1940 г. Т. XXIV, вып. 4

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Фи 101

ТЕПЛОВАЯ ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВОВ

Н. Н. Семенов, Ленинград

III. ТЕОРИЯ НОРМАЛЬНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ[1])

§ 1. Экспериментальные данные по распространению пламени

Если поджечь искрой или накаленным телом в какой-либо точке горючую смесь, то процесс сгорания распространяется по всей массе газа. Так происходит и при взрывах метана в угольных шахтах и в бензиновом двигателе внутреннего сгорания. Если наблюдать это явление в стеклянной трубе, заполненной горючей смесью и подожженной искрой с одного конца, то можно легко видеть, как вдоль трубы распространяется узкий фронт пламени, отделяя сгоревший уже газ (позади фронта) от свежего, несгоревшего еще газа (впереди).

В этих случаях пламя двигается по первоначально неподвижному газу. Во многих случаях, наоборот, процесс сгорания осуществляют в потоке горючего газа, движущегося навстречу источнику зажигания. В этом случае получают неподвижное пламя, как это имеет место в форсированных газовых котлах или воздушно-реактивных двигателях и в обыкновенных бунзеновских горелках. В обоих случаях мы имеем дело с одним и тем же явлением движения фронта пламени относительно несгоревшего свежего газа. При горении гомогенной, заранее перемешанной смеси процесс идет весьма интенсивно, поскольку скорость реакции при температуре пламени весьма велика. Значительно менее интенсивно проходит процесс, когда горючий газ не вполне перемешан с воздухом, как это, например, имеет место при горении факела нефти, выбрасываемой из форсунки, или при горении газовой горелки без поддувала. В этих случаях скорость сгорания лимитируется уже не скоростью реакции, но скоростью перемешивания, происходящего путем диффузии молекул горючего и кислорода друг к другу. В дизелях и форсированных топках такого рода процесс перемешивания реагирующих газов стремятся всемерно ускорить путем таких конструктивных оформлений, где была бы обеспечена энергичная турбулизация газа. Несмотря на

[1]) Части I и II см. Успехи физич. наук, **23**, 251, 1940.

различные математические трудности, теория чисто диффузионных пламен принципиально ясна, так как скорость горения при этом определяется простыми диффузионными процессами. Значительно менее ясен основной вопрос о горении перемешанных заранее газовых горючих смесей, о котором мы говорили вначале. В данной статье мы попытаемся разобраться именно в этом основном вопросе, ограничив себя его рассмотрением. Заметим кстати, что в ряде случаев горючий газ является всегда «перемешанным». Это имеет место, когда пламя связано с разложением какого-либо одного данного эндотермического вещества и идет без кислорода или воздуха (разложение Cl_2O, озона, паров взрывчатых веществ и т. п.). Термином горение мы будем обозначать не только распространение пламени при процессах соединения с кислородом, но и при любых других химических процессах, где выделяется необходимое количество энергии и пламя может существовать.

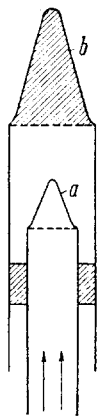

Рис. 1

Температура газов тотчас позади фронта горения может быть легко вычислена из термодинамических данных, если теплопотери в зоне пламени невелики. Эта температура для различного состава смеси колеблется обычно от 1 500 до 3 000° К. При этом часто (вследствие диссоциации) во фронте пламени не происходит полного сгорания и часть вещества может догорать уже за фронтом пламени. Бунзеновская горелка работает обычно на смеси с избытком горючего. Основной процесс сгорания идет во внутреннем конусе, представляющем собой тонкий колпачок пламени. Здесь горючее сгорает до CO, CO_2, H_2 и H_2O, относительная концентрация которых определяется равновесием водяного газа при температуре сгорания. CO и H_2 догорают за счет диффузии кислорода воздуха в широком внешнем конусе горелки. Процесс здесь определяется не скоростью реакции, но диффузией.

Оба процесса в бунзеновской горелке можно разделить, для чего на горелку одевают на пробке стеклянную трубку, как это изображено на рис. 1. При этом конуса разделяются. Внутренний конус (*a*) попрежнему представляет собой как бы тонкий колпачок пламени, одетый на конец горелки. Так как стеклянная трубка заполняется продуктами сгорания с примесью продуктов неполного сгорания и диссоциации горючего, то доступ кислорода воздуха к внутреннему конусу не имеет места и внешний конус пламени здесь не образуется. Однако, при выходе в воздух этих продуктов они могут сгорать благодаря смешению с кислородом, и, таким образом, внешний конус (*b*) располагается у устья стеклянной трубки. При такой установке конуса оказываются разделенными.

Итак, нас будет интересовать процесс сгорания в гомогенной смеси, происходящий в очень тонком слое фронта пламени (после мы увидим, что ширина этого слоя порядка 10^{-2} *см*). В этом тонком слое успевают, однако, протекать процессы реакции; выделяемое тепло в этом слое будет расходоваться на подогрев до высокой температуры свежего холодного газа, находящегося перед фронтом; вслед-

ствие же того, что по одну сторону этого слоя газ состоит из продуктов реакции, а по другую из исходных веществ, в этом же слое будут итти энергичные процессы диффузии. Такова сумма явлений, происходящих во фронте пламени. Нашей задачей является учет всех этих явлений и получение на базе этого учета количественного выражения для скорости сгорания вещества во фронте пламени.

Вследствие того, что слой, в котором происходит горение, очень тонок, внешнее, искусственно создаваемое завихрение, а также движение газа, возникающее в результате процесса горения, будут лишь искривлять поверхность фронта, увеличивать его площадь, но не будут нарушать самую структуру слоя (например, его толщину) и процессов, в нем протекающих (не будут, например, осложнять процессов диффузии и теплопроводности в слое).

Таким образом, всякого рода потоки и вихри в газе лишь увеличивают площадь фронта пламени, но не изменяют свойств любого элемента площади фронта. В частности, на единице поверхности фронта пламени данной смеси будет всегда ежесекундно сгорать одно и то же количество v_m горючего. Общее же количество горючего, сгорающего ежесекундно во всем фронте, будет пропорционально общей площади фронта пламени S и равно $v_m S$. Итак, всякого рода искривления фронта, вследствие газовых потоков или турбулизации, будут увеличивать общее количество сгоревшего вещества пропорционально увеличению S — площади фронта.

Таким образом, в теорию горения естественно входит некая постоянная для каждой данной смеси величина — массовая скорость сгорания v_m, равная количеству граммов смеси, сгорающей ежесекундно на единице площади фронта пламени.

Сжигая ежесекундно определенное количество вещества, фронт пламени перемещается относительно исходного газа, охватывая все новые порции его. Нетрудно установить связь между массовой скоростью сгорания и линейной скоростью перемещения фронта.

Чтобы обеспечить сгорание $v_m dS$ граммов смеси, необходимо, чтобы это количество смеси ежесекундно подводилось к элементу dS фронта горения, путем ли перемещения фронта пламени или путем дутья свежего газа к неподвижному фронту пламени. Для этого линейная скорость перемещения данного элемента фронта пламени относительно несгоревшего газа, по направлению нормали к поверхности фронта в данном месте, должна быть равна $v_0 = \frac{v_m}{\rho_0}$, где ρ_0 — плотность исходного холодного газа. Эту линейную скорость v_0 называют нормальной скоростью распространения пламени. Эта характерная для процессов горения каждой данной смеси константа не зависит от гидродинамических условий, сопутствующих процессу горения.

Если бы в трубе фронт пламени был плоским (круг, перпендикулярный к оси трубы), то скорость перемещения фронта пламени (при поджигании у открытого конца трубы) была бы в точности равна нормальной скорости распространения. На самом деле сгоревшие газы, расширяясь, вытекают из трубы через открытый конец

в атмосферу по законам ламинарного течения (т. е. с разной скоростью, на разных расстояниях от стенки). У самой стенки скорость истечения сгоревших газов равна нулю. Нетрудно убедиться, что при этом сгорающие у краев плоского фронта пламени газы должны течь в этом месте под углом к фронту пламени. Эти потоки вызывают также потоки в свежем, еще не сгоревшем газе в разных частях фронта. Подробный (правда, качественный) анализ гидродинамики течения газов в этом случае приводит [см. Иост[1]] с неизбежностью к тому, что плоский фронт пламени оказывается неустойчивым, что он должен искривляться. Устойчивой формой будет колпачок фронта пламени, обращенный выпуклостью в сторону движения пламени. На рис. 2 приведен ряд разделенных одинаковыми промежутками времени моментальных фотографий фронта пламени в вертикальной трубе ($d = 5$ *см*, смесь 58% CO и 42% воздуха; снимок Барского). При распространении пламени

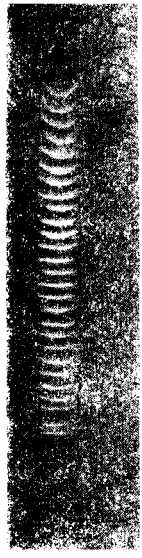

Рис. 2

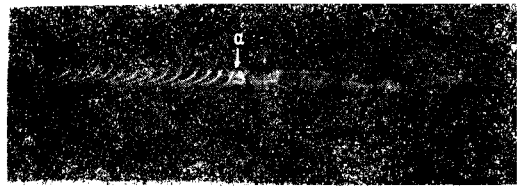

Рис. 3. Моментальные фотографии движущегося по горизонтальной трубе ($d = 5$ *см*) фронта пламени. Горит смесь 55% CO и 45% воздуха. В точке *a* возникают колебания пламени (снимок Барского)

в горизонтальной трубе (если она не очень узкая) на фронт пламени воздействует также конвекция в поле тяжести, что делает фронт несимметричным относительно оси трубы (рис. 3). Пока нет изменений в гидродинамических условиях, форма фронта пламени сохраняется, значит, сохраняется и количество $v_m S$ сгорающего ежесекундно газа, а следовательно, и скорость перемещения фронта пламени в целом. Эта скорость $v_{набл}$, очевидно, будет равна $\frac{v_m S}{\pi r^2}\frac{1}{\rho_0}$[1]), где r — радиус трубы, а S — попрежнему общая площадь фронта пламени. Отсюда $v_{набл} = v_0 \frac{S}{\pi r^2}$, т. е. наблюдаемая скорость распространения в некоторой трубе будет во столько раз больше нормальной, во сколько площадь фронта больше сечения трубы.

---

[1]) При подобном перемещении фронта пламени со скоростью $v_{набл}$ во фронт пламени попадает за 1 сек. $v_{набл}\rho_0\pi r^2$ граммов вещества. С другой стороны, во фронте площади S сгорит ежесекундно $v_m S$ граммов. Отсюда

$$v_{набл}\rho_0\pi r^2 = v_m S = v_0\rho_0 S.$$

Действительно, опыт показывает, что на протяжении 0,5—1 *м* (в зависимости от общей длины трубы) скорость распространения пламени по трубе остается постоянной. Это видно как из рис. 2 и 3, так и из рис. 4, где приведена фотография распространения пла-

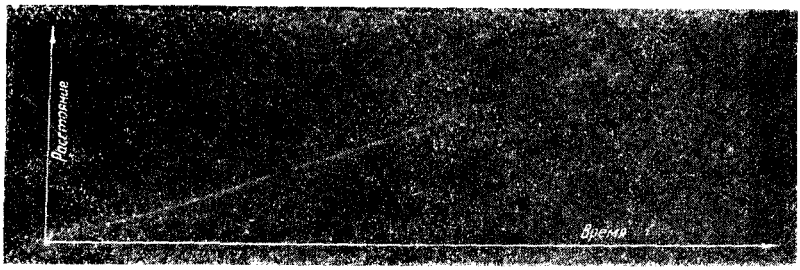

Рис. 4. Пример равномерного распространения пламени, снятого на вращающейся пленке (снимок Соколика)

мени, сделанная на вращающейся пленке. (Если w есть линейная скорость движения пленки, то $\operatorname{tg}\varphi = \frac{v_{набл}}{w}$. Постоянство угла φ, т. е. прямолинейный след пламени, доказывает постоянство скорости распространения.) Оба эти фотографических метода дают возможность получить значения наблюдаемой скорости распространения.

Таблица 1

Скорость распространения пламени в 10%-ных смесях метана с воздухом в трубках различных диаметров и вычисление из этих данных нормальной скорости распространения

Диаметр трубы в *см*	Распространение пламени относительно поля тяжести	Наблюдаемая скорость распространения в *см/сек*	Площадь фронта в *см*²	Нормальная скорость в *см/сек*
10	Горизонтально	111	300	29
10	»	71	189	29
5	»	92	66	27
5	»	61,5	48,5	25
2,5	»	71,5	12,6	28
2,5	»	63	11,0	28
2,5	»	59	10,4	28
2,5	Вертикально вверх	58	48	28
2,5	То же	92,5	66,5	27
2,5	Вертикально вниз	61	46	26
2,5	То же	58	63,5	26

Первый из методов имеет то преимущество, что он позволяет, кроме того, из фотографии найти площадь S фронта пламени и по вышеприведенным формулам вычислить нормальную скорость распространения v_0. Результаты такого вычисления приведены в табл. 1.

Мы видим, что для трубок различного диаметра, при разной форме фронта и разных наблюдаемых скоростях распространения пламени вычисление дает действительно постоянную (в пределах ошибок наблюдения) нормальную скорость распространения [1]).

Мы уже указывали, что равномерное распространение пламени в трубке наблюдается лишь в начале процесса на первом метре пути пламени. После этого распространение пламени по невыясненным пока причинам приобретает неравномерный характер. Пламя то начинает продвигаться вперед с очень большой скоростью, то его скорость уменьшается и даже приобретает обратное направление, — пламя начинает как бы колебаться. Это отчетливо видно, например, на рис. 23 статьи Соколика (Успехи физич. наук, **23**, 236, 1940). Это видно также и на рис. 3, где правильный фронт пламени, пройдя 50 *см* вдоль трубы, вдруг исчезает и возникает размазанная картина, являющаяся следствием энергичных колебаний пламени. Иногда эти колебания пламени достигают весьма большой амплитуды, как это, например, видно из рис. 5 [данные Соколика [2])]. Во многих случаях имеют место иного рода нарушения равномерного распространения пламени в трубе, как это изображено, например, на рис. 6, где дан пример ускорения распространения пламени и возникновения детонационной волны (заснято на движущейся пленке, горит стехиометрическая смесь метана; снимок Соколика).

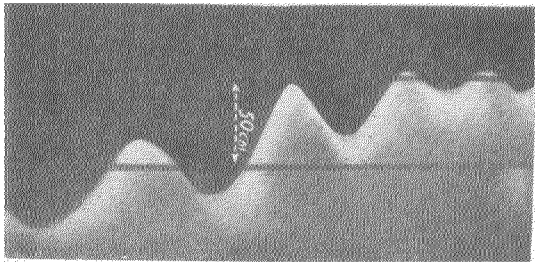

Рис. 5

Как видно, пламя сперва медленно распространяется с постоянной скоростью, затем скорость начинает плавно нарастать и, наконец, на расстоянии S от места поджигания возникает новый режим распространения пламени, называемый детонацией.

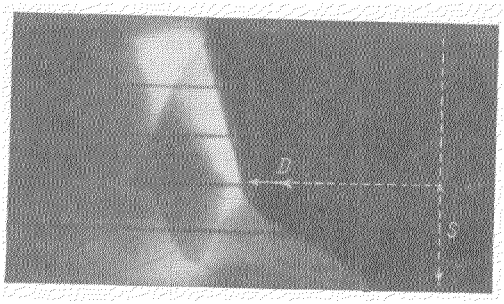

Рис. 6

Детонационное сгорание (подобно нормальному) протекает с постоянной скоростью. Однако, скорость детонации в сотни и тысячи раз превышает скорость нормального сгорания. Детонация возникает не во всякой смеси, но лишь в смесях с достаточно большим тепловым эффектом. Если нормальное распространение связано с распространением пламени через теплопроводность путем нагревания фронтом пламени соседних холодных

---

[1]) В широких горизонтальных трубах конвекция в поле тяжести разрушает правильную форму фронта пламени, создавая в нем всякого рода узлы и разрывы, что делает невозможным измерение нормальной скорости распространения. Нижняя фотография рис. 12 статьи Соколика (Успехи физич. наук, **23**, 226, 1940) является примером такого рода случая распространения пламени.

[2]) Снято на вращающейся пленке.

слоев свежего газа до высокой температуры, обеспечивающей большую скорость реакции, то при детонационном режиме распространение пламени происходит с помощью гидродинамической ударной волны. Во фронте этой волны происходит быстрое сжатие исходного газа до очень большого давления. В результате адиабатического сжатия температура газа резко повышается и смесь быстро реагирует. В данной статье мы не будем касаться этих интересных и важных с теоретической и практической точки зрения явлений. Нам только следует немного задержаться на вопросах колебательного режима распространения, которые часто возникают, нарушая режим равномерного нормального распространения. Нередко бывают случаи, когда амплитуда этих колебаний невелика. В таких случаях, несмотря на наличие колебаний, средняя во времени скорость распространения пламени сохраняет то же значение, что и скорость равномерного распространения, осуществляющаяся в начале процесса. По мнению Иоста, этот факт можно считать доказательством того, что при малых колебаниях фронт пламени остается устойчивым и сохраняет свою форму. Относительно несгоревшего газа пламя распространяется с той же постоянной скоростью. Причиной же видимой неравномерности движения пламени относительно наблюдателя являются колебания столба газа в трубе в целом. Эти колебания возникают вследствие каких-то невыясненных гидродинамических причин, связанных с движением газов при распространении пламени. Небольшие колебания пламени заметны на рис. 2 (последовательные изображения фронта то немного сгущаются, то разрежаются).

В тех случаях, когда амплитуда колебания газа становится большой, это колебательное движение газа, меняя распределение скоростей потоков по сечению трубки, приводит в свою очередь к искажению фронта пламени, увеличивая его площадь и тем увеличивая среднюю скорость сгорания.

Ускорение пламени, предшествующее детонации, как показал Щелкин, также является результатом прогрессивного увеличения площади фронта пламени и не связано с увеличением нормальной скорости распространения. Он показал, что это ускорение наблюдается лишь в том случае, когда потоки газа, возникающие в результате горения, имеют скорость, превосходящую критическую скорость Рейнольдса, т. е. когда может возникать турбулизация газа, приводящая к увеличению площади фронта горения и, следовательно, к увеличению наблюдаемой скорости распространения. Если нормальная скорость распространения столь мала, что критическая скорость потока газа не достигается, не возникает и детонации. Если нормальная скорость достаточно велика и завихрения могут появиться, они все же возникают в гладкой трубе не сразу и нарастают постепенно. Поэтому мы и наблюдаем вначале постоянную скорость нормального распространения и только после прохождения пламенем более или менее длинного участка трубы возникает ускорение пламени и детонация. Щелкин непосредственно доказал правильность своих соображений, наблюдая распространение пламени в трубе с шероховатыми стенками (для чего он вставлял внутрь стеклянной трубы проволочную спираль). При этом завихрения должны были бы возникать значительно раньше. И действительно, в таких трубах детонация возникала в непосредственной близости к источнику поджигания на расстоянии нескольких сантиметров пути пламени, т. е. расстояние от места поджигания до возникновения детонации сокращалось более чем в 10 раз по сравнению с гладкими трубами.

Таким образом, мы видим, что всякого рода нарушения в наблюдаемой скорости распространения пламени связаны либо с колебаниями газового столба, либо с увеличением площади фронта горения вследствие гидродинамических причин (при ламинарных потоках — путем изменения формы поверхности пламени, при турбулентных — путем покрытия поверхности фронта как бы мелкой рябью). Нормальная же скорость распространения сохраняется постоянной при всех этих режимах и только детонация является принципиально новым видом распространения пламени.

Однако, существуют и более прямые и непосредственные методы определения нормальной скорости распространения пламени, где

гидродинамическая обстановка движения газа значительно проще, чем при распространении пламени по трубе. При распространении пламени в сферическом сосуде и поджигании в центре вся обстановка столь симметрична, что возможны лишь радиальные потоки и нет оснований для искажения сферического фронта пламени.

Радиальный поток возникает вследствие того, что сгоревший во фронте пламени газ (заключенный, таким образом, внутри сферы пламени) имеет температуру горения, во много раз превышающую температуру исходного газа, и, следовательно, занимает бо́льший объем. Это создает радиальный поток несгоревшего газа перед фронтом пламени, скорость которого, складываясь с нормальной скоростью распространения (относительно несгоревшего газа), приводит к наблюдаемой скорости $v_{набл}$, значительно превышающей v_0. В случае, когда в качестве сферического сосуда берется мыльный пузырь, расширяющийся с расширением газа, мы можем вести процесс сгорания при постоянном давлении и тем значительно облегчаем расчет, связывающий наблюдаемую скорость $v_{набл}$ с нормальной скоростью v_0.

Действительно, принимая условно какой-либо элемент фронта, площадью равный единице, за неподвижный, мы знаем, что к нему ежесекундно подводится $v_m = v_0\rho_0$ граммов исходного газа и, следовательно, столько же сгоревшего газа от него уходит. Если плотность сгоревшего газа при температуре горения есть ρ, то скорость сгоревшего газа v, будучи умноженной на ρ, должна быть согласно закону сохранения вещества равной $v_m = v_0\rho_0$. Отсюда $v_0\rho_0 = v\rho$, или $v = \frac{v_0\rho_0}{\rho}$, или $v_0 = \frac{v\rho}{\rho_0}$. Но скорость v, с которой движется сгоревший газ относительно фронта пламени, равна скорости фронта пламени относительно сгоревшего газа, а так как сгоревший газ в условиях опыта неподвижен относительно наблюдателя, то $v = v_{набл}$ есть наблюдаемая скорость распространения пламени. Она может быть измерена указанными выше двумя фотографическими методами: 1) путем ряда последовательных моментальных снимков или 2) путем съемки движения пламени (расширение сферы пламени) на вращающейся пленке (см. рис. 16 в упоминавшейся ранее статье Соколика, на котором схематически изображен пунктиром мыльный пузырь в начале и в конце процесса). Итак, зная $v_{набл}$, находим нормальную скорость

$$v_0 = \frac{v_{набл}\,\rho}{\rho_0} = v_{набл}\frac{T_0}{T_1} = v_{набл}\frac{r_0^3}{r_1^3},$$

где T_0 — начальная температура исходных газов и T_1 — температура горения, т. е. температура сгоревших газов. Так как, согласно закону Гей-Люссака, объем $v = \frac{4}{3}\pi r^3$ (при постоянном давлении) прямо пропорционален абсолютной температуре T, то отношение $\frac{T_0}{T_1}$ будет равно отношению $\frac{r_0^3}{r_1^3}$, где r_0 — начальный радиус пузыря, а r_1 — радиус пузыря, когда весь горючий газ в нем сгорел (его легко можно найти из фотографий).

Таким образом, мы получаем изящный и наиболее ясный с теоретической точки зрения метод измерения нормальной скорости распространения. Если оперировать с закрытыми трубами или твердыми закрытыми сферическими сосудами, то вследствие расширения газов при горении давление по мере распространения пламени будет расти. Поскольку скорость распространения может зависеть от давления и поскольку учет гидродинамики здесь осложнен, метод измерения нормальной скорости в этих условиях более труден. Однако, используя длинные трубы или большие шаровые сосуды и ограничиваясь измерением начальной фазы распространения пламени (когда подъем давления невелик), мы можем с успехом применять к анализу результатов все те же соображения и формулы, которые были нами получены выше для открытых с одного конца труб и мыльного пузыря.

Все же наиболее простым методом измерения нормальной скорости является метод бунзеновской горелки, т. е. метод стационарного пламени. Его недостатком является лишь большой расход горючего газа. Если бы в трубе фронт пламени был плоским и распространялся, следовательно, с нормальной скоростью v_0, то мы могли бы путем дутья газа со скоростью v_0 навстречу пламени остановить пламя и получить, таким образом, неподвижный фронт пламени в струе газа. Впрочем, такое положение было бы малоустойчивым, так как при малых колебаниях в скорости струи пламя или проскакивало бы вперед, или уносилось назад, в зависимости от того, уменьшилась ли или увеличилась по сравнению с v_0 скорость струи. Если в такой же струе мы поставим на оси трубы точечный источник постоянного зажигания в виде накаленной точки или искры, то скорость струи можно увеличивать значительно выше v_0, сохраняя устойчивость пламени. При этом фронт пламени будет представлять конус, вытянутый по направлению потока, с вершиной в точке зажигания и основанием на стенках трубки. Чем больше скорость v струи, тем более вытянут конус. Угол конуса — угол между осью (или, что то же, скоростью струи) и образующей конуса — таков, что $v_0 = v \sin\varphi$. Нетрудно сообразить, что при этом количество газа, подаваемого струей на единицу поверхности конуса горения, будет равно $\rho_0 v \sin\varphi = \rho_0 v_0$, а эта величина должна быть равна, как мы знаем, массовой скорости горения $v_m = v_0\rho_0$. Отсюда ясно, что скорость струи может значительно превышать v_0 без срыва пламени. Если источником зажигания является не точка на оси, но накаленная проволочная окружность, расположенная у стенки трубы, то нетрудно понять, что форма фронта должна быть опять конусообразной с основанием на поджигающей окружности; оба случая изображены на рис. 7.

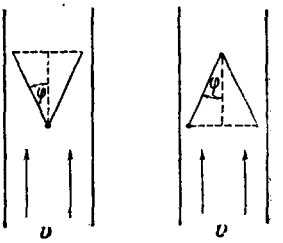

Рис. 7

Подобные опыты гораздо лучше и проще осуществлять в бунзеновской горелке. У обрезанного края трубки горелки образуются

застои газа, в которых скорость потока невелика, и поэтому, когда горелка зажжена, эти края играют роль постоянного источника зажигания. Струя газа, выходящая из горелки (горелка обычно работает на режиме ламинарного течения), идет еще довольно далеко в виде цилиндрического столба с той же скоростью v, что и внутри трубки горелки. Таким образом, создаются условия для образования неподвижного конического фронта пламени. Зная расход горючего газа и площадь сечения горелки, мы определяем скорость дутья v, а по углу конуса φ находим нормальную скорость распространения $v_0 = v \sin \varphi$.

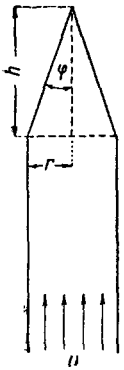

Рис. 8

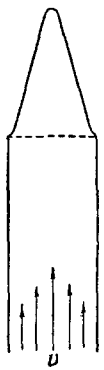

Рис. 9

Проще измерить не угол φ, но высоту внутреннего конуса h.

Тогда угол φ определим уравнением $\operatorname{tg} \varphi = \frac{r}{h}$ (рис. 8).

Простая форма конуса получается в случае, когда скорость течения газа одинакова по всему сечению трубы. На самом деле при ламинарном течении газа по трубе скорость распределена по параболоиду, будучи максимальной в середине и падающей к поверхности трубы. Нетрудно понять, что при этом стационарный фронт пламени будет несколько отличаться от простого конуса и примет вид колпачка, изображенного на рис. 9. Именно такую форму и имеет внутренний конус бунзеновской горелки. По этой причине измерение нормальной скорости из высоты конуса по предыдущим формулам связано с некоторой ошибкой. Более точным поэтому является метод фотографирования конуса и определения из фотографии поверхности конуса S. Зная поверхность горения и объем ежесекундно подаваемого в горелку газа V, мы легко находим нормальную скорость v_0 по формуле $v_0 = \frac{V}{S}$.

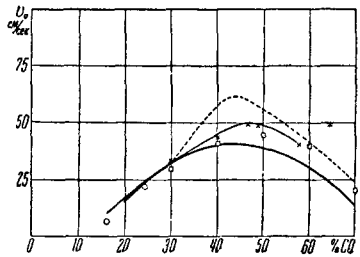

Рис. 10. Нормальная скорость распространения в воздушных смесях окиси углерода

Сплошная кривая — эксперименты Пассауэра, × — эксперименты Хитрина, ○ — эксперименты Барского, □ — эксперименты Яна.
Пунктирная кривая вычислена по формулам новой теории распространения пламени при кинетическом законе (37)

При работе с определением скорости распространения по методу конуса горелки часто удобнее пользоваться установкой с разделенными конусами.

Наибольшее количество измерений нормальных скоростей относится к воздушным и кислородным смесям окиси углерода, водорода, метана или технических горючих газов типа светильного. Менее подробно изучены пламена высших углеводородов, сероуглерода и т. п.

Таким образом, экспериментальный материал почти исключительно относится к реакциям окисления свободным кислородом, которые, впрочем, наиболее интересны для практики. Процессы в других двухкомпонентных системах (например, горение в хлоре водорода и органических веществ), а также в однокомпонентных системах, т. е. случаи распространения пламени при экзотермическом разложении газообразного вещества, почти совсем не изучены (кроме случая распространения пламени в озоне).

Для двухкомпонентных систем наибольший интерес представляет зависимость нормальной скорости распространения от процента горючего газа (CO, H_2, CH_4) в смеси при разных соотношениях кислорода и инертного газа. На рис. 10, 11, 12, 13 приведены соответствующие кривые для смесей CO, H_2 и CH_4. Скорость распространения достигает максимума для CO и H_2 не при стехиометрическом соотношении компонент, но при заметном избытке горючего. Разбавление смеси инертным газом снижает скорость распространения пламени (см. рис. 11 и 12), что и понятно, поскольку при этом снижается максимальная температура горения. Чем больше теплоемкость инертного газа, тем

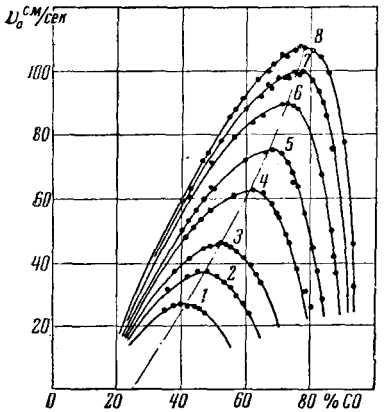

Рис. 11. Нормальная скорость распространения пламени в смесях CO с атмосферой $N_2 + O_2$. Состав $N_2 + O_2$ вдоль каждой кривой постоянный (Ян)

1 — 87% N_2+13% O_2; *2* — 83% N_2+17% O_2; *3* — 79% N_2+21% O_2; *4* — 70% N_2+30% O_2; *5* — 60% N_2+40% O_2; *6* — 40% N_2+60% O_2; *7* — 20% N_2+80% O_2; *8* — 1,5% N_2+98,5% O_2

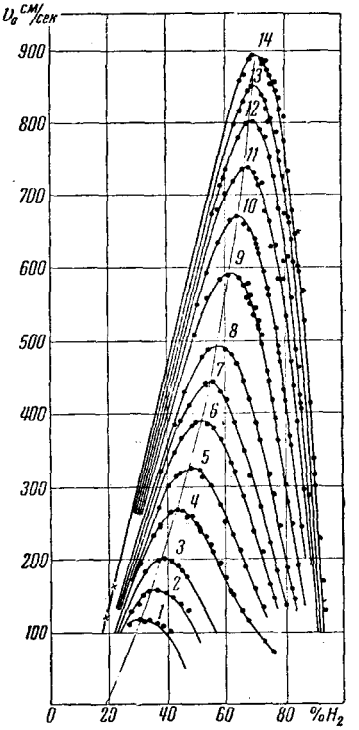

Рис. 12. Нормальная скорость распространения пламени в смесях водорода с атмосферой $N_2 + O_2$. Состав $N_2 + O_2$ вдоль каждой кривой постоянный (Ян)

1 — 87,5% N_2 + 12,5% O_2; *2* — 85% N_2+15% O_2; *3* — 82,5% N_2 + 17,5% O_2; *4* — 79% N_2+21% O_2; *5* — 75% N_2 + 25% O_2; *6* — 70% N_2+30% O_2; *7* — 65% N_2 + 35% O_2; *8* — 60% N_2+40% O_2; *9* — 50% N_2 + 50% O_2; *10* — 40% N_2+60% O_2; *11* — 30% N_2 + 70% O_2; *12* — 20% N_2+80% O_2; *13* — 10% N_2 + 90% O_2; *14* — 1,5% N_2+98,5% O_2

больше он снижает температуру сгорания и тем сильнее уменьшает скорость распространения пламени. Так, если смесь метана с воздухом разбавить сперва углекислотой, а затем аргоном, то в первом случае скорость распространения пламени оказывается примерно втрое меньше, чем во втором.

Предварительный подогрев смеси увеличивает скорость распространения пламени. На рис. 14 приведены соответствующие данные Пассауэра для воздушных смесей окиси углерода, содержащих 2,3% влаги.

Распространение пламени в смесях окиси углерода удивительным образом зависит от содержания влаги. Скорость распространения растет с увеличением процента влаги; это изображено на рис. 15 по данным Фиока и Кинга. Так же, как и влага, действует примесь водорода и других водородосодержащих веществ. Совершенно сухая и лишенная всяких

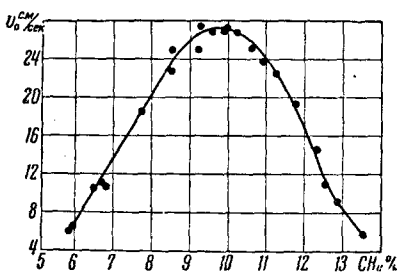

Рис. 13. Нормальная скорость распространения пламени в воздушных смесях метана (Ковард и Хартвелл)

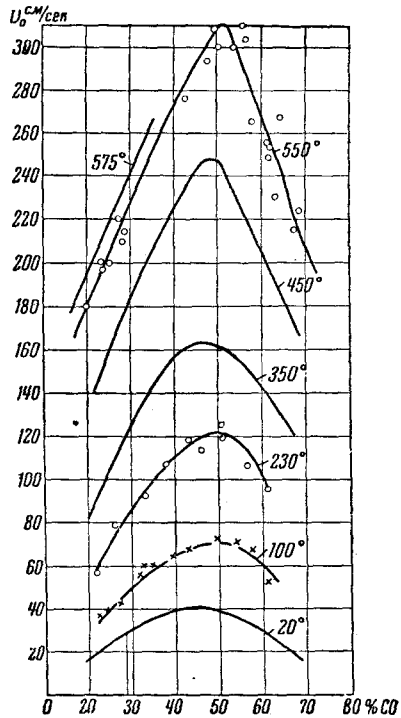

Рис. 14

водородосодержащих веществ воздушная и даже кислородная смесь окиси углерода не способна вообще к распространению пламени, т. е. не горюча. Если к влажной смеси CO примешивать некоторые вещества, склонные к захвату влаги, как, например, CCl_4, то они сильно уменьшают скорость распространения пламени. Впрочем, подобное же действие эти вещества оказывают и на скорость распространения водородных пламен, где примесь влаги, естественно, не оказывает никакого действия.

Вопрос об изменении скорости распространения с давлением экспериментально не ясен, так как здесь имеются резкие противоречия в данных различных авторов. Кроме того, в опытах со смесью CO, где скорость распространения сильно зависит от количества влаги, есте-

ственно получаются различные результаты, в зависимости от того, производятся ли опыты при постоянном парциальном давлении воды или при постоянном проценте влаги. Теоретически интересен последний случай, на практике же обычно пользуются первым. Обрабатывая данные Уббелоде, Зельдович пришел к заключению, что при постоянном проценте влаги нормальная скорость распространения в воздушных смесях CO не зависит от давления смеси. В кислородных смесях скорость распространения несколько растет с давлением, приблизительно по закону $v_0 \approx \sqrt[4]{p}$. В воздушных смесях водорода, бензола и бензина скорость распространения, повидимому, не зависит от давления; в смесях метана скорость падает с давлением приблизительно как $\frac{1}{\sqrt{p}}$. Все, что можно утверждать при таком состоянии эксперимента, это—что скорость нормального распространения пламени при реакциях окисления меняется с давлением по закону $v_0 \approx p^n$, где n лежит между 0 и $-\frac{1}{2}$. Соответственно массовая скорость сгорания $v_m = v_0 \rho$ растет с давлением по закону p^m, где m лежит между 1 и $+\frac{1}{2}$. Только в кислородных смесях, где температура сгорания очень высока, наблюдается очень небольшой рост скорости распространения v_0 с давлением и соответственно рост массовой скорости сгорания v_m с давлением, в степени несколько выше единицы.

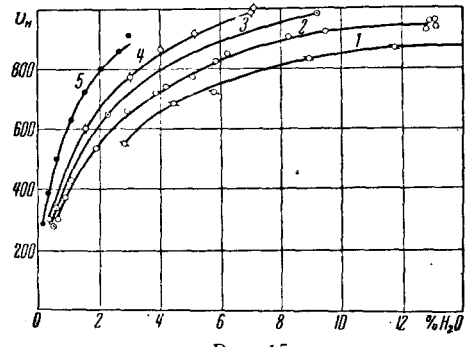

Рис. 15

1 — $p_{CO+O_2} = 100$ *мм*; 2 — $p_{CO+O_2} = 150$ *мм*; 3 — $p_{CO+O_2} = 200$ *мм*; 4 — $p_{CO+O_2} = 300$ *мм*; 5 — $p_{CO+O_2} = 760$ *мм*

§ 2. Анализ старых теоретических взглядов на распространение пламени

Мы видели, что все явления медленного распространения пламени сводятся к свойству фронта пламени сжигать ежесекундно на единицу поверхности определенное количество v_m граммов смеси или, что то же, распространяться относительно несгоревшего газа по направлению нормали к своей поверхности со скоростью нормального распространения v_0 *см/сек*. Видимое движение пламени есть результат наложения на это фундаментальное свойство фронта пламени всякого рода гидродинамических потоков. Таким образом, теория медленного распространения пламени есть теория процессов, происходящих в тонком слое сгорания во фронте пламени. Поскольку кривизна поверхности фронта пламени всегда мала в сравнении с толщиной фронта (т. е. слоя подогрева и реакции), то с достаточной степенью точности мы можем считать, что все величины (напри-

мер, температура) внутри этого слоя являются функциями одной единственной координаты, направление которой перпендикулярно к данному элементу площади фронта (одномерная задача). Кроме того, связав начало координат с фронтом пламени, т. е. изучая процесс в системе координат, движущейся в пространстве с данным элементом фронта пламени, мы можем считать, что распределение внутри слоя горения и подогрева всех интересующих нас величин (например, температур) не меняется во времени. Итак, вопрос сводится к решению одномерной стационарной задачи.

Для дальнейших расчетов введем следующие обозначения:

T_0, T, T_1 соответственно: начальная температура исходного газа, текущая температура в ходе сгорания в разных точках зоны пламени и максимальная температура сгорания без учета теплопотерь. Все температуры выражаются в градусах абсолютной шкалы.

ϑ есть разность $T_1 - T$.

a_0, a—числа молекул в единице объема горючего вещества в исходной холодной смеси и в разных местах зоны горения в случае, когда имеет место реакция разложения (Cl_2O, O_3, взрывчатое вещество).

n, n_0 — общее число молекул в исходной смеси при температуре T и T_0.

λ — коэфициент теплопроводности газа. λ растет с температурой.

λ^* — коэфициент теплопроводности продуктов горения при температуре T_1.

c_p — теплоемкость единицы массы газа при постоянном давлении. c_p растет с температурой. Вначале мы будем принимать c_p не зависящей от температуры и равной среднему значению c_p между T_0 и T_1.

c_p^* — теплоемкость единицы массы продуктов реакции при температуре T_1.

H, H_0, H_1 — теплосодержание единицы массы газа соответственно при температурах T, T_0 и T_1.

ρ_0, ρ — плотность газа при температуре T_0 и T.

ρ^* — плотность продуктов горения при температуре T_1.

v_0 — нормальная скорость распространения пламени в *см/сек*, т. е. скорость движения фронта пламени относительно холодного несгоревшего газа по нормали к поверхности фронта в данном месте (или, что то же, составляющая по нормали к фронту скорости движения исходного холодного газа относительно фронта пламени).

v — скорость газа относительно фронта пламени внутри зоны горения при температуре T.

v_m — массовая скорость сгорания, т. е. количество граммов газовой смеси, сгорающей на 1 *см* фронта пламени.

D, D_0 — коэфициенты диффузии газов при температуре T и T_0.

M_0 — весовая доля горючего вещества в исходной смеси или, что то же, число граммов горючего в 1 *г* смеси. В случае двухкомпонентной системы, например, при реакциях окисления, мы будем подразумевать под M_0 весовую долю топлива, окисляющегося в процессе горения. M_0 всегда $\leqslant 1$.

M — весовая доля горючего или число граммов горючего в 1 *г* смеси в различных местах зоны горения. M всегда $\leqslant 1$. В исходной смеси $M = M_0$.

N — число Авогадро $= 6 \cdot 10^{23}$ молекул.

Q' — теплота реакции одной молекулы горючего, а в случае двухкомпонентной системы, например, окисления CO в CO_2, теплота окисления CO, отнесенная к одной молекуле CO.

Q — теплота сгорания 1 грамм-молекулы горючего (теплота разложения 1 грамм-молекулы Cl_2O, теплота сгорания 1 грамм-моля CO и т. п.).

L — теплота сгорания 1 *г* исходной смеси (если горит одно- или двухкомпонентная система, разбавленная инертным газом, то L относится к 1 *г* веса всей смеси, включая и инертный газ).

w — скорость реакции выражается в количестве прореагировавших за единицу времени в единице объема молекул горючего. Для реакции нулевого, первого и второго порядка $w = Se^{-\frac{E}{RT}}$, $w = kae^{-\frac{E}{RT}}$, $w = ka^2e^{-\frac{E}{RT}}$.

E — энергия активации реакции.

R — газовая постоянная.

μ — молекулярный вес горючего.

Z — фактор столкновений, т. е. число столкновений за единицу времени в единице объема двух молекул, если в единице объема находятся всего эти две молекулы.

l — свободная длина пути.

u — скорость теплового движения молекулы.

σ — эффективный диаметр молекул при столкновениях.

m — масса молекулы горючего.

$\overline{m}$ — средняя масса молекулы смеси.

Следующие простые соотношения между указанными величинами для нас будут нужны в дальнейшем:

$$\left.\begin{aligned}
&M_0\rho_0 = \frac{a_0\mu}{N}; \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{T_0}{T}; \quad L = \frac{M_0Q}{\mu} = \frac{M_0Q'\overset{N}{M}}{\mu} = \frac{M_0Q'}{m} = \\
&\qquad = \frac{a_0Q'}{\rho_0} = H_1 - H_0; \quad Q = NQ'. \\
&\text{При постоянной теплоемкости } L = c_p(T_1 - T_0). \\
&\text{При переменной теплоемкости } H = \int_0^T c_p\,dT; \quad H_0 = \int_0^{T_0} c_p\,dT; \\
&H_1 = \int_0^{T_1} c_p\,dT; \quad c_p = \frac{\partial H}{\partial T}; \quad D = \frac{1}{3}\,lu; \quad \lambda = \frac{1}{3}\,lu\rho c_p; \\
&Z = \sqrt{2}\pi\sigma^2 u; \quad l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 un} = \frac{1}{Zn}. \\
&\frac{am}{\rho} = M; \quad \frac{a_0m}{\rho_0} = M_0; \quad Nm = \mu; \quad nm = \rho.
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(A)}$$

В заключение приведем различные возможные определения концентрации горючего и температуры в зоне горения.

1. a — число молекул горючего в единице объема в различных местах зоны сгорания. Именно этой концентрацией мы и будем в основном пользоваться.

2. $\frac{a}{n} = C$ — относительная молекулярная концентрация, т. е. доля молекул горючего в числе всех молекул в смеси в различных местах зоны горения.

$\frac{a}{n}\,100 = C\,{}^0/_0$ есть процентная относительная молекулярная концентрация горючего в смеси.

3. M есть весовая концентрация горючего в ходе сгорания $\left(\text{если молекулярные веса всех газов, составляющих смесь, и их продуктов горения близки друг к другу, } M = \frac{a}{n} = C\right)$, $B = \frac{M}{M_0}$ — относительная весовая концентрация горючего. Если молекулярные веса всех газов в смеси одинаковы, то

$$\frac{M}{M_0} = \frac{a}{n} : \frac{a_0}{n_0} = \frac{C}{C_0}.$$

4. T — абсолютная температура в различных местах зоны сгорания.

5. $T - T_0$ — повышение температуры против начальной.

6. $\boldsymbol{T} = \frac{T - T_0}{T_1 - T_0}$ — относительное повышение температуры против начальной.

Во фронте пламени внутри слоя подогрева и реакции температура поднимается от начальной температуры T_0 исходного холодного газа до температуры T_1 — максимальной температуры горения, измеряющейся тысячами градусов.

Рассматривая распределение температуры внутри слоя горения и подогрева, нетрудно притти к следующему диференциальному уравнению:

$$\frac{d}{dx}\frac{\lambda}{c_p}\frac{dH}{dx} - v_m\frac{dH}{dx} + wQ' = 0. \tag{1}$$

В случае, если $\frac{\lambda}{c_p}$ можно считать постоянной величиной в интервале температур от T_0 до T_1 (т. е. в интервале порядка 1 500—2 500°) уравнение может быть записано в виде

$$\frac{\lambda}{c_p}\frac{d^2H}{dx^2} - v_m\frac{dH}{dx} + wQ' = 0. \tag{1'}$$

Полагая теплоемкость c_p постоянной в интервале от T_0 до T_1, приходим к уравнению

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \alpha\frac{dT}{dx} + \frac{wQ'}{\lambda} = 0, \tag{2}$$

где

$$a = \frac{v_m c_p}{\lambda}.$$

Приведем вывод уравнений. Когда в газовой фазе выделяется тепло и идет процесс переноса тепла из одних точек пространства в другие, то (даже при отсутствии вынужденного движения и конвекции под действием силы тяжести) неизбежно произойдет процесс перемещения отдельных элементов газа вследствие теплового расширения. Таким образом, даже в этом случае, а тем более в общем случае, к теплопроводности прибавится перенос тепла из-за газовых потоков. Обозначим линейную скорость последних через $\mathbf{V}$ (вектор, различный по величине и направлению в разных точках пространства, занимаемого газом). В таком случае поток тепла в единицу времени через площадь 1 *см*², расположенную перпендикулярно к направлению $\mathbf{V}$, будет $\rho H\mathbf{V}$, где ρH есть теплосодержание единицы объема газа. Кроме того, тепло будет переноситься потоком теплопроводности; величина этого потока будет, как известно,— $\lambda \operatorname{grad} T$. Полный поток тепла будет равен

$$\vec{\Omega} = -\lambda \operatorname{grad} T + \rho H\mathbf{V}.$$

Если реакция идет со скоростью w, то она ежесекундно выделяет в единицу объема wQ' *кал* тепловой энергии. Отсюда изменение теплосодержания единицы объема за единицу времени $\frac{\partial(\rho H)}{\partial t}$ будет равно

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} = -\operatorname{div}\vec{\Omega} + wQ' = \operatorname{div}\lambda \operatorname{grad} T - \operatorname{div}(\rho H\mathbf{V}) + wQ',$$

или, пользуясь уравнением сохранения материи

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t} = \operatorname{div}(\rho\mathbf{V})$$

и математическими соотношениями

$$\frac{\partial(H\rho)}{\partial t} = \rho\frac{\partial H}{\partial t} + H\frac{\partial\rho}{\partial t} \quad \text{и} \quad \operatorname{div}(\rho H\mathbf{V}) = H\operatorname{div}(\rho\mathbf{V}) + \rho\mathbf{V}\operatorname{grad} H,$$

мы можем переписать уравнение распределения тепла в виде

$$\rho\frac{\partial H}{\partial t} = \operatorname{div}\lambda \operatorname{grad} T - \rho\mathbf{V}\operatorname{grad} H + wQ'.$$

Пользуясь соотношением $c_p = \frac{\partial H}{\partial T}$ и $c_p \operatorname{grad} T = \operatorname{grad} H$ [1]),

---

[1]) Строго говоря, это не так, поскольку в случае химической реакции, где состав смеси меняется во времени и пространстве, теплосодержание H меняется не только с температурой, но и с изменением M. Если c_1 и c_2 — теплоемкости единицы массы при постоянном давлении исходных веществ и конечных продуктов, то

$$H - H_0 = \int_{T_0}^{T} [c_1 M + (1-M)c_2]\,dT \quad \text{или} \quad \frac{\partial H}{\partial x} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \frac{\partial T}{\partial x} + \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T \frac{\partial M}{\partial x};$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = c_p = Mc_1 + (1-M)c_2; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T = \int_{T_0}^{T} (c_1 - c_2)\,dT.$$

мы можем написать

$$\operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} T = \operatorname{div} \frac{\lambda}{c_p} \operatorname{grad} H$$

и переписать основное уравнение в виде

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = \operatorname{div} \frac{\lambda}{c_p} \operatorname{grad} H - \rho \mathbf{V} \operatorname{grad} H + wQ',$$

или в случае одномерном, когда все величины зависят лишь от координаты x, а вектор скорости $\mathbf{V}$ составляет с направлением x угол φ $\left(\text{т. е. } \mathbf{V} \operatorname{grad} H = \mathbf{V} \cos \varphi \frac{\partial H}{\partial x}\right)$,

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial H}{\partial x} - \rho \mathbf{V} \cos \varphi \frac{\partial H}{\partial x} + wQ'. \qquad (2')$$

В применении к зоне пламени, где, как мы видели, задача сводится к одномерной и стационарной $\left(\frac{\partial H}{\partial t} = 0\right)$ и где $\rho \mathbf{V} \cos \varphi$ есть не что иное, как весовое количество горючей газовой смеси, подаваемое ежесекундно на единицу площади фронта пламени, т. е. $\rho \mathbf{V} \cos \varphi = v_m$, мы получаем уравнение, приведенное выше.

Из дальнейшего мы увидим, что в условиях пламени

$$-\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_1 - T_0}{M_0} \frac{\partial M}{\partial x},$$

где T_1 — максимальная температура, развиваемая при горении, откуда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T \frac{\partial M}{\partial x} : \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{M_0 \int\limits_{T_0}^{T} (c_1 - c_2)\, dT}{(T_1 - T_0)\, c_p} = \frac{M_0}{T_1 - T_0} \frac{(\bar{c}_2 - \bar{c}_1)(T - T_0)}{c_p},$$

где $\bar{c}_1$ и $\bar{c}_2$ суть средние величины теплоемкостей в интервале температуры от T_0 до T. Химическое превращение, как мы увидим ниже, идет только при высоких температурах, где разность $c_2 - c_1$ всегда мала. Нетрудно убедиться из табличных данных, что даже при температурах в несколько сот градусов разность $c_2 - c_1$ составляет для большинства интересующих нас случаев реакции горения меньше 10% от величины c_p. Величина $\frac{T - T_0}{T_1 - T_0} M_0$ всегда меньше единицы. Поэтому мы можем членом $\frac{\partial H}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial x}$ в выражении для $\frac{\partial H}{\partial x}$ пренебречь и считать, что $\frac{\partial H}{\partial x} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \frac{\partial T}{\partial x} = c_p \frac{\partial T}{\partial x}$ или в общем виде $c_p \operatorname{grad} T = \operatorname{grad} H$, что и требовалось показать. По той же причине можно полагать выделяющееся при химическом превращении тепло Q' или Q постоянной, не зависящей от температуры, при которой идет превращение. Действительно,

$$Q_T = Q_{T_0} + \mu \int\limits_{T_0}^{T} (c_1 - c_2)\, dt \approx Q_{T_0}$$

в случае, когда Q_{T_0} достаточно велико, что всегда имеет место в реакциях горения.

До работ Льюиса и Эльбе[2] и Зельдовича и Франк-Каменецкого все авторы, частью из-за недостаточного понимания процесса, частью ради математического облегчения задачи вводили в теорию некую константу, а именно температуру самовоспламенения данной смеси. Они полагали, что свежий газ при приближении к зоне горения подогревается за счет тепла, отдаваемого этой горячей зоной, до температуры самовоспламенения $T_в$, после чего он воспламеняется, т. е. в смеси начинает итти бурная реакция с постоянной скоростью реакции w, пока не выгорит все вещество и температура не достигнет максимального значения.

Как мы уже видели выше (см. часть I), температура самовоспламенения не есть константа, но сама зависит от условий опыта, в первую очередь от условий отдачи тепла и от периода индукции воспламеняющегося слоя газа. Кроме того, представление о постоянной скорости реакции при повышении температуры от $T_в$ до T_1 также не выдерживает критики. Поэтому введение понятия температуры самовоспламенения в задачу о скорости распространения пламени очень напоминает до-вант-гоффовские взгляды на «точку реакции» в теории самовоспламенения (см. часть I).

Мы попробуем, сохранив предпосылки прежних авторов, изложить здесь эти старые теории в наиболее логическом и строгом виде, не придерживаясь пунктуально тех часто запутанных и не всегда правильных выводов, которыми они пользовались. Мы останавливаемся на этих старых теориях с сомнительными предпосылками не только потому, что ими до сего времени пользовались ученые и техники, но и потому, что разбор их поможет нам при изложении в следующем параграфе новой, более строгой, тепловой теории распространения пламени, основы которой заложены в статье Зельдовича и Франк-Каменецкого[3].

При решении задачи мы будем пользоваться уравнением (2).

Исходя из изложенных выше наивных представлений, мы должны формулировать граничные условия, при которых нужно интегрировать уравнение (2).

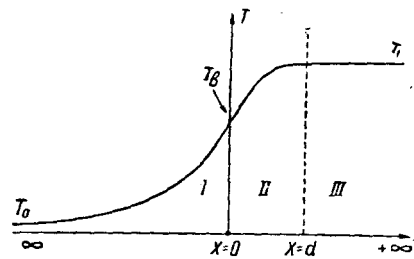

Рис. 16

Будем откладывать по оси ординат температуру газа в слое горения и подогрева, а по оси абсцисс расстояние x от того места в слое, где достигается температура воспламенения $T_в$ (рис. 16). Ось x-ов направим от холодного исходного газа к продуктам реакции. В принятой нами системе координат, движущейся с фронтом пламени, фронт пламени неподвижен, а свежий исходный газ движется по направлению x со скоростью v_0 к фронту пламени.

При $x = -\infty$ холодный газ имеет начальную температуру T_0. Затем в зоне подогрева движущийся в направлении положительных

x-ов газ догревается через теплопроводность до температур $T_в$ (область I). Затем газ начинает реагировать, продолжая нагреваться (область реакции, область II).

Пройдя расстояние d от начала координат, весь исходный газ оказывается прореагировавшим, и его температура достигает максимальной температуры горения T_1, которая при отсутствии теплопотерь сохраняется далее постоянной (область III).

Как мы уже указывали, скорость w реакции при температуре самовоспламенения и выше принималась прежними авторами (в скрытом или явном виде) постоянной.

Довольно безразлично, принимать ли постоянным число w превращающихся в единицу объема за единицу времени молекул независимо от плотности газа, которая меняется по мере нагревания, или же считать постоянным время превращения каждой данной молекулы, т. е. считать постоянным $\frac{w}{\rho} = \text{const}$, иначе говоря, полагать w пропорциональным ρ (которая меняется по мере нагревания).

Второе предположение приводит в окончательном выражении для скорости распространения к величине, меньшей, чем первое, в отношении $1 : \sqrt{\frac{T_0}{T_1}}$, т. е. приблизительно

$$1 : \sqrt{\frac{1}{6}} = \sqrt{6} \cong 2{,}5.$$

Первое предположение эквивалентно реакции нулевого порядка, второе — первого порядка относительно плотности или давления. Как мы увидим ниже, для реакции первого порядка необходим учет диффузии в слое, чего в старых теориях не делалось. Только поэтому в сущности предположение о нулевом порядке реакции в старых теориях лишено внутренних противоречий, и по этой причине мы на нем и остановились.

Рассмотрим движение малого элемента объема $d\omega_0$ исходного холодного газа температуры T_0, содержащего $a_0\, d\omega_0$ молекул горючего, способных к химическому превращению. Этот элемент объема, двигаясь от $x = -\infty$ по направлению положительных x-ов, постепенно нагревается. При этом объем элемента газа будет увеличиваться вследствие теплового расширения, так что при некотором x и отвечающей этому значению температуре T объем элемента газа будет

$$d\omega = \frac{T}{T_0}\, d\omega_0.$$

При $T > T_в$ в элементе объема $d\omega$ идет химическая реакция со скоростью $w\, d\omega$, где w, по предположению, постоянная величина.

В интервале dx между x и $x + dx$ элемент объема пребывает некоторое время dt, очевидно, равное $\frac{dx}{v}$, где v есть скорость движения элемента объема в данном месте. Если холодный газ двигается со скоростью v_0, то при повышении температуры газ будет вследствие расширения двигаться быстрее, а именно со скоростью

$$v = v_0 \frac{T}{T_0}.$$

Итак, $dt = \frac{dx}{v_0}\frac{T_0}{T}$.

Число прореагировавших молекул горючего за время пребывания элемента объема газа в слое dx будет, очевидно, равно

$$w\,d\omega\,dt = w\,d\omega\,\frac{dx}{v_0}\,\frac{T_0}{T_1} = \frac{w}{v_0}\,dx\,d\omega_0,$$

т. е. в каждом элементе dx будет реагировать одинаковое число молекул. Общее же число прореагировавших на расстоянии между $x=0$ и $x=d$ молекул элемента объема будет $\frac{wd}{v_0}\,d\omega_0$. Но по определению все молекулы $a_0\,d\omega_0$ горючего в элементе объема, на расстоянии d, оказываются прореагировавшими. Отсюда

$$\frac{dw}{v_0} = a_0 \quad \text{или} \quad d = \frac{a_0 v_0}{w}. \tag{3}$$

Таким образом, мы получаем нужное нам значение расстояния d.

При интегрировании уравнения (2) мы разбиваем область интегрирования на две части. В первой области, где температура поднимается от $T=T_0$ до $T=T_в$ и x меняется от $-\infty$ до 0, реакция, по предположению, не идет и, следовательно, $w=0$. Во второй области, где T поднимается от $T=T_в$ до $T=T_1$ и x от 0 до $x=d$, скорость реакции w, по предположению, постоянна. В третьей области от $x=d$ до $+\infty$ и $w=0$ температура постоянна и равна T_1, и, таким образом, здесь решение очевидно. Итак, для области I

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \alpha\frac{dT}{dx} = 0, \tag{4}$$

причем

$$\text{при } x=-\infty \;\; T=T_0 \;\; \text{и при } x=0 \;\; T=T_в. \tag{5}$$

В области II

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \alpha\frac{dT}{dx} + \frac{wQ'}{\lambda} = 0, \tag{4'}$$

причем

$$\text{при } x=0 \;\; T=T_в \;\; \text{и при } x=d \;\; T=T_1. \tag{5'}$$

Как видно, этих условий совершенно достаточно для решения задачи. Однако, кроме них есть еще одно условие — условие непрерывности потока тепла $q=-\lambda\frac{dT}{dx}$ в месте стыка двух областей, т. е. условие

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0;\,I} = \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0;\,II}.$$

Это лишнее условие определяет значение параметра v_0 или v_m, т. е. дает ответ на основной вопрос о нормальной скорости распространения пламени. Решая эту задачу, находим уравнение для определения v_m или $v_0 = \frac{v_m}{\rho}$ в таком виде:

$$\frac{T_в - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{1 - e^{-\xi}}{\xi}, \tag{6}$$

где

$$\xi = \alpha d = \frac{v_m c_p d}{\lambda} = \frac{a_0}{w} \frac{v_0^2 \rho_0 c_p}{\lambda} = \frac{v_0^2 \rho_0 c_p \tau}{\lambda} \tag{6'}$$

и величина $\frac{a_0}{w}$ обозначена через τ.

Покажем, как получается решение. Согласно формулам (А) и (3)

$$\frac{wQ'}{\lambda} = \frac{wL\mu}{M_0 N\lambda} = \frac{v_m c_p (T_1 - T_0)}{d\lambda} = \alpha \frac{T_1 - T_0}{d}.$$

Подставим эту величину в уравнение (4) и, интегрируя его при условиях (5), находим:

$$(T - T_0)_I = (T_в - T_0)\, e^{\alpha x} \tag{7}$$

в области I (x от $-\infty$ до 0),

$$(T - T_0)_{II} = \frac{T_1 - T_0}{d} x + (T_в - T_0) \frac{e^{\alpha d} - e^{\alpha x}}{e^{\alpha d} - 1} \tag{7'}$$

в области II (x от 0 до d).

Составляя $\left(\frac{dT}{dx}\right)_I$ и $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{II}$ при $x = 0$ и приравнивая их, получаем:

$$\alpha (T_в - T_0) = \frac{T_1 - T_0}{d} - \frac{\alpha (T_в - T_0)}{e^{\alpha d} - 1},$$

откуда и получаем формулу (6).

Когда $T_в$ близко к T_0, т. е. температура самовоспламенения низка,

$$\frac{T_в - T_0}{T_1 - T_0} \ll 1.$$

Это будет иметь место, когда $e^{-\xi}$ мало, а ξ велико. Тогда

$$\frac{T_в - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{1}{\xi} = \frac{1}{\alpha d} = \frac{\lambda}{v_0^2 \rho_0 c_p \tau},$$

т. е.

$$v_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{c_p \rho_0 \tau} \frac{T_1 - T_0}{T_в - T_0}}. \qquad \tau = \frac{a_0}{w} \tag{8}$$

Когда $T_в$ близко к T_1, т. е. температура самовоспламенения высока, то $\frac{T_в - T_0}{T_1 - T_0}$ близко к единице. Это будет иметь место, когда ξ мало и величину $e^{-\xi}$ в формуле (6) можно разложить в ряд. Ограничиваясь первыми тремя членами разложения, получаем

$$\frac{T_в - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{\xi - \frac{\xi^2}{2}}{\xi} = 1 - \frac{\xi}{2} \cong 1 - \frac{\alpha d}{2}$$

(при этом мы пренебрегаем членом $\frac{\xi^2}{6} \cong \frac{\alpha^2 d^2}{6}$). Итак,

$$\frac{\alpha d}{2} = \frac{T_1 - T_в}{T_1 - T_0},$$

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\lambda}{c_p \rho_0 \tau} \frac{T_1 - T_в}{T_1 - T_0}} = \sqrt{\frac{2\lambda}{\rho_0 L} \frac{w}{a_0} (T_1 - T_в)}. \tag{9}$$

Формула

$$v_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{c_p \rho_0 \tau} \frac{T_1 - T_в}{T_в - T_0}}, \tag{10}$$

к которой приходило большинство прежних авторов, как нетрудно показать, является приближенным выражением общей формулы (6) и, вообще говоря, неточна.

В дальнейшем нас будет особо интересовать случай, когда $T_в$ близко к T_1. Здесь применима формула (9). Оценим область применения этой формулы. Положим $\xi = \alpha d = 0{,}5$. Тогда, отбрасывая член $\frac{\xi^2}{6} = \frac{0{,}25}{6} \cong 0{,}04$, мы делаем в сравнении с $\frac{\xi}{2} = 0{,}25$ ошибку в 16% в определении величины $\frac{T_1 - T_в}{T_в - T_0}$ или 8% в определении скорости v_0.

Таким образом, формула с нужной нам точностью применима вплоть до $\frac{T_1 - T_в}{T_в - T_0} \leqslant 0{,}25$. Если $T_1 - T_0 = 2\,000°$, то формула приложима вплоть до $T_в - T_0 = 1\,500°$ или $T_1 - T_в = 500°$.

В дальнейшем для нас существенное значение имеет другой приближенный метод решения для случая, когда $T_в$ близко к T_1. Этот метод приводит к тому же результату, что и формула (9) и, следовательно, дает ту же степень точности. Однако, он отличается той особенностью, что может столь же точно применяться и к случаям, когда скорость реакции w не постоянна, но меняется, например, с температурой. Этот метод был предложен Зельдовичем и Франк-Каменецким и заключается в том, что при $T_в$, близком к T_1, в уравнении (4′) для области II можно пренебречь вторым членом и написать систему в таком виде:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2T}{dx^2} + \alpha \frac{dT}{dx} = 0 \quad (\text{область } I), && (11)\\ &\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{wQ'}{\lambda} = 0 \quad (\text{область } II). && (11') \end{aligned}\right\}$$

Законность этого пренебрежения будет ясна из рассмотрения полного уравнения (4′), если заменить в нем величину $\frac{wQ'}{\lambda}$ равной ей величиной $\alpha \frac{T_1 - T_0}{d}$. Проинтегрировав уравнение по x от 0 до d, получим:

$$-\left(\frac{dT}{dx}\right)_d + \left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = \left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\int_0^d \alpha \frac{dT}{dx} dx + \frac{\alpha (T_1 - T_0)}{d} \int_0^d dx =$$

$$= -\alpha (T_1 - T_в) + \alpha (T_1 - T_0).$$

Так как $T_1 - T_в \ll T_1 - T_0$, то первый член правой части равенства можно отбросить, а это значит, что мы можем пренебречь

членом $\alpha \frac{dT}{dx}$ в уравнении (4′), т. е. считать член $\alpha \frac{dT}{dx}$ малым в сравнении с $\frac{wQ'}{\lambda}$ и $\frac{d^2T}{dx^2}$ [1]).

Физический смысл пренебрежения заключается в следующем. В зоне I конвективный поток тепла, выражаемый членом $\alpha(T_в - T_0)$, направлен в сторону положительных x-ов, а поток через теплопроводность, выражаемый членом $\frac{dT}{dx}$, направлен в противоположную сторону, причем оба потока компенсируют друг друга и тем осуществляют стационарное состояние. На границе областей поток тепла через теплопроводность, выражающийся членом $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$, делается равным $\alpha(T_в - T_0) \cong \alpha(T_1 - T_0)$, т. е. уносит на нагрев поступающего газа практически все тепло из зоны реакции. Так как догрев в зоне реакции (от температуры $T_в$ до T_1) очень мал, то в области II (хотя именно в ней и выделяется вся температура реакции) практически тепло уходит через теплопроводность и не идет на дополнительный нагрев газа. Поэтому в этой области приближенно удовлетворяется уравнение (11′).

Интегрируя уравнение (11), получаем

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 - \left(\frac{dT}{dx}\right)_{-\infty} = \left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = \alpha(T_в - T_0) \cong \alpha(T_1 - T_0) = \frac{v_0\rho_0 L}{\lambda},$$

так как по условию $T_в$ близко к T_1.

Интегрируя уравнение (11′), получаем

$$-\left(\frac{dT}{dx}\right)_d + \left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = \left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = \sqrt{\frac{2Q'}{\lambda}\int_{T_в}^{T_1} w\,dT}.$$

Сравнивая два полученных выражения для величины $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$, имеем уравнение для определения α или v_0:

$$\frac{v_0\rho_0 L}{\lambda} = \sqrt{\frac{2Q'}{\lambda}\int_{T_в}^{T_1} w\,dT} \quad \text{или} \quad v_0 = \frac{1}{\rho_0 L}\sqrt{2\lambda Q'\int_{T_в}^{T_1} w\,dT}. \quad (12)$$

Представляя то же в несколько ином виде,

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\lambda Q' a_0}{c_p^2\rho_0^2}\,\frac{I}{(T_1 - T_0)^2}},$$

---

[1]) Здесь может показаться странным, почему мы можем считать величину $\alpha \frac{dT}{dx}$ малой в сравнении с $\frac{d^2T}{dx^2}$ в области II, в то время как в области I эти величины явно одного порядка. Это объясняется тем, что на границе областей в точке $x = 0$ вторая производная претерпевает скачок, и при $T_1 - T_в \ll T_1 - T_0$ в области II она много больше второй производной в области I, в то время как первые производные в обеих областях одного порядка.

где

$$I = \frac{1}{a_0} \int_{T_в}^{T_1} w\, dT. \tag{13}$$

Так как

$$a_0 Q' = \frac{a_0 Q}{N} = \rho_0 \frac{Q a_0}{N \rho_0} = \rho_0 \frac{\mu L a_0}{M_0 N \rho_0} = \rho_0 L = \rho_0 c_p (T_1 - T_0),$$

то

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\lambda I}{c_p \rho_0 (T_1 - T_0)}} = \sqrt{\frac{2\lambda I}{\rho_0 L}}. \tag{14}$$

В таком виде формула применима и для w, изменяющегося с x.

Если $w = \text{const}$, то $I = \frac{w}{a_0}(T_1 - T_в) = \frac{T_1 - T_в}{\tau}$, и формула (14) приводится к ранее полученной иным методом формуле (9), показывая, таким образом, что принятый приближенный метод интегрирования имеет ту же точность, что и разложение точного решения (6) в ряд до третьего члена включительно.

§ 3. Новая теория распространения пламени

В старых теориях, как мы видели, были сделаны два предположения: 1) смесь начинает реагировать по достижении температуры $T_в$ и 2) она реагирует с постоянной скоростью w.

Мы знаем, что скорость всех реакций как функция температуры выражается формулой

$$w = Se^{-\frac{E}{RT}},$$

где E есть энергия активации, т. е. величина, характерная для данного горючего. Для веществ, способных к горению, эта величина обычно велика и составляет от 25 до 80 000 *кал*. Поэтому мы должны ожидать весьма быстрого возрастания скорости w реакции с температурой, а, значит, и с координатой x в пламени. Следовательно, предположение о независимости скорости от температуры в интервале температур от $T_в$ до T_1 ничем не оправдано. Так, если $E = 60\,000$ *кал*, $T_1 = 2\,000°$ и $T_в = 1\,500°$, скорость реакции увеличивается в 120 раз при переходе от $T_в$ к T_1. Если $E = 30\,000$ *кал*, то скорость при тех же условиях увеличивается почти в 10 раз. В случае, если $T_1 = 2\,000$, а $T_в = 1\,700°$, скорость увеличивается почти в 15 раз при $E = 60\,000$ и в 3 раза при $E = 25\,000$ *кал*.

При таком резком уменьшении скорости с уменьшением температуры отпадает всякая необходимость вводить температуру самовоспламенения. Действительно, эта величина нужна была лишь для того, чтобы установить границу, ниже которой реакция не идет, а выше которой идет. Но в реальных случаях, когда скорость реакции весьма резко спадает с понижением температуры по закону $w = Se^{-\frac{E}{RT}}$, сам этот закон определяет ту область, где реакция практически не идет. Поэтому мы можем ввести обозначение $T_в = T'$,

но уже не как физическую величину, а как математический прием приближенного вычисления, как такую температуру, ниже которой реакция практически не успевает проходить вовсе. При этом нам придется доказать, что от выбора того или иного значения этой фиктивной величины конечный результат, т. е. вычисленная скорость распространения, практически не будет зависеть. Заслуга Зельдовича заключается прежде всего в этой новой постановке задачи [1]).

В новых предположениях основные уравнения распределения тепла (1) и (2) сохраняются в прежнем виде; только скорость w будет зависеть от температуры по закону $w = Se^{-\frac{E}{RT}}$, и в граничных условиях вместо величины $T_в$ будет входить указанная выше температура T'. В случае, когда энергия активации E достаточно велика, а именно, когда $\frac{E}{RT_1} \gg 1$, температура T', ниже которой скоростью реакции можно пренебречь, будет лежать близко к T_1 $\left(\text{что соответствует случаю, когда } \frac{T_1 - T_в}{T_1 - T_0} \ll 1\right)$.

Называя через ϑ разность между T_1 и какой-либо температурой T внутри зоны реакции (между T_1 и T'), мы можем (поскольку $\vartheta \ll T_1$) величину $e^{-\frac{E}{RT}}$ положить равной $e^{-\frac{E}{RT_1}} e^{-\frac{E\vartheta}{RT_1^2}}$.

Итак,

$$w_1 = Se^{-\frac{E}{RT_1}} e^{-\frac{E\vartheta}{RT_1^2}}, \tag{15}$$

где w_1 есть постоянная величина, равная скорости реакции при максимальной температуре сгорания T_1. Мы видим, что скорость реакции падает в e раз при $\vartheta = \frac{RT_1^2}{E}$, в 7,5 раза при $\vartheta = \frac{RT_1^2}{E} \cdot 2$ и т. д. При $E = 60\,000$ *кал* и $T_1 = 2\,000°$ $\frac{RT_1^2}{E} \cong 125°$. Следовательно, при $\vartheta = 250°$ или $T' = 1\,750°$ скорость реакции w падает почти в 8 раз против ее максимального значения w_1 при $T = T_1 = 2\,000°$. Итак,

---

[1]) При этом у многих вызывает недоумение следующий вопрос. Всем хорошо известно, что скорость реакции большинства горючих достигает уже весьма значительной величины при температурах порядка 1 000°. Между тем при температуре пламени 2 000° мы пренебрегаем скоростью при 1 000° и считаем, что вся реакция идет лишь при температурах, близких к 2 000°. Дело здесь объясняется очень просто. Скорость распространения пламени, как мы видели, пропорциональна корню из скорости реакции. Следовательно, чем больше скорость реакции, тем больше и скорость распространения пламени. Поэтому скорость распространения будет в основном определяться наивысшей возможной скоростью реакции, т. е. скоростью вблизи температур T_1. Чем больше эта скорость, тем меньше время пребывания газа в зоне реакции. Это время столь мало, что в тех участках зоны, где температура значительно ниже T_1, реакция не успевает проходить вовсе, хотя при больших временах в замкнутых сосудах скорость реакции при соответствующей температуре достаточно велика. Таким образом, малость скорости в зоне определяется как малость ее по отношению к скорости реакции вблизи максимальной температуры горения.

если мы ограничиваемся такой степенью точности и пренебрегаем скоростью реакции при $T < 1\,750°$, то мы делаем ошибку, не превышающую 12% в определении v_0^2 и еще меньшую в определении v_0. При таком значении ϑ ($=250°$) мы можем: 1) считать $\frac{\vartheta_1}{T_1} \ll 1$ и пользоваться разложением (15) и 2) в силу малости $T_1 - T'$ по сравнению с $T_1 - T_0$ при решении задачи пользоваться приближенной системой уравнений (11), полагая в них $w = w_1 e^{-\frac{E\vartheta}{RT_1^2}}$.

При этом мы получаем решение в виде формулы (14), где в данном случае

$$I = \int_{T'}^{T} \frac{w_1}{a_0} e^{-\frac{E\vartheta}{RT_1^2}} dT = -\frac{w_1}{a_0} \int_{\vartheta_1}^{0} e^{-\frac{E\vartheta}{RT_1^2}} d\vartheta = \frac{w_1}{a_0} \frac{RT_1^2}{E} \int_0^{\beta_1} e^{-\beta} d\beta,$$

где $\beta_1 = \frac{E\vartheta_1}{RT_1^2}$.

Если мы выберем ϑ_1 равным $\frac{2RT_1^2}{E}$, т. е. будем пренебрегать наличием скорости реакции, когда она делается в 8 раз меньше максимальной (w_1), то $\beta = 2$; если мы будем полагать $\vartheta = \frac{3RT_1^2}{E}$, т. е. будем пренебрегать скоростью w, когда она в 2 раза меньше w_1, то $\beta = 3$; если $\vartheta_1 = \frac{4RT_1^2}{E}$, т. е. $\frac{w'}{w_1} = 50$, то $\beta_1 = 4$.

$$j = \int_0^{\beta_1} e^{-\beta} d\beta = 1 - e^{-\beta_1}.$$

Если $\beta_1 = 2$, $j = 0{,}87$; если $\beta_1 = 3$, $j = 0{,}95$; если $\beta_1 = 4$, $j = 0{,}98$.

Таким образом, мы видим, что выбор ϑ_1, если только $\vartheta_1 \leqslant \frac{2RT_1^2}{E}$, практически не отзывается на величине j, а, значит, и на величине скорости. Мы можем, таким образом, с достаточной для нас степенью точности полагать во всех случаях $j = 1$. Иначе говоря, мы можем всюду $\int_{T'}^{T_1} w\, dT$ в формулах (14) и (12) полагать равным $\int_0^{T_1} w\, dT$. Этот очень существенный вывод позволяет нам пользоваться вспомогательной величиной T', при выводе не придавая этой величине никакого принципиального значения. Из окончательного результата она выпадает. Итак,

$$I = \frac{w_1}{a_0} \frac{RT_1^2}{E} j = \frac{Se^{-\frac{E}{RT_1}}}{a_0} \frac{RT_1^2}{E},$$

откуда, согласно формуле (14),

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\lambda}{c_p\rho_0}\,\frac{Se^{-\frac{E}{RT_1}}}{a_0(T_1-T_0)}\,\frac{RT_1^2}{E}} = \sqrt{\frac{2\lambda}{\rho_0}\,\frac{Se^{-\frac{E}{RT_1}}}{a_0L}\,\frac{RT_1^2}{E}}. \qquad (16)$$

Эта формула совпадает с формулой (9), если в ней под скоростью w разуметь скорость $w_1 = Se^{-\frac{E}{RT_1}}$ при максимальной температуре горения, а под разностью $T_1 - T_в$ разуметь величину $\frac{RT_1^2}{E}$. Таким образом, Зельдовичу удалось изгнать из формулы для скорости распространения сомнительную постоянную $T_в$ и неясную величину τ — время реакции.

Однако, и в таком виде теорию нельзя считать удовлетворительной, поскольку мы полагаем в ней величину S постоянной (реакция нулевого порядка). В действительности для всех гомогенных реакций S зависит так или иначе от концентрации реагирующих веществ. В случае, когда реакция горения представляет собой реакцию одного вещества (распад азометана, распад Cl_2O и т. п.), величина S есть та или иная функция числа молекул горючего в единице объема смеси при данной температуре. В случае мономолекулярной реакции $S = ka$, в случае бимолекулярной реакции $S = ka^2$.

В случае, когда исходная смесь состоит из двух реагирующих сортов молекул, S может быть функцией концентрации обоих сортов молекул. Для бимолекулярной реакции в этом случае $S = kab$. Числа молекул a и b связаны между собой законами стехиометрии и диффузии [1]).

Число молекул горючего a в зоне реакции уменьшается с ходом реакции из-за выгорания продукта. Кроме того, продукты реакции диффундируют из зоны реакции в несгоревший газ и тем самым тоже понижают величину a.

Зависимость a от координаты x в зоне пламени может быть найдена из совместного рассмотрения уравнений диффузии и теплопроводности (как это было сделано Зельдовичем и Франк-Каменецким), приводящего к подобию полей температуры и концентрации. То же подобие было постулировано значительно ранее Льюисом. В наиболее простой и ясной форме это было сделано Зельдовичем и Франк-Каменецким, каковых авторов я и буду придерживаться в изложении этого вопроса. Здесь, однако, возникает весьма трудный вопрос о написании уравнения диффузии в пространстве, где имеет место градиент температуры. Зельдович пишет выражение для диффузионного потока в обычном виде $-D\frac{da}{dx}$, где D—коэфициент диффузии молекул a в продукты реакции. Между тем, если не учитывать специальных явлений термодиффузии, то самоочевидно, что при равенстве парциального давления молекул a никакого диффузион-

---

[1]) Случай двух компонент мы пока исключаем из рассмотрения и разберем его далее в § 3 на примере окисления CO.

ного потока быть не может, в то время как при наличии градиента температуры числа молекул в единице объема будут различны в разных местах[1]); в этом случае следует писать уравнение диффузионного потока, выражая его через парциальное давление.

Когда при реакции число молекул не меняется (мы сначала ограничимся этим случаем), вместо парциальных давлений мы можем пользоваться отношением числа молекул к плотности газа и выражение для диффузионного потока написать в виде $-D\rho \frac{d\frac{a}{\rho}}{dx}$. В таком случае изменение числа молекул горючего по мере движения газа сквозь фронт пламени (по координате x) опишется уравнением

$$\frac{d}{dx}(D\rho)\frac{d\frac{a}{\rho}}{dx^2} - v\rho\frac{d\frac{a}{\rho}}{dx} - w = 0 \qquad (17)$$

[вывод совершенно аналогичен выводу уравнения (1)].

Поскольку $D\rho$ не зависит от плотности газа, а, значит, в первом приближении и от температуры $\left(\text{с той же точностью, что и } \frac{\lambda}{c_p}\right)$, и поскольку $v\rho = v_m$, мы можем записать уравнение диффузии молекул горючего во фронте пламени в таком виде:

$$D\rho\frac{d^2\frac{a}{\rho}}{dx^2} - v_m\frac{d\frac{a}{\rho}}{dx} - w = 0. \qquad (18)$$

---

[1]) Повидимому, это надо понимать так: в поле переменной температуры как и обычно, существует поток $-D\frac{da}{dx}$, но он компенсируется обратным массовым потоком va, который с неизбежностью возникает вследствие стремления системы выравнять свое давление.

Таким образом, если число молекул a^* в равновесном состоянии распределено так же, как и плотность газа, т. е. $\frac{a^*}{\rho} = \frac{a_0}{\rho_0}$ или $a^* = \frac{a_0}{\rho_0}\rho$, то равенство диффузионного и массового потока может быть записано в виде уравнения

$$D\frac{da^*}{dx} - va^* = 0,$$

откуда скорость массового потока

$$v = \frac{D}{a^*}\frac{da^*}{dx} = \frac{D}{\rho}\frac{d\rho}{dx}.$$

Когда число молекул a меняется в пространстве не в соответствии с формулой $\frac{a}{\rho} = \frac{a_0}{\rho_0}$, то мы имеем дело с истинным диффузионным потоком, который складывается из полного потока $D\frac{da}{dx}$ и обратного ему массового потока, выравнивающего давление и равного va, где v попрежнему равно $\frac{D}{\rho}\frac{d\rho}{dx}$. Итак, полный диффузионный поток равен

$$\Omega = -D\frac{da}{dx} + \frac{Da}{\rho}\frac{d\rho}{dx} = -D\rho\frac{d\frac{a}{\rho}}{dx}.$$

Первый член выражает взаимную диффузию молекул горючего и продуктов реакции под действием разности концентрации до и после фронта горения. Второй член выражает приток молекул горючего под действием потока газа и третий — их уничтожение вследствие реакции.

При $x=-\infty$ $\left(\frac{a}{\rho}\right)_{-\infty}=\frac{a_0}{\rho_0}$.

Введем новую переменную $\alpha=\frac{a_0}{\rho_0}-\frac{a}{\rho}$, а в уравнение (2) новую переменную $\theta=\frac{c_p}{Q'}(T-T_0)$. Тогда оба уравнения перепишутся в таком виде:

$$\frac{\lambda}{c_p}\frac{d^2\theta}{dx^2}-v_m\frac{d\theta}{dx}+w=0, \tag{19}$$

$$D\rho\frac{d^2\alpha}{dx^2}-v_m\frac{d\alpha}{dx}+w=0. \tag{19'}$$

Из кинетической теории газов нам известно, что в первом приближении $D\rho=\frac{\lambda}{c_p}$. При этом оба уравнения делаются идентичными.

Как мы уже знаем, граничные условия для уравнения (19) будут

$$(\theta)_{-\infty}=0; \quad (\theta)_{+\infty}=\frac{c_p}{Q'}(T_1-T_0)=\frac{L}{Q'}=\frac{M_0N}{\mu}.$$

Для уравнения (18) мы имеем граничные условия:

$$\left(\frac{a}{\rho}\right)_{-\infty}=\frac{a_0}{\rho_0}, \quad \text{т. е. } (\alpha)_{-\infty}=0 \quad \text{и} \quad (\alpha)_{+\infty}=\frac{a_0}{\rho_0}.$$

Но согласно формулам (А)

$$\frac{a_0\mu}{NM_0\rho_0}=1 \quad \text{или} \quad \frac{a_0}{\rho_0}=\frac{M_0N}{\mu},$$

т. е.

$$(\theta)_{-\infty}=(\alpha)_{-\infty}=0; \quad (\theta)_{+\infty}=(\alpha)_{+\infty}=\frac{a_0}{\rho_0}=\frac{M_0N}{\mu}.$$

Если уравнение и граничные условия для θ и α совпадают, значит, $\alpha=\theta$ во всем интервале. Итак,

$$\frac{a_0}{\rho_0}-\frac{a}{\rho}=\frac{c_pT}{Q'}-\frac{c_pT_0}{Q'}$$

или

$$c_pT+\frac{aQ'}{\rho}=c_pT_0+\frac{a_0Q'}{\rho_0}=c_pT_1. \tag{20}$$

$H=c_pT$ есть запас тепловой энергии единицы массы смеси.

Так как a есть число молекул горючего в единице объема, а Q' — энергия, выделяющая при химической реакции одной молекулы горючего, то aQ' есть запас потенциальной химической энергии единицы объема смеси, а $\frac{aQ'}{\rho}$ есть запас химической энергии единицы

массы смеси. Таким образом, равенство (20) можно формулировать так: сумма тепловой и химической энергии единицы массы смеси остается во время процесса горения постоянной. То, что сумма эта одна и та же до и после процесса горения, кажется очевидным, так как является простым следствием закона сохранения энергии. Однако, поскольку мы имеем здесь дело с явлениями теплопроводности и диффузии, равенство (20), относящееся к разным стадиям процесса сгорания, отнюдь не является следствием закона сохранения энергии. Так, если бы (что на самом деле и имеет место) соотношение $D\rho = \frac{c_p}{\lambda}$ между коэфициентами теплопроводности и диффузии не соблюдалось, было бы легко показать, что и равенство (20) несправедливо. При этом в одних частях слоя сумма энергии была бы больше, чем $c_p T_0 + \frac{a_0 Q'}{\rho_0}$, а в других меньше. Поэтому доказательство равенства (20), данное Зельдовичем и Франк-Каменецким, является существенным дополнением к работе Льюиса, который его впервые постулировал. Мы увидим ниже, как можно обобщить этот закон на случай, когда $D\rho$ не равно $\frac{\lambda}{c_p}$.

Льюис не сделал из соотношения (20) ясных и простых выводов для общего случая распространения пламени. Он рассчитал с помощью этого равенства распространение пламени для частного и очень специального случая горения при разложении озона. К сожалению, при выводе он допустил здесь, повидимому, существенные ошибки. Зельдович сумел из этого равенства, вместе со всеми предыдущими результатами, сделать общие для теории горения выводы, которые мы здесь приведем, разработав и уточнив их далее.

Итак, согласно уравнению (20):

$$a = \rho \left\{ \frac{a_0}{\rho_0} - \frac{c_p (T - T_0)}{Q'} \right\},$$

а так как

$$Q' = \frac{Q}{N} = \frac{L\mu}{M_0 N} = \frac{c_p (T_1 - T_0)\mu}{\delta N} \quad \text{и} \quad \frac{a_0}{\rho_0} = \frac{NM_0}{\mu},$$

то

$$a = \frac{NM_0\rho}{\mu} \frac{T_1 - T}{T_1 - T_0} = a_0 \frac{\rho}{\rho_0} \frac{T_1 - T}{T_1 - T_0} = a_0 \frac{T_0}{T} \frac{\vartheta}{T_1 - T_0}. \tag{21}$$

Вернемся к формуле (20), дающей связь между концентрацией горючего a и температурой в зоне подогрева и зоне реакции, переписав ее в таком виде:

$$c_p (T_1 - T) = \frac{aQ'}{\rho},$$

или

$$\frac{am}{\rho} = M = \frac{c_p (T_1 - T)}{\frac{Q'}{m}} = \frac{c_p (T_1 - T)}{\frac{Q}{\mu}} = \frac{c_p (T_1 - T) M_0}{L} = \frac{T_1 - T}{T_1 - T_0} M_0 =$$

$$= \left(1 - \frac{T - T_0}{T_1 - T_0}\right) M_0 = (1 - T)\, M_0,$$

или

$$B = \frac{M}{M_0} = (1 - T),$$

Т. е. относительная весовая концентрация горючего B в любой точке x зоны горения равна разности между единицей и относительным повышением температуры T в той же точке. Так как при $x = -\infty$ $B = 1$ и $T = 0$, а при $x = +\infty$ $B = 0$ и $T = 1$, то кривые $B - x$ и $T - x$ являются симметричными, как это схематически изображено на рис. 17.

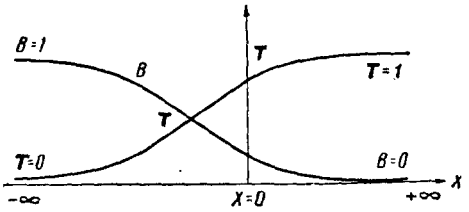

Рис. 17

Получив, таким образом, связь между числом молекул горючего и температурой, мы можем найти скорость распространения пламени, уже не делая неправильного предположения о независимости скорости реакции w от a, что имело место при выводе формулы (9). Это и было впервые проделано Зельдовичем и Франк-Каменецким [1]).

В случае мономолекулярной реакции

$$w = kae^{-\frac{E}{RT}}.$$

Подставляя это выражение в интеграл I формулы (13), пользуясь (21), получим

$$I = \int_{T'}^{T} \frac{kae^{-\frac{E}{RT}}}{a_0} dT = ke^{-\frac{E}{RT_1}} \int_{T'}^{T_1} \frac{T_0}{T} \frac{\vartheta}{T_1 - T_0} e^{-\frac{E\vartheta}{RT_1^2}} dT.$$

Величину $\frac{T_0}{T}$ можно вынести за знак интеграла и положить ее равной $\frac{T_0}{T_1}$, поскольку T' близко к T_1. В таком случае

$$I = \frac{ke^{-\frac{E}{RT_1}}}{T_1 - T_0} \frac{T_0}{T_1} \left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^2 j,$$

где $j = \int_0^{\beta_1} e^{-\beta}\beta \, d\beta = 1 - e^{-\beta_1}(\beta_1 + 1)$.

Выбирая

$$\vartheta_1 = \frac{2RT_1^2}{E}, \quad \frac{3RT_1^2}{E}, \quad \frac{4RT^2}{E},$$

получаем для β_1 значения $\beta_1 = 2$, 3, 4 и для j значения 0,6; 0,8; 0,9. Таким образом, мы не сделаем большой ошибки в выражении для скорости, положив $j = 1$. В таком случае, подставляя значение I

---

[1]) Если не считать, повидимому неверного, расчета Льюиса и Эльбе для частного случая распространения пламени в озоне.

в формулу (14), получаем [1])

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\lambda k}{\rho_0 c_p}\frac{T_0}{T_1}\frac{e^{-\frac{E}{RT_1}}}{(T_1-T_0)^2}\left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^2} =$$

$$= \sqrt{\frac{2\lambda c_p k}{\rho_0 L^2}\frac{T_0}{T_1}\left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_1}}}\ \text{см/сек.} \qquad (22)$$

Соответствующий расчет для бимолекулярной реакции ($w = ka^2 e^{-\frac{E}{RT}}$) дает:

$$v_0 = \sqrt{\frac{4\lambda\,(ka_0)}{\rho_0 c_p}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2\frac{e^{-\frac{E}{RT_1}}}{(T_1-T_0)^3}\left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^3} =$$

$$= \sqrt{\frac{4\lambda\,(ka_0)\,c_p^2}{\rho_0 L^3}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2\left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^3 e^{-\frac{E}{RT_1}}}. \qquad (23)$$

Так как величины, зависящие от давления, при котором ведется опыт, суть только a_0 и ρ_0 (обе прямо пропорциональны p), то для мономолекулярных реакций линейная скорость v_0 обратно пропорциональна $\sqrt{p}$, а для бимолекулярных от давления не зависит.

При выводе этих формул мы предполагали, что главная часть реакции идет в зоне, расположенной вблизи максимальной температуры T_1 [2]), ограничиваясь областью температур $\vartheta = T_1 - T'$. Как мы видели, метод решения приближенно верен лишь пока $\vartheta_1 \leqslant 0{,}25T_1$. Поскольку число молекул a уменьшается по мере повышения температуры согласно формуле (21), то в зоне ϑ_1 (от $T_1 - T'$ до T_1) смесь будет состоять, главным образом, из продуктов реакции и содержать исходные регулирующие вещества в небольшом проценте. В связи с этим необходимо проверить, в какой мере в этих условиях будет соблюдаться предположение о том, что внутри зоны идет наиболее быстрая реакция и насколько можно пренебрегать реакцией при температурах, меньших $T' = T_1 - \vartheta_1$, сохраняя при этом условие $\vartheta_1 \leqslant 0{,}25T_1$.

---

[1]) Эти формулы отличаются от формул Зельдовича лишь тем, что под корнем стоит величина $\frac{T_0}{T_1}$ для моно- и $\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2$ для бимолекулярной реакции. Отсутствие этих множителей у Зельдовича связано с иным написанием им уравнения диффузии.

[2]) Может представиться странным, каким образом обеспечивается сгорание всего исходного газа, подаваемого массовой скоростью v_m, когда горение происходит в смеси, на 90 % разбавленной продуктами горения и содержащей всего 10—15 % от начального числа молекул горючего. Ведь такой обедненный газ попрежнему двигается с массовой скоростью v_m. Спрашивается, где же сгорают остальные 90 % смеси? Здесь нет никакого противоречия, и дело объясняется тем, что остальные 90 % горючего поставляются к зоне границ не движением газа, но потоком диффузии молекул горючего к месту реакции. Таким образом, в зоне горения сгорает все горючее, но в условиях сильного разбавления продуктами реакции

Хуже всего дело будет обстоять для бимолекулярной реакции. Сделаем проверку именно для этого случая. Здесь

$$w = ka^2 e^{-\frac{E}{RT}} \cong A\,\frac{\vartheta^2}{T^2}\,e^{-\frac{E}{RT}} = A\left(\frac{\vartheta}{T_1}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_1}\frac{\vartheta}{T_1}\Big/\left(1-\frac{\vartheta}{T_1}\right)} =$$

$$= F\left(\frac{\vartheta}{T_1}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_1}\frac{\vartheta}{T_1}\Big/\left(1-\frac{\vartheta}{T_1}\right)},$$

где F есть некоторая постоянная, зависящая от T_1, а $\vartheta = T_1 - T$. Если графически изобразить скорость реакции как функцию $\frac{\vartheta}{T_1}$, то вид кривой будет зависеть от величины $\gamma = \frac{RT_1}{E}$. Произведя соответствующий расчет для $\gamma = 0{,}05$; 0,1 и 0,2, мы увидим, что если при $\gamma = 0{,}05$ можно пренебрегать скоростью w при $\frac{\vartheta}{T_1} \geqslant 0{,}25$, а, значит, считать, что практически вся реакция протекает при $\frac{\vartheta}{T_1} < 0{,}25$, то для $\gamma = 0{,}2$ это уже неверно. Следовательно, для бимолекулярной реакции приложимость формулы (23) ограничена значениями $\frac{RT_1}{E} = 0{,}1$ или значениями энергии активации E, бо́льшими 40 000 при максимальной температуре $T_1 \cong 2\,000°$. Для мономолекулярных реакций дело будет обстоять лучше, и формулой (22) можно пользоваться в любых практически интересных случаях.

Более точно, хотя и менее наглядно, это основное для теории приближение может быть проанализировано следующим образом.

Как мы видели, скорость распространения пламени определяется интегралом $\int\limits_{T'}^{T_1} w\,dT = I$. Мы уже указывали, что этот интеграл должен мало зависеть от выбора T'; иначе говоря, он должен мало отличаться от его предельного значения $\int\limits_0^{T_1} w\,dT$. Чтобы это было так, нужно, чтобы $w(T')$ была достаточно мала. При этом мы получим правильный результат лишь в том случае, если определенное таким образом $\vartheta_1 = T_1 - T'$ не будет превышать $0{,}25T_1$.

$$I = \int\limits_{T'}^{T} w\,dT = Ae^{-\frac{E}{RT_1}}\left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^2 \int\limits_0^{\beta_1} e^{-\frac{\beta}{1-\gamma\beta}}\,\beta^2\,d\beta = Fj, \qquad (24)$$

где

$$\beta = \frac{E\vartheta}{RT_1^2} \quad \text{и} \quad \beta_1 = \frac{E\vartheta_1}{RT_1^2} = \frac{1}{\gamma}\frac{\vartheta_1}{T_1}.$$

На рис. 18 изображены графически j как функции β_1 при $\gamma = 0{,}05$; 0,1 и 0,2. Стрелками отмечены те значения β_1, при которых j не отличается больше, чем на 10—15 % от своего предельного значения. Мы видим, что эти значения β_1 будут 4; 2,5; 2, а соответствующие

им значения $\frac{\vartheta_1}{T_1} = \gamma\beta_1$ будут 0,2; 0,25 и 0,4. Таким образом, и здесь мы приходим к тому же заключению, что и раньше, т. е., что решение годится только до значения $\gamma \leqslant 0{,}1$, так как при бо́льших значениях γ зона реакции распространяется на область температур $\vartheta_1 > 0{,}25T_1$, и предположение о том, что главная часть бимолекулярной реакции протекает в зоне температур, близких к T_1, делается неверным. Заметим попутно, что предельное значение интеграла $j = 2$, полученное выше [см. формулу (23)], неверно и связано с пренебрежением величиной $\gamma\beta$ по сравнению с единицей в формуле (24). На самом деле величина этого интеграла зависит от параметра γ, причем для наиболее часто встречающихся на опыте значений предельное значение интеграла равно единице; иначе говоря, в формуле (18) под корнем должно стоять 2, а не 4.

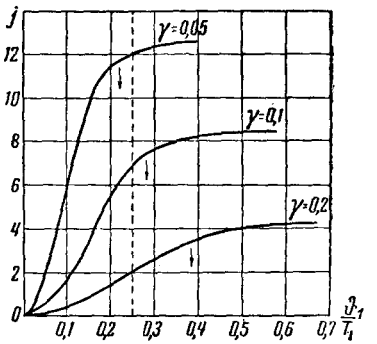

Рис. 18

В зоне реакции $x > 0$, как мы видели, $T_1 - T$ мало и по порядку величины равно $\frac{RT_1^2}{E}$. Будем обозначать концентрацию a молекул горючего при $x > 0$ через $a_{эфф}$. Тогда, согласно формуле (21), $a_{эфф}$ будет по порядку величины равно

$$a_{эфф} = a_0 \frac{T_0}{T_1} \frac{\frac{RT_1^2}{E}}{T_1 - T_0} = \frac{a_0 c_p}{L}\left(\frac{RT_1^2}{E}\right)\frac{T_0}{T_1} = \frac{a_0 c_p \mu}{M_0 Q' N}\frac{RT_1^2}{E}\left(\frac{T_0}{T_1}\right) =$$

$$= \frac{\rho_0 c_p}{Q'}\frac{RT_1^2}{E}\left(\frac{T_0}{T_1}\right) = \frac{\rho_0 c_p T_0}{Q'}\frac{RT_1}{E} = \frac{\rho c_p}{Q'}\frac{RT_1^2}{E}. \qquad (25)$$

Если мы будем считать, что концентрация горючего в зоне горения постоянна и равна $a_{эфф}$, то мы вправе пользоваться для решения задачи о скорости распространения пламени формулой (16), выведенной для реакции нулевого порядка, подставив в нее $S = ka_{эфф}$ для мономолекулярной реакции и $ka^2_{эфф}$ для бимолекулярной реакции. При этом, как нетрудно убедиться, мы получим тот же результат, что и в случае строгого рассмотрения, выражающегося формулами (22) и (23). Таким образом, достаточно помнить формулу (16) и выражения для эффективной концентрации $a_{эфф}$, чтобы получить выражение для скоростей распространения пламени в разных случаях кинетики. В частности, этот прием остается верным и для случая, когда реакция идет между двумя компонентами a и b, например, по закону

$$w = kabe^{-\frac{E}{RT}}.$$

Если компонента a находится в недостатке, а компонента b в избытке, то концентрация b' компоненты в зоне реакции может быть принята равной ее концентрации в продуктах горения (вычисляется по стехиометри-

ческому уравнению из начального состава смеси), а концентрация $a_{эфф}$ может быть вычислена по формуле (25). После этого, подставляя вычисленную таким образом скорость $w = ka_{эфф}b'e^{-\frac{E}{RT_1}}$ в формулу (16), получим правильный результат. Интересно еще отметить, что действующая эффективная концентрация молекул горючего в зоне реакции не зависит непосредственно от начальной его концентрации a_0, но определяется лишь максимальной температурой горения T_1. Таким образом, если мы при различных a_0 сохраняем постоянной T_1 (например, путем замены одного инертного разбавителя другим с другой плотностью или теплоемкостью или путем изменения начальной температуры смеси), то действующая концентрация горючего в зоне горения сохраняется постоянной.

В силу этого обстоятельства мы практически не могли бы определить порядок реакции из опытов по распространению пламени при постоянном давлении (меняя a_0 путем разбавления инертным газом). Однако, поскольку $a_{эфф}$ пропорционально плотности газа или его давлению, то из опытов при разных давлениях мы можем определить порядок реакции. В случае горения двухкомпонентной системы, состоящей из молекул A и B, мы можем установить порядок реакции только относительно той из компонент, которая находится в избытке, так как лишь ее концентрация целиком определяется начальной концентрацией и равна разности между начальной концентрацией и количеством молекул, пошедших на сгорание. Так, в нижеразбираемом случае окисления CO, в результате сравнения опытных данных с формулами для скорости распространения, мы можем лишь утверждать, что скорость реакции пропорциональна концентрации влаги, не зависит от O_2 в богатых кислородом смесях и пропорциональна CO в смесях с избытком CO. Кроме того, из зависимости от давления можно считать, что реакция имеет второй порядок. Если сделать предположение, что кинетический закон один и тот же для смесей, богатых кислородом и богатых CO, то из этих данных с неизбежностью следует, что скорость реакции пропорциональна произведению $[CO]\cdot[H_2O]$. Однако, если этого предположения не делать, то опытным данным удовлетворял бы и такой закон: скорость реакции пропорциональна произведению общего давления на $[H_2O]$ в избытке O_2 и $[CO]\cdot[H_2O]$ в избытке CO.

Конечно, это мало вероятно, но все же следует констатировать, что хотя новая теория позволяет с помощью опытных данных по скоростям распространения сделать очень много заключений о кинетике гомогенных реакций при таких температурах, когда время реакции измеряется 10^{-4}—10^{-5} сек. (что никакими другими методами недостижимо); все же из-за этой своеобразной независимости эффективных концентраций от начальных полную гарантию однозначности решения вопроса можно дать не всегда.

При выводе формул (22) и (23) мы делали ряд ограничительных предположений, далеко не всегда соответствующих реальным случаям распространения пламени. Наша дальнейшая задача заключается в освобождении от этих предположений и распространении полученных формул на любой реальный случай.

Эти ограничительные предположения были: 1) предположение о постоянстве теплоемкости; 2) предположение о постоянстве $\frac{\lambda}{c_p}$, т. е. отношения теплопроводности к теплоемкости; 3) предположение о том, что при реакции не меняется число молекул; 4) предположение о равенстве коэфициента теплопроводности и коэфициента диффузии.

В случае, когда $\frac{\lambda}{c_p}$ постоянно, а сама λ переменна, нужно пользоваться в качестве переменной не температурой, но теплосодержа-

нием H и, следовательно, уравнением распределения тепла в виде (1'). Поле концентрации $\frac{a}{\rho}$ будет подобно полю теплосодержания, причем уравнение (21) будет заменено уравнением

$$a = a_0 \frac{\rho}{\rho_0} \frac{H_1 - H}{H_1 - H_0}. \tag{26}$$

Метод решения уравнений будет совершенно аналогичен тому, который применялся ранее, только вместо T будет всюду входить H. Однако, поскольку в интеграл $\int\limits_{H_1}^{H'} w\,dH$ входит в явном виде температура $\left(w = Se^{-\frac{E}{RT}}\right)$ и поскольку H' есть теплосодержание, отвечающее некоторой температуре T', близкой к T_1, то этот интеграл приходится преобразовать к переменной T в виде

$$\int\limits_{T_1}^{T'} wc_p\,dT,$$

где c_p — переменная. Кроме того, если реакция мономолекулярна, то w пропорционально a, которое в свою очередь линейно связано с H. Таким образом, под интеграл входит уже c_p^2, а для бимолекулярной реакции c_p^3.

Однако, поскольку интервал температур, где идет реакция, невелик, можно полагать внутри его c_p постоянным, отвечающим температуре, близкой к температуре горения, и составу газа, близкому к продуктам реакции. Мы будем называть соответствующее T_1 значение c_p через c_p^*, а значение теплопроводности λ через λ^*. Расчет показывает, что формулы (22) и (23) в их втором написании сохраняются и при переменной теплоемкости, только вместо c_p и λ надо подставить c_p^* и λ^*, т. е. теплоемкость и теплопроводность продуктов реакции при максимальной температуре T_1 горения.

В случае непостоянного отношения $\frac{\lambda}{c_p}$ и $D\rho$, при интегрировании уравнения (11'), мы можем полагать $\frac{\lambda}{c_p} = \frac{\lambda^*}{c_p^*}$, т. е. считать ее постоянной величиной вследствие малости интервала температур $T_1 - T'$. Что касается интегрирования уравнения (11), то здесь вместо $\frac{c_p}{\lambda}(T_1 - T_0)$ войдет $\overline{\left(\frac{c_p}{\lambda}\right)}(T_1 - T_0)$, где $\overline{\left(\frac{c_p}{\lambda}\right)}$ определяется как $\frac{\int\limits_{T_0}^{T_1} \frac{c_p}{\lambda}\,dT}{T_1 - T_0}$.

Таким образом, в формуле для распространения пламени вместо величин λc_p для мономолекулярной и λc_p^2 для бимолекулярной

реакции входят соответственно

$$\overline{\left(\frac{\lambda}{c_p}\right)^2}\frac{c_p^*}{\lambda^*}c_p^{*2} \text{ и } \overline{\left(\frac{\lambda}{c_p}\right)^2}\frac{c_p^*}{\lambda^*}c_p^{*3}.$$

Однако, вследствие малости этих поправок мы не будем в дальнейшем принимать их во внимание.

Если реакция идет с изменением числа молекул в отношении $\frac{n_1}{n_2}$, то в зоне реакции, где основная масса газа состоит из продуктов реакции, число молекул горючего будет не $\frac{a}{\rho}=\frac{a_0}{\rho_0}\frac{H_1-H}{H_1-H_0}$, но

$$\frac{a}{\rho}=\frac{a_0}{\rho_0}\frac{n_1}{n_2}\frac{H_1-H}{H_1-H_0}, \tag{27}$$

поскольку плотность газа изменится в отношении $\frac{n_1}{n_2}$. В соответствии с этим в формулу войдет дополнительно под корень $\frac{n_1}{n_2}$ для моно- и $\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2$ для бимолекулярной реакции.

Наконец, весьма существенным было рассмотрение случая, когда $\frac{\lambda}{c_p}\neq D\rho$, причем их отношение:

$$\frac{\lambda}{c_p}:D\rho=A:B.$$

Это особенно важно в случаях горения водорода в воздухе или хлоре, где диффузия определится коэфициентом диффузии водорода, а теплопроводность — теплопроводностью смеси.

Простой расчет показывает, что в этом случае в формулы приходится под корень дополнительно вводить множитель $\frac{A}{B}$ для моно- и $\left(\frac{A}{B}\right)^2$ для бимолекулярной реакции.

В случае $\frac{\lambda}{c_p}:D\rho=A:B$ основные уравнения (19) напишутся в виде:

$$A\frac{d^2\theta}{dx^2}-v_m\frac{d\theta}{dx}+w=0.$$

$$B\frac{d^2\alpha}{dx^2}-v_m\frac{d\alpha}{dx}+w=0.$$

Согласно закону сохранения энергии в начальных и конечных состояниях

$$(\alpha)_\infty=\alpha_1=\frac{a_0}{\rho_0}=(\theta)_\infty=\theta_1=\frac{c_p(T_1-T_0)}{Q'},$$

так как $L=c_p(T_1-T_0)=\frac{a_0Q'}{\rho_0}$.

В области реакции α и θ попрежнему приближенно удовлетворяют уравнениям

$$B\frac{d^2\alpha}{dx^2}+w=0, \qquad A\frac{d^2\theta}{dx^2}+w=0.$$

Интегрируя в этом интервале, получаем

$$\left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_x - \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_{+\infty} = \frac{d\alpha}{dx} = \frac{1}{B}\int_x^\infty w\,dx,$$

$$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)_x - \left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{+\infty} = \frac{d\theta}{dx} = \frac{1}{A}\int_x^\infty w\,dx,$$

т. е.

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{A}{B}\frac{d\theta}{dx} \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{A}{B}\theta + C,$$

так как согласно граничным условиям при $\theta = \theta_1$, $\alpha = \alpha_1 = \theta_1$ находим

$$C = \left(1 - \frac{A}{B}\right)\theta_1,$$

откуда

$$\alpha = \frac{A}{B}\theta - \left(\frac{A}{B} - 1\right)\theta_1. \tag{28}$$

В области I мы можем в уравнениях (19) положить $w = 0$, откуда, интегрируя первый раз, получаем:

$$A\frac{d\theta}{dx} - v_m\theta = 0,$$

$$B\frac{d\alpha}{dx} - v_m\alpha = 0.$$

Интегрируя второй раз, получаем:

$$\alpha = \alpha' e^{-\frac{v_m x}{B}} \quad \text{и} \quad \theta = \theta' e^{-\frac{v_m x}{A}}.$$

Здесь θ' и α' суть значения θ и α при $x = 0$, где условно разграничиваются области I и II.

$$\frac{a_0}{\rho_0} - \frac{a}{\rho} = \alpha; \quad \frac{a_0}{\rho_0} = \alpha_1;$$

отсюда

$$\frac{a}{\rho} = \alpha_1 - \alpha = \theta_1 - \alpha$$

или, согласно формуле (28),

$$\frac{a}{\rho} = \frac{A}{B}(\theta_1 - \theta)$$

или

$$a = \rho\frac{A}{B}\frac{c_p}{Q'}(T_1 - T) = \frac{A}{B}\frac{\rho}{\rho_0}a_0\frac{(T_1 - T)}{(T_1 - T_0)} = \frac{A}{B}a_0\frac{T_0}{T}\frac{T_1 - T}{T_1 - T_0}. \tag{29}$$

Иначе говоря, в области, где идет реакция, значения a отличаются от тех, которые были получены при $A = B$ [см. формулу (21)] лишь множителем $\frac{A}{B}$.

Окончательно формулы для нормальной скорости распространения в случае простых моно- или бимолекулярных реакций с участием одного вещества (разложение Cl_2O, взрывчатых веществ) напишутся так:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\lambda^* c_p^* k}{\rho_0 L^2}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)\left(\frac{A}{B}\right)\left(\frac{n_1}{n_2}\right)\left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_1}}} \tag{30}$$

для мономолекулярной и

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\lambda^* (ka_0)}{\rho_0 L^3} \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2 \left(\frac{A}{B}\right)^2 \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^3 e^{-\frac{E}{RT_1}}} \qquad (31)$$

для бимолекулярной реакции.

Несколько слов надо сказать о ширине зоны подогрева и зоны реакции. В зоне подогрева (x от $-\infty$ до 0), согласно формуле (7) при $T_в - T_0 \cong T_1 - T_0$

$$T - T_0 = (T_1 - T_0)\, e^{\alpha x},$$

где $\alpha = \frac{v_m c_p}{\lambda}$. Это значит, что падение температуры $T - T_0$ от максимального ее значения $T_1 - T_0$ в e раз происходит на расстоянии

$$\zeta = \frac{\lambda}{c_p v_m} = \frac{\lambda}{c_p \rho_0} \frac{1}{v_0} \cong \frac{D}{v_0} \frac{c_p^* \rho^*}{c_p \rho_0} \cong \frac{D}{v_0} \frac{T_0}{T_1} \cong \frac{D_0}{v_0} \frac{T_1}{T_0}, \qquad (32)$$

где v_0 — линейная скорость распространения и D_0 — коэфициент диффузии при начальной температуре T_0.

В большинстве случаев при атмосферном давлении

$$D_0 \cong 0{,}2; \quad T_1 \cong 2\,000^\circ; \quad v_0 \cong 50 \text{ см/сек}.$$

Отсюда зона подогрева

$$\zeta = \frac{0{,}2}{50} \cdot \frac{2\,000}{300} = 2{,}6 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cong \text{от } 0{,}2 \text{ до } 0{,}3 \text{ мм}.$$

Зону реакции ξ можно грубо оценить, таким образом, из уравнения (11)

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = \frac{v_m c_p}{\lambda_0} (T_1 - T_0),$$

где $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ — производная на границе зоны реакции. Заметим далее, что при $x = +\infty$, $\left(\frac{dT}{dx}\right)_\infty = 0$. Будем считать, что среднее $\frac{dT}{dx}$ в зоне реакции будет равно $\frac{1}{2}\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$. Отсюда

$$\frac{dT}{dx} = \frac{1}{2} \frac{v_m c_p}{\lambda} (T_1 - T_0)$$

или, интегрируя, получаем

$$\xi' \cong 2 \frac{T_1 - T'}{T_1 - T_0} \frac{\lambda}{v_m c_p}. \qquad (33)$$

Как мы видели, падение температуры в зоне реакции порядка $(T_1 - T') = (T_1 - T_0) \cdot 0{,}2$, откуда зона реакции по порядку величины

$$\xi' \cong 0{,}4\,\zeta = 0{,}4 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-2} \cong 0{,}1 \text{ мм} = 10^{-2} \text{ см}.$$

Свободная длина пути измеряется величиной 10^{-5} *см* при нормаль-

ных температуре и давлении. При 2 000° она будет примерно в 10 раз больше, т. е. почти 10^{-4} *см*. Это означает, что вся ширина зоны реакции измеряется сотней длин свободного пути. Число ударов за время диффузии в этой зоне $n = \left(\frac{\xi}{l}\right)^2$, т. е. порядка десяти тысяч.

Время пребывания в зоне реакции

$$\tau = \frac{\xi'}{v} = \frac{\xi'}{v_0}\frac{T_0}{T_1} = \frac{10^{-2}}{50}\cdot\frac{3}{20} = 3\cdot 10^{-5} \text{ сек.}$$

Время между ударами $\frac{l}{u} \cong \frac{10^{-4}}{10^5} = 10^{-9}$, т. е. $n \cong 10^4$.

§ 4. Проверка теории для простейших реакций. (Теория горения взрывчатых веществ и особенно нитрогликоля)

Беляев[4] выдвинул гипотезу, согласно которой все легко испаряющиеся взрывчатые вещества горят в газовой фазе. Путем теплопроводности теплота горения непрерывно греет поверхность взрывчатого вещества, вызывая его испарение с поверхности, догревающейся до температуры кипения $T_{кип}$, и таким образом создавая непрерывный поток пара, направленный к зоне горения. Для всех взрывчатых веществ, которые можно испарять, не вызывая их поджигания (и которые способны не только детонировать, но и гореть), эта новая точка зрения на их горение представляется гораздо более вероятной, чем старые представления о горении непосредственно в конденсированной фазе. Беляев доказал свою гипотезу прямым опытом. А именно, засняв фотографически пламя нитрогликоля, он показал, что между мениском жидкости и зоной пламени имеется узкая темная зона, ширина которой измеряется десятыми миллиметра при атмосферном давлении и доходит до 1 *мм* при горении под пониженным давлением.

Таким образом, можно считать теорию Беляева доказанной прямым опытом. Массовая скорость v_m горения может быть непосредственно измерена из скорости $[u]$ понижения мениска при горении нитрогликоля.

Эту непосредственно измеренную величину можно условно назвать линейной скоростью $[u]$ горения жидкого нитрогликоля. Ее правильнее было бы назвать линейной скоростью испарения при горении нитрогликоля. Массовая скорость испарения v_m, очевидно, равна массовой скорости горения паров нитрогликоля, так как весь испаряющийся нитрогликоль сгорает в виде паров. Отсюда линейная скорость горения паров нитрогликоля

$$v_0 = \frac{v_m}{\rho_0} = \frac{[u]\,[\rho]}{\rho_0},$$

где $[\rho]$ — плотность жидкого нитрогликоля, ρ_0 — плотность паров нитрогликоля при давлении опыта и начальной температуре.

Беляев применил к вычислению скорости горения паров нитрогликоля теорию Зельдовича — Франк-Каменецкого.

Мы проведем соответствующий расчет, пользуясь уравнением распределения тепла в виде уравнения (2).

Как это мы делали раньше, разобьем весь процесс на зону *II*, где идет основная часть реакции и где можно пренебречь членом $v_m c_p \frac{dT}{dx}$, и область *I*, иначе зону подогрева, где можно пренебречь скоростью реакции w. Разница с разобранным выше случаем та, что саму область *I* мы здесь должны разбить на область *I'* (темную зону подогрева пара) и область *I''* подогрева жидкого взрывчатого вещества (ВВ) от начальной температуры T_0 до температуры кипения на границе раздела жидкой фазы и пара (рис. 19). В обеих областях имеет место одно и то же уравнение

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} + v_m c_p \frac{dT}{dx} = 0,$$

но с разными постоянными λ и c_p. Для жидкости эти величины будем обозначать $[\lambda]$ и $[c_p]$. Поскольку на границе между жидкой и паровой фазой ВВ происходит испарение, связанное с затратой тепловой энергии, поток тепла $\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)'_{гр}$ у самой границы со стороны пара будет больше потока $[\lambda] \left(\frac{dT}{dx}\right)''_{гр}$ с другой стороны поверхности раздела в жидкой фазе на величину энергии, пошедшей на испарение v_m граммов вещества, испаряемых в 1 сек. с единицы поверхности. Отсюда

$$v_m F + [\lambda] \left(\frac{dT}{dx}\right)''_{гр} = \lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)'_{гр},$$

где F — скрытая теплота испарения 1 *г* ВВ.

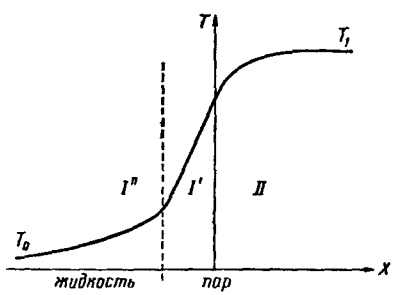

Рис. 19

Картина распределения температуры качественно изображена на рис. 19.

Интегрируя уравнение для зоны *I'*, получим

$$\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)' = v_m c_p (T - T_{кип}) + \lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)'_{гр}.$$

Интегрируя уравнение для зоны *I''*, получим

$$[\lambda] \left(\frac{dT}{dx}\right)''_{гр} = v_m [c_p] (T_{кип} - T_0),$$

откуда для зоны *I'* получим

$$\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)' = v_m \{c_p (T - T_{кип}) + [c_p] (T_{кип} - T_0) + F\}, \qquad (34)$$

или, интегрируя, получаем, что ширина темной зоны подогрева

$$\zeta = \frac{\lambda}{v_m c_p} \ln \frac{c_p (T_1 - T_{кип}) + [c_p] (T_{кип} - T_0) + F}{[c_p] (T_{кип} - T_0) + F}. \qquad (35)$$

Величина, стоящая в числителе под знаком логарифма, есть не что иное, как полная теплота сгорания 1 *г* жидкого ВВ. Таким образом,

$$\zeta = \frac{\lambda}{c_p v_m} \ln \frac{L}{[c_p] (T_{кип} - T_0) + F}. \qquad (35')$$

Что касается скорости распространения пламени, то она будет выражаться теми же формулами (30) и (31), как и для газа, поскольку в зоне *II* уравнения те же, что и для чисто газового случая, а выражение производной согласно формуле (34)

$$\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)'_0 = v_m L.$$

Изучение скорости горения нитрогликоля показывает, что $[u]$ растет прямо пропорционально внешнему давлению p, т. е. $[u] = \frac{\rho_0}{[\rho]} v_0$, причем ρ_0 прямо пропорционально p, а плотность жидкости $[\rho]$ от давления не зависит. v_0, как мы видели из формулы, меняется обратно пропорционально $\sqrt{p}$ для моно- и не зависит от p для бимолекулярных реакций. Таким образом, чтобы удовлетворить опытным данным по зависимости скорости горения жидкого нитрогликоля от давления, мы должны предположить, что реакция идет бимолекулярно. С другой стороны, непосредственное изучение медленного разложения паров нитрогликоля при низких температурах и давлениях, проделанное Аппиным, показало, что скорость реакции подчиняется мономолекулярному закону

$$w = 10^{14} a e^{-\frac{35\,000}{RT}}.$$

Беляев предполагает, что при высоких температурах, отвечающих зоне горения, скорость активации молекул в результате столкновений делается недостаточной для установления стационарной (вычисленной из статистических данных) концентрации активных молекул. При этом скорость реакции начинает определяться числом активирующих столкновений, т. е становится бимолекулярной. Подобное явление известно давно для всех мономолекулярных реакций, которые при понижении давления обнаруживают падение мономолекулярной константы и потому при достаточно низких давлениях становятся бимолекулярными. Известно также, что с повышением температуры падение константы с уменьшением давления происходит более резко, и, таким образом, давления, при которых реакция переходит в бимолекулярную, растут.

Быть может этим и следует объяснить гипотезу Беляева, согласно которой при очень высоких температурах реакция разложения нитрогликоля является бимолекулярной еще при атмосферном давлении. Следует заметить, что, согласно опытным данным по изучению

кинетики мономолекулярного распада, продукты реакции, как правило, способны активировать молекулы исходного вещества при соударении так же хорошо, как и при соударении двух молекул исходного вещества. Таким образом, бимолекулярность этих реакций своеобразная. Если, например, для обычной бимолекулярной реакции типа $2HJ = H_2 + J_2$ распад возможен только при соударении двух частиц исходного вещества и $w = ka^2 e^{-\frac{E}{RT}}$, то здесь активированная молекула нитрогликоля распадается сама по себе и реакция возможна при соударении ее с любой частицей, в частности, с частицами продуктов ее распада, откуда

$$w = Za(M)\, e^{-\frac{E}{RT}},$$

где (M) — число всех молекул (и нитрогликоля, и продуктов его распада) в единице объема.

Число (M) определяется исходным числом молекул нитрогликоля a_0 и равно $(M) = a_0 \frac{T_0}{T_1}$, откуда

$$w = (Za_0)\, a e^{-\frac{E}{RT_1}} \frac{T_0}{T_1}.$$

Вспомнив характер вывода выражения для скорости v_0, мы увидим, что она будет определяться не выражением для бимолекулярных реакций, но выражением для мономолекулярных реакций, с той лишь разницей, что вместо константы первого порядка k ($\sim 10^{13} - 10^{14}$) будет стоять

$$Za \cong \sqrt{2}\pi\sigma^2 u a_0 \frac{T_0}{T_1} \cong 10^{10}.$$

В случае, если $A = B$, мы получим

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\lambda^* Za_0}{\rho_0 L^2}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2 \left(\frac{n_1}{n_2}\right)\left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_1}}}. \qquad (36)$$

Как и в случае чисто бимолекулярных реакций, v_0 не зависит от давления p, поскольку a_0 и ρ_0 прямо пропорциональны давлению. Следовательно, u и v_m будут в соответствии с опытом прямо пропорциональны давлению. Так как $\rho_0 = \frac{\mu}{N} a_0$, где μ — молекулярный вес нитрогликоля,

$$v_m = \sqrt{\frac{2\lambda^* Za_0^2}{L^2}\frac{\mu}{N} c_p^* \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2 \left(\frac{n_1}{n_2}\right)\left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_1}}}. \qquad (36')$$

Основной величиной для расчета скорости горения является тепловой эффект L разложения нитрогликоля в пламени при сгорании его в инертной атмосфере. В случае горения на воздухе, как мы видели, возникает вторичное пламя догорания в воздухе продуктов первичного разложения. Этот вторичный процесс не имеет отношения к скорости горения, и потому нас должна интересовать лишь теплота сгорания первичного процесса, который легко реали-

зуется в инертной атмосфере. Непосредственно измерения L не сделано. Однако, Аппин определил продукты первичного пламени прямым анализом. Этот анализ дал следующее суммарное химическое уравнение разложения:

$$C_2H_4(ONO_2)_2 = 2NO + 1{,}7CO + 1{,}7H_2O + 0{,}3CO_2 + 0{,}3H_2.$$

Это означает, что бо́льшая часть молекул разлагается по уравнению

$$C_2H_4(ONO_2)_2 = 2NO + 2CO + 2H_2O,$$

а меньшая часть по уравнению

$$C_2H_4(ONO_2)_2 = 2NO + 2CO + 2H_2.$$

Подсчитывая теплоту такого разложения нитрогликоля на основании теплот образования, рекомендованных А. Шмитом, Беляев приходит к значению $L = 450$ *кал/г*. Зная L и используя средние теплоемкости продуктов реакции, данные в таблицах Льюиса и Эльбе, Беляев приходит к следующему значению максимальной температуры горения:

$$T_1 - T_0 = 1\,350^\circ \text{ или } T_1 = 1\,350 + 300 = 1\,650^\circ \text{ K}.$$

Энергия активации E взята Беляевым из опытов Аппина по низкотемпературному разложению паров нитрогликоля. Она равна $E = 35\,000$ *кал*.

Теплоемкость продуктов реакции при $T_1 = 1\,650^\circ$ K подсчитана Беляевым из данных Льюиса и Эльбе:

$$c_p^* = 0{,}35.$$

Теплопроводность продуктов при $T = T_1$ была вычислена из средней теплопроводности продуктов при 0° C и затем пересчитана на температуру 1 650° K с поправкой Сетерианда. Отношение числа исходных молекул к конечным равно $\frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{6}$ (согласно стехиометрическому уравнению).

Проведем эти вычисления несколько иным путем.

Согласно кинетической теории газов $\frac{\lambda Z}{\rho_0} = \frac{1}{3}\frac{u^2 c_p}{n_0}$ (вывод см. ниже, § 5). В случае разложения паров чистого нитрогликоля $n_0 = a_0$

$$u^2 \cong \frac{3 \cdot 83 \cdot 10^6 \cdot T_1}{\mu} \cong \frac{3 \cdot 83 \cdot 10^6 \cdot 1\,650}{\mu} \cong \frac{4 \cdot 10^{11}}{\mu}.$$

Как в числе столкновений, так и в теплопроводности главную роль будут играть в зоне горения молекулы продуктов распада нитрогликоля, как более легкие. Поэтому именно их μ должно входить в формулу. Примем $\mu = 30$. Тогда

$$u^2 = \frac{4}{3} \cdot 10^{10}; \quad c_p = 0{,}35,$$

откуда

$$\frac{\lambda Z}{\rho_0}=\frac{1{,}5\cdot 10^9}{a_0};\quad e^{-\frac{E}{RT_1}}=e^{-\frac{35000}{3\,300}}=e^{-10{,}6}=2{,}5\cdot 10^{-5};$$

$$\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2=\left(\frac{300}{1\,650}\right)^2=\frac{1}{30};\quad \frac{n_1}{n_2}=\frac{1}{6}\left(\frac{RT^2}{F}\right)^2=\left(\frac{2\cdot 1\,650^2}{35\,000}\right)^2=2{,}34\cdot 10^4.$$

Подставим в формулу (36) все эти величины; получим

$$v_0=\sqrt{\frac{2\cdot 1{,}5\cdot 10^9}{2\cdot 10^5}\,\frac{2{,}34\cdot 10^4\cdot 2{,}5\cdot 10^{-5}}{30\cdot 6}}=\sqrt{50}\cong 7\ см/сек$$

и соответственно массовую скорость $v_m=v_0\rho_0$, что при $\rho\cong 7\cdot 10^{-3}$ дает $v_m=4{,}9\cdot 10^{-2}\ г/сек\cdot см^2$. Фактически наблюденная Беляевым при комнатной температуре массовая скорость сгорания $4{,}5\cdot 10^{-2}\ г/сек\cdot см^2$. Таким образом, согласие теории и опыта исключительно хорошее.

При повышении начальной температуры T_0 при данном тепловом эффекте L увеличивается максимальная температура T_1, а, значит, и скорость реакции, и скорость распространения пламени. Беляев вычислил температуры T_1, отвечающие различным значениям T_0 от 20 до 200°. Кроме того, он экспериментально определил скорость распространения горения u (пропорциональную v_m) при разных T_0. Приводим некоторые из его данных.

Таблица 2

T_0 в °C	T_1 в °K	T_0 в °C	$u=\frac{v_m}{\rho_0}$
20	1 650	20	0,29
50	1 685	60	0,33
110	1 753	100	0,44
140	1 790	140	0,52
170	1 828	180	0,57
200	1 867		

Связь между T_1 и $u=\frac{v_m}{\rho_0}$, как это видно из формулы, будет

$$\ln\frac{u}{T_1}=\frac{E}{2RT_1}+C_1 \quad и \quad \lg\frac{u}{T_1}=\frac{E}{2{,}34\cdot 2\cdot 2T_1}+C\,^{1)}.$$

Подставляя для каждого данного T_0 вычисленное T_1 и экспериментально определенное u, мы должны получить линейную связь между $\lg\frac{u}{T_1}$ и $\frac{1}{T}$ с наклоном

$$\frac{E}{9{,}2}=\frac{35\,000}{9{,}2}=3\,800.$$

На рис. 20 приведена зависимость экспериментально найденных значений $\lg\frac{u}{T_1}$ от $\frac{1}{T_1}$ для жидкого нитрогликоля (данные Беляева). Мы видим, что точки с некоторым разбросом ложатся на прямую с наклоном, равным 4 100.

---

[1]) T_0 не входит, так как согласно формуле (36) при повышении T_0 одновременно уменьшается a_0, так что $(a_0T_0)^2$ остается постоянным.

Таким образом, и эти результаты подтверждают теорию распространения пламени и дают для энергии активации значение, практически совпадающее со значением 35 000, принятым нами, согласно опытам Аппина, для вычисления абсолютных скоростей.

В заключение сравним наблюдаемую и вычисленную ширину зоны подогрева.

Подставляя в формулу (35) значение $\lambda^* = 2 \cdot 10^{-4}$; $c_p^* = 0{,}4$ и $v_m = 4{,}5 \cdot 10^{-2}$, теплоту испарения нитрогликоля $F = 43\,000$ *кал* и температуру кипения $T_{кип} = 200°$ С, получаем

$$\zeta \cong 0{,}2 \text{ мм}.$$

Непосредственно измеренная Беляевым ширина темной зоны при атмосферном давлении (микрофотограмма и фотография пламени) дала величины этого же порядка.

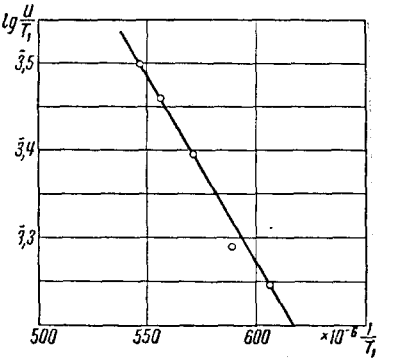

Рис. 20

Так как скорость v_m меняется прямо пропорционально давлению, то при уменьшении давления ширина темной зоны должна расти обратно пропорционально давлению, и, действительно, опыты Беляева при давлениях 100 *мм* дают ширину темной зоны порядка 1 *мм*. Таким образом, опыты Беляева являются прекрасным подтверждением новой теории распространения пламени.

§ 5. Проверка теории на примере цепной окислительной реакции. (Теория распространения пламени в воздушных и кислородных смесях окиси углерода)

Одной из важнейших реакций горения является горение окиси углерода. Вместе с окислением водорода эта реакция определяет также и горение углеводородов (поскольку можно думать, что в зоне подогрева углеводороды предварительно превращаются в CO и H_2, которые затем и сгорают).

Реакция окисления водорода представляет собой цепную реакцию с сильно разветвленными цепями (вопрос о применении теории Зельдовича к такого типа реакциям остается пока открытым). В противоположность этому реакция окисления CO представляет собой цепную реакцию, скорость которой весьма быстро достигает стационарного значения, и мы можем считать, что, несмотря на малую ширину фронта пламени, скорость этой реакции полностью определяется температурой и концентрацией веществ в любом данном месте внутри зоны горения. Такое поведение реакции окисления CO связано с тем, что она идет только в присутствии водяного пара, продукты распада которого (OH, H) являются активными центрами. Поскольку количество OH и H лимитировано наличным содержанием влаги, скорость реакции не может превысить некоторого предель-

ного значения. В § 1 мы подробно перечислили различные свойства скорости распространения пламени в смесях CO. Зельдович пересчитал данные различных иностранных авторов, а также данные, полученные нашими сотрудниками (Барским), и показал, что все свойства пламени CO и его абсолютная скорость могут быть получены из наших общих теоретических формул, если предположить, что скорость реакции окисления CO определяется следующими кинетическими законами:

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -2\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{d[CO]}{dt} = Ze^{-\frac{25\,000}{RT}}[H_2O][CO]. \quad (37)$$

Заметим, что H_2O является лишь катализатором и не потребляется в ходе реакции. Чтобы яснее представить себе скорость реакции, идущей по закону (37), приведем таблицу значения $\omega = e^{-\frac{25\,000}{RT}}$ (вероятность реакции, рассчитанную на одно соударение молекул H_2O и CO) и времени τ реакции (времени уменьшения в e раз исходных продуктов O_2 и CO).

Таблица 3

$T°$ K	$\omega \cdot 10^3$	τ сек.
1 300	0,03	$3 \cdot 10^{-3}$
1 600	0,33	$3 \cdot 10^{-4}$
2 000	2,8	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$
2 400	7	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
3 000	25	$4 \cdot 10^{-6}$

Для того чтобы вычислить скорость распространения пламени при кинетике, выраженной законом (37), мы разберем отдельно случай 1-й, когда в исходном газе CO содержится в значительном избытке против стехиометрии, и случай 2-й, когда оно содержится в недостатке.

Случай 1. Как мы уже видели выше, реакция в зоне горения идет в газе, состав которого близок к составу конечных продуктов. В охлажденных конечных продуктах количество окиси углерода будет $[CO]_1 = [CO]_0 - [CO_2]_1$, где $[CO]_0$ есть количество молекул CO в единице объема исходной смеси, а $[CO_2]_1$ — количество молекул CO_2 в единице объема конечных продуктов (после их охлаждений до температуры T_0) или, что то же, количество сгоревших молекул CO. В зоне горения, где температура близка к максимальной температуре горения T_1, количество молекул CO в единице объема (действующая концентрация CO) будет

$$[CO] = \frac{T_0}{T_1}[CO]_1.$$

Количество молекул H_2O в зоне горения изменяется по отношению к $[H_2O]_0$ только в отношении $\frac{T_0}{T_1}$, так как H_2O не потребляется при реакции. Отсюда действующая концентрация H_2O будет

$$[H_2O] = \frac{T_0}{T_1}[H_2O]_0.$$

Итак,

$$w = Ze^{-\frac{E}{RT}}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2 [H_2O]_0 [CO]. \tag{38}$$

Мы видим, что в это выражение не входит концентрация кислорода, т. е. единственная концентрация, существенно меняющаяся в зоне горения. Таким образом, по отношению к O_2 реакция имеет нулевой порядок, и, следовательно, математическое выражение для скорости распространения пламени будет аналогично формуле (16).

Выведем, однако, для ясности это выражение из общей формулы (12):

$$v_0 = \frac{1}{\rho_0 L}\sqrt{2\lambda Q' \int_{T'}^{T_1} w\, dT} \cong \frac{1}{\rho_0 L}\sqrt{2\lambda Q' \int_0^{T_1} w\, dT}. \tag{39}$$

Подставляя w из формулы (38) и производя соответствующие вычисления, находим

$$v_0 = \sqrt{1\,400\,\frac{T_1 T_0^2}{E} e^{-\frac{E}{RT}} \frac{[H_2O]_0 [CO]_1}{[CO_2]_1^2}}, \tag{40}$$

где величина $E = 25\,000$.

Проделаем вывод формулы (40). Подставив w из формулы (38) под знак интеграла формулы (39), получаем:

$$\int_0^{T_1} w\, dT = Z\frac{RT_1^2}{E}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_1}} [H_2O]_0 [CO]_1, \tag{41}$$

$$v_0 = \sqrt{2\frac{\lambda Z}{\rho_0}\frac{Q'}{L\rho_0}\frac{1}{L}\frac{RT_1^2}{E}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_1}} [H_2O]_0 [CO]_1}. \tag{42}$$

Согласно кинетической теории газов, теплопроводность

$$\lambda = \frac{1}{3}\, lu\rho\, \frac{C}{\mu},$$

где C — молекулярная теплоемкость смеси (при температуре горения $C \cong 9$).

$$Z = \sqrt{2}\pi\sigma^2 u = \frac{u}{nl},$$

где n есть число молекул в единице объема смеси при температуре горения и равно $n = n_0\frac{T_0}{T_1}$ (где n_0 — число молекул в холодной смеси). При $T = T_1$ тепловая скорость молекул

$$u = u_{300}\sqrt{\frac{T_1}{300}},$$

где u_{300} есть скорость молекул при комнатной температуре, т. е. для нашей смеси $u_{300} \cong 5\cdot 10^4$ *см/сек*,

$$\frac{\lambda Z}{\rho_0} = \frac{1}{3}\frac{u^2 C}{\mu n_0}\frac{T_1}{T_0}\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{3}\frac{u^2 C}{\mu n_0} = \frac{75\cdot 10^8}{300}\frac{T_1}{\mu n_0},$$

$$\frac{Q'}{L\rho_0} = \frac{1}{[CO_2]_1},$$

так как $Q'[CO_2]_1 = L\rho_0$ есть теплота, выделяющаяся при сгорании единицы объема смеси.

$$L = \frac{M_0 Q}{\mu},$$

где M_0 есть отношение веса сгорающих молекул CO к весу всех молекул в исходной смеси, т. е. ввиду близости молекулярного веса CO, O_2 и N_2 и поскольку сгоревшее CO равно $[CO_2]_1$,

$$M_0 = \frac{[CO_2]_1}{n_0},$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{L} = \frac{\mu n_0}{Q[CO_2]_1},$$

где теплота образования одного моля CO_2 равна $Q = 7 \cdot 10^4$ *кал.*

Подставляя все полученные значения в формулу (42), получаем формулу (40), полагая среднее $\mu \cong 30$.

Случай 2. При недостатке CO (или при стехиометрии) его концентрация в зоне горения мала и быстро меняется вдоль зоны. Так как скорость реакции пропорциональна [CO], то мы здесь должны пользоваться тем же выводом, который был сделан выше для мономолекулярных реакций. Согласно формуле (21), концентрация CO в зоне горения

$$[CO] = [CO]_0 \frac{T_0}{T_1} \frac{\vartheta}{T_1 - T_0}.$$

Подставляя это выражение в формулу (37) и интегрируя, легко получаем

$$\int_{T'}^{T_1} w\, dT \cong \frac{c_p}{L} \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^2 \left(\frac{RT_1^2}{E}\right)^2 Z e^{-\frac{E}{RT_1}} [CO]_0 [H_2O]_0. \qquad (43)$$

Сравнивая это выражение с (41), мы видим, что оно отличается лишь тем, что вместо действующей там концентрации $[CO]_1$ стоит величина $[CO]_{эфф} = \frac{c_p}{L} \frac{RT_1^2}{E} [CO]_0$, поскольку при недостатке CO $\frac{[CO]_0}{L} = \frac{\rho_0}{Q'}$;

$$[CO]_{эфф} = \frac{c_p \rho_0}{Q'} \frac{RT_1^2}{E}. \qquad (44)$$

Но, как мы видели, для мономолекулярных реакций эта величина, будучи умноженной на $\frac{T_0}{T_1}$, как раз и отвечает действующей концентрации [CO] в зоне реакции. Таким образом, формула для скорости распространения пламени в смесях с недостатком CO такая же, как и для случая значительного избытка CO, только вместо [CO] стоит $[CO]_{эфф}$. Практически, однако, разница получается значительной. Если в богатых CO смесях $[CO]_1$ растет с увеличением $[CO]_0$, то в богатых O_2 смесях $[CO]_{эфф}$, как это видно из формулы (44), не зависит от $[CO]_0$, если температура горения (например, с помощью того или иного подогрева смеси) сохраняется постоянной.

Итак, мы приходим к выводу, что скорость распространения пламени в смесях с равной температурой горения для всех смесей с избытком O_2 остается постоянной независимо от избытка O_2. Это заключение было проверено сотрудником нашего Института Барским, который измерял скорости распространения пламени в смесях с различным избытком кислорода и одним и тем же количеством $[CO]_0$ (изменяя соотношение $\frac{O_2}{N_2}$ в смеси и сохраняя, таким образом, постоянной температуру горения). Скорость распространения пламени действительно не зависела при этом от избытка кислорода. Варьируя тем же способом содержание CO в смесях с избытком CO и сохраняя одинаковое количество кислорода (т. е. опять сохраняя T_1 постоянной), Барский, в соответствии с формулой (40), показал, что скорость распространения пламени при этом пропорциональна корню из избыточного CO, т. е. $\sqrt{[CO]_1}$.

При одновременном изменении обеих компонент неизбежно меняется также и температура горения, и выяснить таким простым образом зависимость скорости реакции от CO и O_2 невозможно. Делавшиеся другими авторами такого рода попытки в корне порочны. Однако, используя тот или иной начальный подогрев смеси, можно сохранить постоянной T_1 при изменении соотношения компонент. Используя данные Пассауэра и других [5], Зельдович проделал такого рода попытку проверки теории и пришел к тому же результату — скорость распространения при постоянной T_1 не зависит от O_2 при избытке O_2 и пропорциональна $\sqrt{[CO]_1}$ при избытке CO. Согласно формуле (40) скорость распространения пропорциональна $\sqrt{[H_2O]_0}$ (т. е. корню из концентрации или парциального давления влаги).

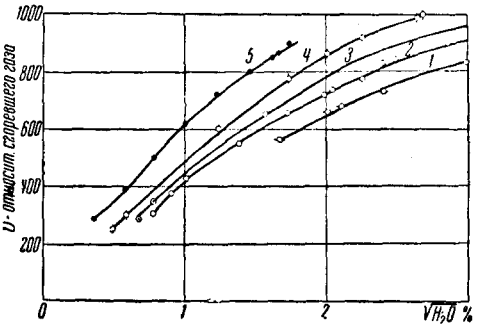

Рис. 21

$1 - p_{CO+O_2} = 100$ *мм*; $2 - p_{CO+O_2} = 150$ *мм*; $3 - p_{CO+O_2} = 200$ *мм*; $4 - p_{CO+O_2} = 300$ *мм*; $5 - p_{CO+O_2} = 760$ *мм*

Перестраивая данные Фиока и Марвина, изображенные на рис. 15 в координатах $v - \sqrt{[H_2O]_0}$, мы получили хорошие прямые линии в согласии с теорией (рис. 21). При больших содержаниях влаги имеют место отклонения, что естественно хотя бы уже потому, что при этом начинает меняться тепловая характеристика смеси.

Что касается зависимости скорости распространения от давления смеси, то из формулы (40) следует, что при постоянном процентном содержании влаги она не зависит от давления (поскольку $[CO]_1$, $[CO_2]$, $[H_2O]_0$ пропорциональны p [1]), а при постоянном парциальном давлении H_2O v_0 обратно пропорционально $\sqrt{p}$. Мы знаем, что именно такого рода зависимости от давления наблюдаются на опыте.

Наиболее интересно было сравнить вычисленные абсолютные значения v_0 для смесей различного соотношения CO с воздухом. Вычисление привело к данным, изображенным на рис. 10 пунктиром. Конечно, здесь имеются некоторые расхождения с опытом в области максимума, но почти того же порядка, что и расхождение в опытных данных. Подобное же вычисление для смесей CO с азотом и кислородом в разных соотношениях привело также к хорошему согласию с опытными данными Яна, приведенными на рис. 12. В общем надо считать, что приближенная теория дает неплохое описание опытных данных и в этом случае.

Далее было произведено сравнение вычисленной и наблюденной скорости распространения при разных начальных температурах T_0 для различных воздушных смесей CO. Оказалось, что расхождения между теорией и опытом в этом случае невелики. Было получено также качественное объяснение факта небольшого роста скорости распространения с давлением в кислородных смесях. Дело в том, что если в воздушных смесях можно не учитывать связанного с диссоциацией недогорания, то в кислородных смесях, где развиваются температуры до 3 000° K и выше, необходим учет диссоциации. Подробности расчета см. в нашей статье [6], здесь дан лишь результат.

Вычисление приводит к росту скорости с давлением как p^n, где $n \cong 0{,}12$, а опыт дает увеличение скорости с давлением, как p^m, где $m \cong 0{,}2$. Итак, в этом случае (если считать опыты безупречными) теория дает пока лишь качественно правильный результат— слабое увеличение v_0 с давлением в богатых кислородных смесях.

Суммируя все сказанное, мы можем констатировать, что новая теория горения позволяет путем подбора вида кинетического закона для скорости окисления CO, заключающего в себе всего одну произвольную константу ($E = 25\,000$), в большинстве случаев количественно и лишь в отдельных случаях качественно получить рациональным путем все многочисленные экспериментальные результаты по распространению пламени в смесях CO с воздухом и кислородом. Весьма интересно проверить непосредственно правильность постулированного нами кинетического закона для скорости окисления CO.

К сожалению, до сего времени нет методов экспериментального изучения кинетики реакции при столь высоких температурах, когда реакция наполовину протекает за время 10^{-3} — 10^{-4} сек. Попробуем поэтому пойти логическим путем и, углубившись в вопрос о механизме окисления CO, попытаться отсюда найти нужный нам кинетический закон.

Уже давно существовало предположение, что катализ влагой окисления CO имеет в своей основе реакцию конверсии водяного пара $H_2O + CO = CO_2 + H_2$. Получающийся при этом водород быстро окисляется, и потому суммарная реакция окисления идет со скоростью реакции конверсии. Предполагая, что конверсия идет по простому бимолекулярному закону, мы весьма просто приходим к нужной для нас закономерности для окисления CO

$$w = Ze^{-\frac{E}{RT}}[CO][H_2O].$$

Полагая энергию активации реакции конверсии равной 25 000 *кал*, мы получаем принятый нами закон (37). К сожалению, вычисленная по указанной формуле скорость конверсии совершенно не соответствует тем скудным экспериментальным фактам, которые имеются по изучению гомогенной реакции конверсии. Как известно, в технике эта реакция идет на катализаторах, и потому гомогенной конверсией занимались случайно и очень мало. Имеются данные по скорости конверсии 1) Кондратьева [7] и 2) Томпсона [8] в кварцевых сосудах при $T \cong 1\,000°$ К. Томпсон получает для скорости конверсии в этих условиях величину $e^{-\frac{E}{RT}} = 2{,}5 \cdot 10^{-14}$, Кондратьев в 100 раз бо́льшую величину: 10^{-12}. По формуле же (37) получается значение $\sim 10^{-6}$, т. е. в 10^8 раз большее по сравнению с данными Томпсона и в 10^6 раз большее по сравнению с данными Кондратьева. Данные Томпсона следует считать более правильными, так как он экспериментировал в сосуде большого радиуса и возможность катализа стенкой у него менее вероятна, чем у Кондратьева. Во всяком случае мы видим, что не может быть и речи о таком простом объяснении закона (37).

Исследования скорости реакции окисления CO при температурах порядка 1 000° К в присутствии водяного пара показывают, что реакция эта является сложным цепным процессом, причем скорость ее пропорциональна $[CO]\,[H_2O]$ и обратно пропорциональна $[O_2]$. Однако, весьма вероятно, что при этих условиях первичные активные центры, необходимые для начала цепи, зарождаются в стенках сосуда в результате гетерогенного процесса, чего, конечно, нет при высоких температурах и особенно в пламени. Поэтому экстраполяция данных, полученных при указанных выше условиях, к пламени вряд ли будет справедливой. Кроме того, реакция в замкнутых сосудах изучена также очень слабо. Однако, мы имеем полное основание утверждать, что реакция, являющаяся цепной при $T \cong 1\,000°$, останется цепной и при сколь угодно высокой температуре. Кроме того, хорошо известно, что пламена влажного CO испускают спектр радикалов OH. Более того, Кондратьев количественно измерил (методом поглощения света) концентрацию радикалов OH в разреженных пламенах влажного CO, имеющих температуру 1 000—1 200° К, и показал, что концентрация [OH] в тысячи раз превосходит ее равновесное значение. Эти факты определенно говорят за то, что радикал OH является одним из активных центров цепной реакции окисления CO.

Разбирая всевозможные цепные схемы такого рода, мы пришли к заключению, что лишь одна из них логически возможна при высоких температурах. Эта схема состоит из последовательности следующих элементарных реакций:

$$\left.\begin{array}{ll} 1. & H + O_2 = OH + O \\ 2. & CO + OH = CO_2 + H \end{array}\right\} \text{ цепь}$$

$$3. \quad O + CO = CO_2$$

$$4. \quad O + H_2 = OH + H \qquad \text{разветвление цепи}$$

$$5. \quad OH + H_2 = H_2O + H$$

Вследствие разветвления цепи суммарная реакция окисления будет ускоряться со временем до тех пор, пока концентрации OH и H не достигнут такой величины, когда обратная реакция обрыва цепи $OH + H \rightarrow H_2 + O$ (4') не уравновесит прямой реакции $O + H_2 \rightarrow OH + H$. После этого установится стационарная реакция окисления. При этом легко показать, что прямые реакции 4 и 5 будут уравновешены обратными реакциями, т. е. в зоне реакции будут иметь место равновесия

$$4.\ O + H_2 \rightleftarrows OH + H \text{ и } 5.\ OH + H_2 \rightleftarrows H_2O + H.$$

Константы равновесия K_4 и K_5 этих реакций хорошо известны.

Что касается констант K_1, K_2 и K_3 скоростей реакций 1, 2 и 3, то здесь дело обстоит хуже. Для констант K_1 и K_2 приблизительно известны энергии активации $E_1 = 26\,000 \pm 4\,000$, $E_2 = 10\,000 \pm 3\,000$. Предэкспонент для первой реакции неизвестен, для второй — порядка $0{,}01Z$. Что касается константы K_3, то она совершенно не изучена. Если предположить, что реакция 3 идет при каждом тройном соударении, то при атмосферном давлении $K_3 \cong 10^{-3}$.

Если взять наиболее вероятные с экспериментальной и теоретической точки зрения значения констант, то схема приводит к кинетическому закону, который совпадает с законом (37) в смысле зависимости скорости от температуры и от концентраций [CO] и [H_2O] (дает практическую независимость от [O_2]). Однако, для смесей с избытком CO он дает абсолютную скорость реакции, примерно в 10 раз меньшую истинной. Поскольку кинетические константы элементарных реакций измерены плохо, дело, очевидно, связано с не совсем правильным выбором этих констант.

В общем мы можем сказать, что проверка новой теории на примере окисления CO приводит к удовлетворительным результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin, Verlag Springer, 1939.
2. Lewis and Elbe, J. Chem. Phys., **2**, 537, 1934.
3. Зельдович и Франк-Каменецкий, Журнал физич. химии, **12**, 100, 1938.
4. Беляев, Сборн. статей по теории взрывчатых веществ, Оборонгиз, 1940.
5. Passauer, Gas und Wasserfach, **73**, 313, 1930; Z. phys. Chem., **A 161**, 299, 1932; Fiock and Marvin, Chem. Rev., **21**, 367, 1937; Jahn, Der Zündvorgang in Gasgemischen, Oldenburg, Berlin, 1934.
6. Семенов и Зельдович, ЖЭТФ, **10**, 1940.
7. Hadman Thompson, Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., **137**, 87, 1932; **138**, 297, 1932.
8. Кондратьев, Журнал физич. химии, **11**, 336, 1937.