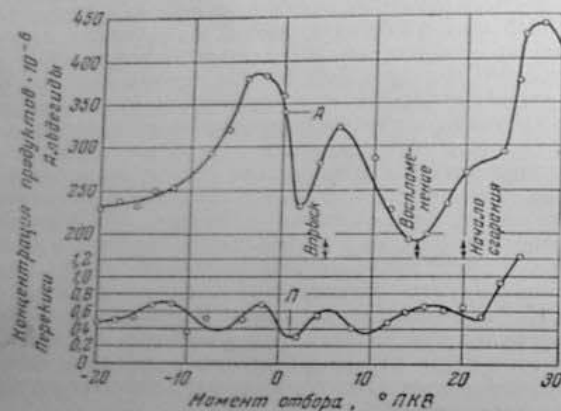


Рис. 315 Изменение концентрации альдегидов (А) и перекиси (П) в пробах газа из цилиндра двигателя дизеля [28].

б) после впрыска наблюдается один или два максимума на концентрационной кривой альдегидов, что соответствует возникновению одного или двух последовательных очагов воспламенения, как это показывают и кинематографические наблюдения;

в) более высокая максимальная концентрация альдегидов до впрыска объясняется тем, что здесь окисление развивается во всем объеме гомогенной топливо-воздушной смеси, заключенной в цилиндре, а после впрыска извлекаемая из цилиндра проба состоит из продуктов окисления, полученных в малой части заряда и разбавленных затем воздухом и неокисленным топливом; по этой причине результаты отборочного анализа в условиях гетерогенного заряда вообще не могут служить для каких-либо заключений об интенсивности процессов окисления;

г) по данным тех же опытов, свободный углерод обнаруживается всегда после второго воспламенения, подтверждая, что выпадение сажи происходит в процессе распространения турбулентного пламени в условиях локального отрицательного кислородного баланса.

3. Проведенные в специальной работе [29] измерения задержки воспламенения при непрерывном повышении степени сжатия показали, начиная с некоторого его значения $\epsilon > 22$, возрастание τ . Это получает естественное объяснение в том, что увеличение τ с повышением температуры превышает сокращение периода индукции холодного пламени в соответствии с многостадийной природой дизельного воспламенения.

ЛИТЕРАТУРА

- Басевич В. Я., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 28, 1935 (1954).
- Басевич В. Я., Соколик А. С. Ж. физ. химии, 30, 729 (1956).
- Войнов А. Н. Экспериментальное исследование детонации в двигателях. Сб.: Сгорание в транспортных поршневых двигателях. М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 212—239.
- Еланский В. И. Детонационная стойкость углеводородов. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов». М., Нефтеизд., 1945, стр. 220—287.
- Когарко С. М., Скобелкин В. И. Докл. АН СССР, 120, 1280 (1958).
- Когарко С. М., Скобелкин В. И., Казаков А. Н. Докл. АН СССР, 122, 1046 (1958).
- Лебедев В. П. Влияние продувки на тепловое состояние двигателя и детонацию. Труды ЦИАМ, № 151 (1948).
- Молчанов К. К. Исследование некоторых вопросов движения газов и сгорания в двигателе легкого топлива. Диссертация. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1953.
- Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 64, 328 (1944).
- Пай Д. Р. Двигатели внутреннего сгорания, т. 1. Перевод с англ. М., Оборонгиз, 1940.
- Сербинов А. И. Роль физических и химических процессов при самовоспламенении распыленных жидких топлив. Сб.: Двигатели с воспламенением от сжатия. М., Машгиз, 1949—1951, стр. 99—136. Труды совещания по сгоранию в транспортных поршневых двигателях. М., Изд-во АН СССР, 1949—1951, стр. 267—298.
- Соколик А. С., Войнов А. Н. Техника возд. флота, № 3, 29 (1936); Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 1, 123 (1937).
- Соколик А. С., Янговский С. А. Ж. физ. химии, 20, 13 (1946).
- Соколик А. С., Соколик А. И., Шапиро Б. К., Родман М. И. Техника возд. флота, № 5, 11 (1947).
- Соколик А. С. О физико-химической природе самовоспламенения и сгорания в двигателе с воспламенением от сжатия. Сб.: Двигатели с воспламенением от сжатия. М., Машгиз, 1949—1951, стр. 35—55.
- Соколик А. С. Основы теории детонации в двигателях. Сб.: Сгорание в транспортных поршневых двигателях. М., Изд. Лаб. двиг. АН СССР, 1949—1951, стр. 185—211.
- Соколик А. С. Кинетическая интерпретация М-процесса. Сб.: Сгорание и смесеобразование в дизелях. М., Изд. Лаб. двиг. АН СССР, 1958, стр. 361—387.
- Agnew J. T. Fifth Symposium on Combustion. N. Y. 1955, p. 391.
- Anzilotti W. F., Tomsic V. J. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, p. 356.
- Boerlage G. D., Broeze J. J. Science of Petroleum, 4, 2894 (1939).
- Bone W. A., Townsend D. T. A. Flame and Combustion in Gases. London, 1927.
- Broeze J. J., Driel H. v., Peletier L. A. Physikal. u. chem. Vorträge bei der Verbrennung im Motor. Vorträge auf der 5 öffentlichen Sitzung der deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, 187 (1939).
- Calingaert G. Science of Petroleum, 4, 3024 (1939).
- Davis W. C., Smith M. L., Malmberg E. W., Bobbit J. A. SAE Trans., 63, 386 (1955).
- Downs D., Walsh A. D., Wheeler R. W. Phil. Trans. Roy. Soc., A, 243, 463 (1951).
- Egerton A., Smith F. L., Ubbelohde A. R. Phil. Trans. Roy. Soc., A, 234, 433 (1935).
- Firey J. C. Sixth Symposium on Combustion. N. Y., 1957, p. 878.
- Frank K. Forschungsbericht No 1869, Berlin. Adlershof. (ZWB), 1944.
- Garner F. H., Grigg C. H., Morton F., Reid W. D. J. Inst. Petrol., 42, 69 (1956).
- Garner F. H., Morton F., Saurly J. B., Grigg G. H. J. Inst. Petrol., 43, 124 (1957).
- Jost W. Explosions- und Verbrennungsvorgänge Gasen. Berlin, 1939.
- Kettering Ch. F. SAE Quart. Trans., 1, 689 (1947).
- King R. O., Wallace W. A., Mahapatra B. Canad. J. Res. Sect. for Technology, 26, 264 (1949).
- King R. O., Wallace W. A., Durand E. J. Nature, 163, 729 (1949).
- Lovell W. G., Campbell J. M. Science of Petroleum, 4, 3004 (1939).
- Lyn W. T. J. Inst. Petrol. Technol., 43, 25 (1957).

36. Maie Th. Third Symposium on Combustion. Baltimore, 1949, p. 721.
37. Malmberg E. W., Smith M. L., Bigler J. E., Bobbit J. A. Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, p. 385.
38. Maxwell G. W., Wheeler R. V. J. Inst. Petrol. Techn., 14, 175 (1928); 15, 408 (1929).
39. Maxwell G. W., Wheeler R. V. The Science of Petroleum, 4, 2976 (1939).
40. Meurer J. S. SAE Trans., 64, 250 (1956).
41. Miller C. D. SAE Quarterly Trans., 1, 98 (1947).
42. Rassweiler G. M., Withrow L. Industr. and Engng. Chem., 28, 672 (1936).
43. Rothrock A. M., Spencer R. C., Miller C. D. (National Advisory Committee for Aeronautics) NACA Rep. No 704 (1941).
44. Schnauffer K. Zs VDI, 75, 455 (1931). Soc. Autom. Eng. J., 34, 17 (1934).
45. Serruys M. La combustion détonante dans les moteurs à explosion. Publ. Sci. et techn. du Ministère de l'Air. Paris, 1937.
46. Sinn R. Zs VDI, 83, 1197 (1939).
47. Thompson J. K., Wheeler R. V., J. Inst. Petrol. Techn., 21, 931 (1935).
48. Weinbart H. Luftfahrtforschung, 16, 74 (1939).
49. Withrow L., Boyd T. A. Industr. and Engng. Chem., 23, 539 (1931).
50. Withrow L., Rassweiler G. M. Industr. and Engng. Chem., 23, 769 (1931); 24, 528 (1932).
51. Withrow L., Rassweiler G. M. Industr. and Engng. Chem., 25, 923, 1359 (1933); 26, 1256 (1934).
52. Withrow L., Rassweiler G. M. The Automob. Engineer, 24, 281 (1934).
53. Withrow L., Rassweiler G. M. Soc. Autom. Eng. J., 39, 297 (1936).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Часть I	
САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ	
Глава 1. Тепловой и цепочно-тепловой взрыв	5
§ 1. Тепловой взрыв	5
Самовоспламенение и распространение пламени (5). Температура воспламенения (7). Теория теплового взрыва (9). Стационарная теория теплового взрыва (14). Тепловой взрыв для актокаталитических реакций (15)	
§ 2. Цепной взрыв	18
Основные понятия цепных реакций (18). Развитие цепной реакции во времени (22). Границы цепного воспламенения (24). Цепочно-тепловой взрыв (26).	
Глава 2. Самовоспламенение углеводородов	32
§ 3. Холодное пламя	32
Две температурные зоны воспламенения углеводородов (32). Холодное пламя (35)	
§ 4. Механизм вырожденного разветвления при окислении углеводородов	41
Отрицательный температурный коэффициент скорости окисления (41). Окисление углеводородов с вырожденными разветвлениями через альдегиды (43). Общая схема вырожденных разветвлений при окислении углеводородов (46)	
§ 5. Взаимодействие механизмов вырожденного разветвления при окислении углеводородов	48
Торможение холоднопламенного процесса формальдегидом (48). «Ацетальдегидный» механизм вырожденного разветвления и периодические холодные пламена (51). Голубое пламя (56)	
§ 6. Высокотемпературное воспламенение углеводородов	60
Две стадии предпламенного процесса (60). Эффективная энергия активации высокотемпературного воспламенения (64). О причинах возрастания величины $E_{эф}$ при повышении температуры (70). Влияние состава смеси и давления на воспламенение (72)	
§ 7. Низкотемпературное воспламенение углеводородов	74
Три стадии низкотемпературного процесса (74). Роль холодного пламени в низкотемпературном воспламенении (78). Кинетические характеристики низкотемпературного воспламенения (81). О связи между химическим строением горючего и величиной $E_{эф}$ холоднопламенной	

стадии (88). О границах областей холодного пламени и многостадийного воспламенения (89). Воспламенение бензола (96)

§ 8. Действие добавок на воспламенение углеводородов 99

О влиянии свободных радикалов на низкотемпературное воспламенение (99). О действии антидетонаторов (105). Сравнение действия антидетонаторов и металлов на воспламенение (109)

Глава 3. Воспламенение углеводородов при высоких давлениях. 120

§ 9. Низкотемпературное воспламенение от сжатия. 120

Особенности воспламенения от сжатия (120). Три стадии низкотемпературного воспламенения от сжатия (128). Границы низкотемпературного воспламенения (132). Химическая природа и интенсивность холодного пламени при воспламенении от сжатия (135). Влияние тетраэтилсвинца на воспламенение от сжатия (141). Влияние состава смеси на многостадийное воспламенение углеводородов (143).

§ 10. Высокотемпературное воспламенение углеводородов от сжатия 146

Воспламенение от горючей поверхности (146). Воспламенение бензола и метана (152)

Часть II

ПЛАМЯ

Глава 4. Ламинарные пламена 157

§ 11. Структура и распространение ламинарных пламен 157

Ламинарная скорость горения (157). Стационарное пламя, скорость горения (166). Структура стационарного пламени (169)

§ 12. Тепловые теории распространения пламени. 176

Тепловая теория пламени и температура воспламенения (175). Основы современной теории распространения пламени (178). Зависимость скорости горения от теплопроводности смеси (184)

§ 13. Кинетическая характеристика реакций в пламенах. 185

Температура начала реакции (185). Энергия активации углеводородных пламен (188). Пламена с реакцией, идущей по механизму прямых цепей или молекулярному (196). Кинетические различия пламени и самовоспламенения (203). Торможение и ускорение реакций в пламенах (206)

§ 14. Диффузионные теории распространения пламени. 209

Диффузионная теория распространения холодного пламени (209). Теория Темфорда и Пиза (210). Теория Ван-Тиггелена (215). Работа Гейдона и Вольфхарда (216). Работы Бартоломэ и Мансона (216)

§ 15. Пределы зажигания и распространения пламени. 217

Тепловые теории искрового зажигания (218). О цепной теории зажигания (222). Пределы распространения в трубах (223). Теория пределов распространения (229). О концентрационных пределах в условиях горелки (232).

§ 16. О равновесии в пламенах 234

Концентрация атомов и радикалов в зоне реакции пламени (234). Свечение и температура пламени (236). Вторичное свечение пламенных газов (238). Ионизация в зоне реакции пламени (244)

Глава 5. Турбулентное горение 256

§ 17. Турбулентная скорость горения 256

Скорость горения в стабилизированных турбулентных пламенах (256). Скорость горения в свободном турбулентном пламени (261)

§ 18. Турбулентное горение в цилиндре двигателя 264

Источник возникновения турбулентности и ее характеристики (264). Сгорание в цилиндре двигателя (268)

§ 19. Теории турбулентного горения 274

Развитие ламинарной модели турбулентного пламени (274). Ламинарная модель и опыт (280). Турбулентность, создаваемая пламенем (285). Турбулентное горение в замкнутом объеме (290)

Часть III

ДЕТОНАЦИЯ В ГАЗАХ

Глава 6. Теория ударной и детонационной волны. 299

§ 20. Ударная и детонационная волна 299

Ударная волна (300). Стационарная детонационная волна. Классическая теория (304). Новая теория стационарной детонационной волны (308)

§ 21. Экспериментальные наблюдения свойств ударной и детонационной волны 315

Ударная волна (315). Детонационная волна (317). Влияние давления на скорость детонационной волны (323). Опытные данные по давлению и плотности в детонационной волне (326)

§ 22. Пределы детонации и структура детонационной волны 331

Пределы детонации (332). Влияние физико-химических условий на пределы детонации (336). Кинетические характеристики воспламенения в детонационной волне (340). Характеристика воспламеняющей ударной волны (342). Распространение пламени у пределов детонации и детонационный спин (346). О природе детонационного спина (352)

§ 23. Возникновение детонационной волны в газах 356

Плоская детонационная волна. Предетонационный период (356). Влияние физико-химических и механических факторов на развитие предетонационного горения (366). Гипотеза Щелкина (374). Сферическая детонация в кислородных смесях (375)

Глава 7. Детонация и самовоспламенение в двигателях 384

§ 24. Детонация и самовоспламенение в двигателях с искровым зажиганием. 384

«Стук» в двигателях с искровым зажиганием и детонационная волна (384). Кинетические характеристики детонационного самовоспламенения последней части заряда (395). Детонация топлива с высокотемпературным самовоспламенением (405). «Стук» без самовоспламенения перед фронтом пламени (407). Детонация водорода и окиси углерода в двигателе (411)

§ 25. Самовоспламенение и сгорание в условиях дизельного цикла 412

О кинетической природе самовоспламенения в дизеле (412). О дозировке топлива при воспламенении в дизеле (419). О «стуке» и дымлении в дизеле (420)

Абрам Соломонович Соколик
Самовоспламенение, пламя и детонация в газах

Утверждено к печати Институтом химической физики
Академии наук СССР

Редактор издательства В. М. Чердынченко
Переплет художника А. Г. Сорензон
Технический редактор П. С. Нашина

РИСО № 35-25 В. Сдано в набор 18/II 1960 г.
Подписано и печати 26/VI 1960 г. Формат 70x108/16. Печ. л. 26,75.
Усл. печ. л. 36,65. Уч.-изд. л. 35,1. Тираж 3000 экз. Т-08344.
Изд. № 4078. Тип. нак. № 193
Цена 66 руб. 50 коп. с 1/II 1961 г. 2 руб. 65 коп.

Издательство Академии наук СССР
Москва В-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография Академии наук СССР
Москва, Г-99, Шубинский пер., 19

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Страница	Напечатано	Должно быть
11	ф-ла (1.16)	RT_0/E	RT_0^2/E
21	21 св.	$+ H_2 \xrightarrow{1/2} \dot{O}H + \dot{H}$ $\xrightarrow{1/2} H_2 \xrightarrow{1/2} H_2O + \dot{H}$	$+ H_2 \xrightarrow{1/2} \dot{O}H + \dot{H}$ $\xrightarrow{1/2} H_2 \xrightarrow{1/2} H_2O + \dot{H}$
59	подпись под рис. 29	стрелкой указано появление голубого пламени	голубое пламя возникает у перегиба кривой I;
59	3 св.	CH_2^+	CH^+
65	13 св.	$w_{cp} \sim \left(\frac{\Delta P}{\Delta t} \right)$	$w_{cp} \sim \frac{d(\Delta P)}{\Delta t}$
82	подпись под рис. 51	1 — н-гептан ($E_{эф} = 20$ ккал); 2 — изоктан ($E_{эф} = 36$ ккал)	1 — изоктан ($E_{эф} = 36$ ккал); 2 — н-гептан ($E_{эф} = 20$ ккал)
88	12 св.	стали	стадии
122	5 св.	сокращение	удлинение
135	табл. 8, 4-й столб.	19 400	29 400
141	30 св.	пламени	пламени (2 на рис. 103)
142	подпись под рис. 104		1 и 2 — гептан + 3 и 9 мл/калон ТЭС; 3 — чистый гептан
162	5 св.	$\frac{dV}{V} = -$	$\frac{dV}{V} =$
164	8 св.	$= u \cdot K$	$= u_0 \cdot K$
185	3 св.	$\frac{\lambda}{4,1} \quad \frac{\lambda/p_0}{13,5} \quad \left(\frac{\lambda/p_0}{3,7} \right)^{1/2}$ 1,7 5,6 2,4	$\frac{\lambda \cdot 10^4}{4,7} \quad \frac{\lambda/p_0}{1} \quad \left(\frac{\lambda/p_0}{0,4} \right)^{1/2}$ A 2,7 0,16 0,4
185	25 св.	отношения	значения
189	6 св.	$\left(\frac{\lambda}{c_p \cdot p \cdot D} \right)^2$	$\left(\frac{\lambda}{c_p \cdot p \cdot D} \right)^2$
192	подпись под рис. 149	активизации	активации
193	табл. 12, 2-й столб.	$CH_4 + 2O_2 + 4,8N_2$	$CH_4 + 2O_2 + 9,8N_2$
245	9 св.	$\exp(-E/RT)$	$\exp(-E/2RT)$
231	4 св.	изменяя	заменив
244	3 св.	$A \frac{k_1}{k_2}$	$A \frac{k_2}{k_1}$
269	ф-ла (18.2)	ΔT	Δt
343	ф-ла (20.35)	$d\theta/dP = -2[k+1]^{3/4} - k]^{1/2}$	$d\theta/dP = -\frac{2}{k} [(k+1)^{3/4} - k]^{1/2} - k\theta^{1/2} = 0,$ 1 —
343	5 св.	21 —	

А. С. Соколик