

VOLUME II
HIGH SPEED AERODYNAMICS
AND JET PROPULSION

COMBUSTION PROCESSES

EDITORS

B. LEWIS, R. N. PEASE,
H. S. TAYLOR

PRINCETON, NEW JERSEY
PRINCETON UNIVERSITY PRESS

1956

АЭРОДИНАМИКА БОЛЬШИХ СКОРОСТЕЙ
И РЕАКТИВНАЯ ТЕХНИКА

ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ

РЕДАКТОРЫ

Б. ЛЬЮИС, Р. Н. ПИЗ, Х. С. ТЭЙЛОР

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

С. О. АПЕЛЬБАУМА, В. А. БОРОДИНА,
Ю. Ф. ДИТЯКИНА, В. И. ЯГОДКИНА
и О. В. ЯКОВЛЕВСКОГО

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1961

Процессы горения.

Редактор А. В. Гермогенов.

Техн. редактор В. Н. Крючкова.

Корректор С. Н. Емельянова

Сдано в набор 6/IV 1961 г. Подписано к печати 2/VIII 1961 г. Бумага 70×108¹/₁₆. Физ. печ.
л. 35. Услови. печ. л. 47,95. Уч.-изд. л. 46,84. Тираж 7000 экз. Цена книги 2 р. 54 к.
Заказ № 964

Государственное издательство физико-математической литературы.

Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

Московская типография № 5 Мосгорсовнархоза. Москва, Трехпрудный пер., 9.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Ч А С Т Ь I

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Редактор *Б. Льюис*

Г л а в а I. Равновесия при высокой температуре (перевод Ю. Ф. Дитякина) . . .	15
Джемс М. Картер, Эйрджет Корпорейшн, Азуса, Калифорния; Дэвид Альтман, Лаборатория реактивных двигателей, Калифорнийский технологический институт, Пасадена, Калифорния	
§ 1. Основные проблемы горения	15
§ 2. Определение равновесного состава и термодинамических свойств продуктов сгорания	16
§ 3. Определение тепловыделения и температуры пламени	25
§ 4. Отклонения от идеального газа	27
§ 5. Отклонения от состояния равновесия при горении	31
Цитированная литература и библиография	33
Г л а в а II. Процессы расширения (перевод Ю. Ф. Дитякина)	35
Д. Альтман, Лаборатория реактивных двигателей, Калифорнийский технологический институт, Пасадена, Калифорния; Джемс М. Картер, Эйрджет Корпорейшн, Азуса, Калифорния	
§ 1. Классификация процессов истечения	35
§ 2. Термодинамические соотношения для процессов истечения	36
§ 3. Определение параметров изэнтропического течения	47
§ 4. Влияние неравновесности	51
§ 5. Двухфазный поток	56
Цитированная литература	65
Г л а в а III. Методы вычисления термодинамических параметров продуктов сгорания (перевод В. А. Бородина)	67
Стюарт Б. Бринкли мл., Лаборатория по исследованиям горения и взрывов, Питсбург, Пенсильвания	
§ 1. Введение	67
§ 2. Расчет равновесного состава	67
§ 3. Вычисление термодинамических параметров при равновесии	84
§ 4. Оценка характеристических параметров систем горючее—окислитель	94
Цитированная литература	94

Ч А С Т Ь II

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ГОРЕНИЯ

Редакторы: *Х. С. Тэйлор, Р. Н. Пиз*

Г л а в а IV. Основы химической кинетики (перевод С. О. Апельбаума) . . .	97
Хью С. Тэйлор, Химический факультет Принстонского университета, Принстон, Нью-Джерси	
§ 1. Введение	97
§ 2. Общие соображения	98
§ 3. Полупериод реакции	100
§ 4. Порядок одновременно протекающих реакций	101
§ 5. Температура и скорость химической реакции	105

§ 6.	Потенциальные энергии двух-, трех- и четырехатомных систем	107
§ 7.	Потенциальная энергия и энергия активации	110
§ 8.	Статистическая теория активированного комплекса	112
§ 9.	Теория абсолютных скоростей и теория столкновений. Их сравнение	113
§ 10.	Теория процессов первого порядка	116
§ 11.	Теория реакций третьего порядка	117
§ 12.	Реакции молекул с атомами или радикалами	119
§ 13.	Механизмы цепных реакций	121
§ 14.	Разветвляющиеся цепи и взрывы	124
§ 15.	Реакции на стенках	125
§ 16.	Газовые реакции на поверхностях. Общие принципы	127
§ 17.	Адсорбция	128
§ 18.	Адсорбционное равновесие. Изотерма адсорбции	129
§ 19.	Десорбция	130
§ 20.	Кинетика химических реакций на поверхности	130
§ 21.	Адсорбция и десорбция как процессы, определяющие скорость реакции	132
§ 22.	Подвод и отвод вещества от поверхности как ступени, определяющие скорость реакции	133
§ 23.	Кинетика реакций в твердых и газо-твердых системах	134
§ 24.	Быстрые реакции: введение	136
§ 25.	Скорости быстрых реакций	137
§ 26.	Экспериментальные методы	137
§ 27.	Неравновесные системы и системы с неравномерным распределением энергии по степеням свободы в быстрых реакциях	142
§ 28.	Устойчивость неравновесных состояний	145
	Цитированная литература	145
Глава V. Кинетика некоторых реакций окисления (перевод В. А. Бородина)		148
	Роберт Н. Пиз, химический факультет Принстонского университета, Принстон, Нью-Джерси	
§ 1.	Реакция водорода с кислородом	148
§ 2.	Реакция окиси углерода с кислородом	159
§ 3.	Окисление парафиновых углеводородов	163
§ 4.	Некоторые другие экзотермические реакции	172
	Цитированная литература и библиография	177
ЧАСТЬ III		
РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В ГАЗАХ		
Редактор <i>Б. Льюис</i>		
Глава VI. Механика реагирующих сред (перевод В. И. Ягодкина)		183
	Джон М. Ричардсон, Рамо—Вулдридж Корпорейшн, Лос-Анжелос, Калифорния; Стюарт Р. Бринкли мл., Лаборатория по исследованиям горения и взрывов, Питсбург, Пенсильвания	
§ 1.	Основные уравнения	183
§ 2.	Приложения феноменологической теории необратимых процессов	190
	Цитированная литература и библиография	193
Глава VII. Пламена в нетурбулентных взрывчатых газах		194
	Бернард Льюис и Гюнтер фон Эльбе, Лаборатория по исследованиям горения и взрывов, Питсбург, Пенсильвания	
Раздел 1. Теория фронта пламени (перевод В. И. Ягодкина)		194
§ 1.	Описание явления и общие уравнения	194
§ 2.	Специальные решения уравнений одномерного стационарного распространения пламени	200
§ 3.	Фронт пламени вблизи стока тепла. «Мертвое» пространство и гасящее расстояние	203
§ 4.	Искривленные фронты пламени	206
§ 5.	Принципы стабилизации фронта пламени в газовых потоках	207
§ 6.	Определение формы фронта пламени и структуры потока газа	212
§ 7.	Изменение количества движения и падение давления	216
§ 8.	Распространение пламени в трубах	217

§ 9.	Тепловая модель зоны горения. Избыток энтальпии	220
§ 10.	Принципы воспламенения	221
§ 11.	Упрощенные уравнения для проведения расчетов при наличии потока тепла через фронт пламени	237
Р а з д е л 2. Экспериментальные исследования зоны горения (перевод Ю. Ф. Дитякина)		249
§ 12.	Воспламенение: опыты и сопоставление с теорией	249
§ 13.	Исследование распространения фронта пламени	255
§ 14.	Пределы устойчивости и потухания пламени, структура пламен горелок	257
Р а з д е л 3. Распространение пламени в закрытых сосудах (перевод Ю. Ф. Дитякина)		263
§ 15.	Зависимость повышения давления и распределения температуры от степени выгорания газа	263
§ 16.	Соотношение между скоростью повышения давления и нормальной скоростью распространения пламени	264
Цитированная литература		266
Г л а в а VIII. Пламя в турбулентном потоке газа (перевод О. В. Яковлевского)		268
Бэла Карловиц, Лаборатория по исследованиям горения и взрывов, Питсбург, Пенсильвания		
§ 1.	Феноменологическое описание турбулентных пламен	268
§ 2.	Работа Дамкёлера	269
§ 3.	Работа Шелкина	272
§ 4.	Измерения скорости распространения турбулентного пламени, проведенные в Национальном совещательном комитете по авиации (НАСА)	274
§ 5.	Турбулентные пламена, ограниченные стенками канала	276
§ 6.	Измерения скорости распространения турбулентного пламени в Калифорнийском технологическом институте	280
§ 7.	Другие экспериментальные исследования турбулентных пламен	281
§ 8.	Турбулентность	282
§ 9.	Турбулентная диффузия	285
§ 10.	Теория распространения пламени при крупномасштабной турбулентности	287
§ 11.	Экспериментальное измерение скорости распространения турбулентного пламени	289
§ 12.	Генерирование турбулентности турбулентным пламенем	291
§ 13.	Падение давления в пламени, диффузия турбулентности и толщина турбулентного пламени	295
§ 14.	Распространение пламени при турбулентном движении горючей смеси	297
§ 15.	Устойчивость турбулентных пламен	302
§ 16.	Количественные данные о турбулентных пламенах	303
§ 17.	Состояние исследований турбулентного пламени	303
Цитированная литература		305
Г л а в а IX. Диффузионные пламена (перевод С. О. Апельбаума)		306
К. Воль и К. У. Шипман, Химико-технологический факультет Делаварского университета, Ньюарк, Делавар		
§ 1.	Введение	306
§ 2.	Ламинарные диффузионные пламена	307
§ 3.	Переходная область между ламинарными и турбулентными диффузионными пламенами	320
§ 4.	Турбулентные пламена	324
Цитированная литература		339
Ч А С Т Ь IV		
ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ		
Редактор Р. Н. Пиз		
Г л а в а X. Горение жидких топлив (перевод Ю. Ф. Дитякина)		343
Дж. П. Лонгвелл, Эссо Рисерч энд Инжиниринг Компани, Линден, Нью-Джерси		

§ 1. Распыливание	343
§ 2. Перемешивание с воздухом и улавливание капель распыленного топлива	350
§ 3. Испарение капель топлива	358
§ 4. Горение капель топлива	367
Цитированная литература	371
Глава XI. Горение твердых топлив (перевод В. И. Ягодкина)	372
Мелвин Герштейн, Кеннет Коффин, Лаборатория реактивной техники им. Льюиса, Национальный советательный комитет по аэронавтике, Кливленд, Огайо	
§ 1. Введение	372
§ 2. Свойства твердых топлив и продуктов сгорания	372
§ 3. Соприкосновение между топливом и воздухом	374
§ 4. Механизмы окисления	375
§ 5. Воспламенение	378
§ 6. Процессы горения	383
§ 7. Истечение газов	389
§ 8. Заключительные замечания	390
Цитированная литература	390
Глава XII. Горение жидких топлив в ЖРД (перевод В. А. Бородина)	392
Дэвид Альтман и С. С. Пеннер, Лаборатория реактивных двигателей, Калифорнийский технологический институт, Пасаде-на, Калифорния	
Раздел 1. Воспламенение двухкомпонентного и однокомпонентного топлив	392
§ 1. Введение	392
§ 2. Экспериментальные методы измерения задержки воспламенения для двухкомпонентных топлив	396
§ 3. Измерения типичных задержек воспламенения самовоспламеняющихся двухкомпонентных топлив	402
§ 4. Воспламенение типичных несамовоспламеняющихся двухкомпонентных топлив	407
§ 5. Воспламенение однокомпонентных топлив	408
Раздел 2. Моторные характеристики некоторых однокомпонентных топлив	409
§ 6. Основные характеристики однокомпонентных топлив	409
§ 7. Классификация однокомпонентных топлив	410
§ 8. Рабочие характеристики однокомпонентных топлив	412
Раздел 3. Горение некоторых двухкомпонентных топлив	420
§ 9. Классификация окислителей и горючих	420
§ 10. Горение двухкомпонентных топлив в ЖРД	421
§ 11. Рабочие характеристики некоторых двухкомпонентных топлив	423
§ 12. Современные направления в исследованиях горения топлив ЖРД	427
Цитированная литература	428
Глава XIII. Горение твердых ракетных топлив (перевод Ю. Ф. Дитякина)	430
Клейтон Хаггет, компания Ром и Хаас, Филадельфия, Пенсильвания	
§ 1. Общие характеристики твердых ракетных топлив	430
§ 2. Термическое разложение компонентов ракетного топлива	434
§ 3. Горение двухкомпонентных ракетных топлив	444
§ 4. Скорость горения ракетных топлив	450
§ 5. Теория горения твердых ракетных топлив	461
§ 6. Механизм горения составных твердых ракетных топлив	470
§ 7. Воспламенение твердых ракетных топлив	472
Цитированная литература	476

ЧАСТЬ V

ДЕТОНАЦИЯ В ГАЗАХ, ЖИДКОСТЯХ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Редактор Р. Н. Пиз

Глава XIV. Детонация в газах, жидкостях и твердых веществах (перевод С. О. Апелльбаума)	481
А. Р. Уббелоде, Химический факультет, Университет королевы, Бельфаст, Ирландия; Джон Копп, Химический факультет, Университет в Данди, Шотландия	
Раздел 1. Экспериментальные методы исследования детонации	481
§ 1. Введение	481
§ 2. Измерение скорости детонации	481
§ 3. Температуры детонации	485
§ 4. Скорости течения	485
§ 5. Другие эксперименты	486
Раздел 2. Физико-химическое рассмотрение процессов детонации в газах, жидкостях и твердых веществах	486
§ 6. Некоторые характерные различия между детонацией и взрывом	486
§ 7. Уравнения состояния при детонации	488
§ 8. Продолжительность процесса выделения энергии при детонации	489
§ 9. Связь между продолжительностью выделения энергии и боковым отводом газов	490
§ 10. Данные о выделении энергии в устойчивых режимах	492
§ 11. Механизм активирования и распространения детонации	495
Раздел 3. Предельные условия устойчивой детонации	497
§ 12. Условия, при которых детонация затухает или не возникает	497
§ 13. Макроиницирование детонации. Калиброванные импульсы, вызывающие детонацию	498
§ 14. Переход от макроскопического горения к детонации	501
§ 15. Микроиницирование детонации. Чувствительность взрывчатых веществ	503
Раздел 4. Развитие методов физико-химических исследований процессов детонации	506
§ 16. Основные параметры детонации	506
§ 17. Исследования предельных случаев распространения детонации	506
§ 18. Непосредственное микроиницирование	507
Цитированная литература	507

ЧАСТЬ VI

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ В ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЯХ

Редактор Р. Н. Пиз

Глава XV. Получение энергии в ядерных реакциях (перевод В. И. Ягодкина)	511
Г. Судэк, Физический факультет, Нью-йоркский колледж, Нью-Йорк	
§ 1. Введение	511
§ 2. Атомные ядра	512
§ 3. Ядерная энергия	514
§ 4. Ядерные реакции	518
§ 5. Обобщения и выводы	536
Цитированная литература и библиография	542

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Настоящая книга представляет собой перевод II тома серии «Аэродинамика больших скоростей и реактивная техника», выпускаемой издательством Принстонского университета (США) под редакцией Т. Кармана, Х. Л. Драйдена, Х. С. Тэйлора, Дж. В. Чэрика, М. Саммерфилда и К. П. Доналдсона. Редакторы серии поставили перед собой задачу создать труд, содержащий ясное и квалифицированное изложение как основных направлений развития аэродинамики больших скоростей, так и связанных с нею проблем. «Наша цель заключается в том, чтобы выделить основные проблемы аэродинамики больших скоростей и реактивной техники, создать теоретический аппарат для исследования этих проблем и попытаться указать те направления, в которых исследования могут оказаться наиболее плодотворными», — писали редакторы серии К. Доналдсон и Дж. Чэрик. Выполнение столь обширной программы предполагает совместную работу более ста ученых и инженеров, представляющих многие отрасли науки и техники США и других стран.

Серия состоит из двенадцати томов, в которых последовательно описываются свойства газов, жидкостей и твердых тел, процессы горения, даются сведения по основам газовой динамики, о ламинарных и турбулентных течениях, о теплопередаче в турбулентных потоках, по теоретическим методам аэродинамики больших скоростей, по аэродинамике частей самолета и самолета в целом, об экспериментальных методах исследования и физических измерениях, по аэродинамике турбин и компрессоров и по проектированию газовых турбин и реактивных двигателей. Так как в данной книге встречаются многочисленные ссылки на различные тома этой серии, мы приводим здесь их названия.

I. Thermodynamics and Physics of Matter. (Editor F. D. Rossini.)

II. Combustion Processes. (Editors: B. Lewis, R. N. Pease, H. S. Taylor.)

III. Fundamentals of Gas Dynamics. (Editor H. W. Emmons.) Готовится к печати русский перевод (ИЛ).

IV. Laminar Flows and Transition to Turbulence. (Editor C. C. Lin.)

V. Turbulent Flows and Heat Transfer. (Editor C. C. Lin.)

VI. General Theory of High Speed Aerodynamics. (Editor W. R. Sears.) Готовится к печати русский перевод (Воениздат).

VII. Aerodynamic Components of Aircraft at High Speeds. (Editors: A. F. Donovan, H. R. Lawrence.) Русский перевод: Аэродинамика частей самолета при больших скоростях (ИЛ, 1959).

VIII. High Speed Problems of Aircraft and Experimental Methods. (Editors: A. F. Donovan, H. R. Lawrence, F. Goddard, R. L. Gilruht.)

IX. Physical Measurement in Gas Dynamics and Combustion. (Editors: R. W. Ladenburg, B. Lewis, R. N. Pease, H. S. Taylor.). Русский перевод: Физические измерения в газовой динамике и при горении (ИЛ, 1957).

X. Aerodynamics of Turbines and Compressors. (Editor W. R. Hawthorne.)

XI. Design and Performance of Gas Turbine Power Plants. (Editors: W. R. Hawthorne, W. T. Olson.)

XII. Jet Propulsion Engines. (Editor O. E. Lancaster.)

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ РЕДАКТОРОВ АМЕРИКАНСКОГО ИЗДАНИЯ КО ВТОРОМУ ТОМУ

Этот том посвящен всестороннему рассмотрению процессов горения, включая химическую кинетику, кинетику процессов переноса, гидродинамику и термодинамику. Здесь рассмотрены вопросы о скоростях химических реакций, о распространении химической реакции вместе с фронтом пламени и детонационными волнами, о влиянии турбулентности на фронт пламени, а также процессы одновременного перемешивания и горения топлив вместе с окислителями и химическое равновесие. Эти вопросы являются основными для понимания роли горения в процессах, происходящих в реактивных двигателях. После обзора основных принципов рассматриваются процессы воспламенения и распространения пламени в газах, а также горение жидких и твердых топлив. Последние главы книги посвящены процессам детонации и принципам получения ядерной энергии.

Рукописи отдельных глав были получены в 1951 г., а в исправленном виде — в конце 1952 г. и начале 1953 г. К сожалению, возникали задержки в получении разрешения на публикацию отдельных рукописей. Это задержало опубликование и нарушило порядок выхода этого тома в серии. Тем не менее редакторы постарались сделать все возможное, чтобы материалы, представленные в книге, отражали современное состояние науки.

Б. Льюис, Р. Н. Пиз, Х. С. Тэйлор

Ч А С Т Ь I

*ТЕРМОДИНАМИКА
ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ*

РЕДАКТОР
Б. ЛЬЮИС

РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Джеймс М. Картер, Дэвид Альтман

§ 1. Основные проблемы горения. Изучение процессов горения при высокой температуре связано с двумя основными проблемами. Первой из них является определение состава и количества возможных продуктов горения, а также выяснение термодинамических свойств смеси при различных условиях горения. Для выполнения расчетов условия, при которых происходит горение, всегда приходится идеализировать. Так, процесс горения в ракетном или воздушно-реактивном двигателе принимается стационарным; горение при запуске или остановке двигателя рассматривается отдельно с помощью приближенных методов, основанных на результатах изучения стационарного горения.

Применение термохимии и термодинамики к анализу процесса горения требует либо введения некоторых дальнейших упрощений, либо наличия значительно более подробных исходных данных, чем обычно имеется. Так, расчеты горения в ракетных и воздушно-реактивных двигателях в действительности проводятся в предположении, что процесс горения происходит в малом элементе массы, который впрыскивается в двигатель как часть неограниченного потока одинаковых элементов и проходит через двигатель с очень малой скоростью и при постоянном давлении. Камера сгорания двигателя считается достаточно длинной для того, чтобы в ней могло быть достигнуто равновесие; стенки камеры принимаются достаточно далеко расположенными, чтобы не оказывать влияния, так как рассматриваемый элемент окружен идентичными с ним элементами.

Подобным же образом при рассмотрении взрывов, которые могут происходить в артиллерийских орудиях, или при анализе устройств прерывистого действия расчеты в действительности производятся для элемента массы данной плотности, окруженного идентичными элементами той же плотности, расположенными в сосуде достаточной величины, чтобы он не оказывал другого влияния на рассматриваемый элемент, кроме того, чтобы поддерживать плотность постоянной.

Совершенно очевидно, что в большинстве случаев эти условия далеко не выполняются и что должны были бы рассматриваться эффекты, обусловленные скоростью распространения пламени, перемешиванием, тепловыми потерями в стенки и другими явлениями. Однако принятые упрощенные условия делают более простым и обеспечивают достаточно точное определение эффективности процессов горения. Если эти условия выполнены, то, как указано в томе I, главы I и III [27], состав продуктов горения и их термодинамические свойства определяются из условий равновесия реагирующих веществ.

Дальнейшее упрощение можно получить, если считать продукты горения идеальными газами, что близко к действительности для большинства процессов, происходящих в ракетных и воздушно-реактивных двигателях. Отклонения, которые могут возникать при высоких давлениях или в процессах, протекающих с очень большой скоростью, рассмотрены в [27] и в других книгах по термодинамике [1—3].

Второй проблемой является определение количества тепла, освобожденного при горении, максимальной достижимой температуры горения или работы, которая может быть получена при соблюдении установленных выше упрощений и при условиях, в которых происходит горение. Обычно принимаемые условия соответствуют адиабатическому горению при постоянном давлении или при постоянном объеме. Значительно более сложные условия имеют место, если принимать во внимание теплопередачу или внешнюю работу. Эти условия рассматривались Льюисом и Эльбе [4], а также Хиршфельдером [5].

Процесс горения может быть представлен так:

горючая смесь $(p_1, V_1, T_1) =$ продукты горения $(p_2, V_2, T_2) + Q$ ккал, (1.1)

где величина Q определяется выражением

$$E_{V_2, T_2} - E_{V_1, T_1} = -Q - \int_{p_1, V_1}^{p_2, V_2} p dV.$$

В предыдущем выражении химический состав горючей смеси и начальное состояние известны, а должны быть определены состав продуктов сгорания и их состояние.

Эта задача может быть для удобства разделена на две части: определение равновесного состава продуктов сгорания и их термодинамических свойств и определение температуры пламени и освободившегося тепла, или произведенной работы для различных состояний продуктов горения.

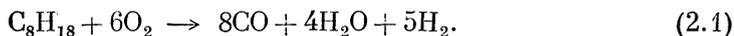
§ 2. Определение равновесного состава и термодинамических свойств продуктов сгорания. Состав и термодинамические свойства равновесных продуктов горения однозначно зависят, как показано в [27] (гл. I и III), от элементарного состава, температуры и давления (или объема системы). В частности, при определенных температуре и давлении они не будут зависеть от теплоты образования горючих веществ или от их теплоты реакции. (Однако эти величины будут определять тот диапазон температур, в котором вычисляются состав и термодинамические свойства продуктов сгорания, так как они определяют начальную энергию системы.)

Например, равновесный состав и термодинамические свойства продуктов горения горючих смесей: $6C + 3H_2 + 4O_2$, $3C_2H_2 + 4O_2$ и $C_6H_6 + 4O_2$ — для любых выбранных температур и давлений являются идентичными. Температуры пламени, количества выделяющегося тепла или соответствующие значения работы сильно отличаются вследствие различных начальных энергий этих систем. Величины этих энергий определяются из основных уравнений сохранения энергии.

Равновесный состав продуктов сгорания. Условия равновесия для продуктов горения могут быть получены из термодинамических данных и суммарного содержания элементов. Для многих реакций величины констант равновесия могут быть вычислены либо из результатов опытов, либо по данным спектроскопических измерений. В некоторых случаях константы равновесия можно вычислить, исходя из величин свободной энергии. Теория условий равновесия рассмотрена в [27] (гл. I); там же приведена соответствующая литература.

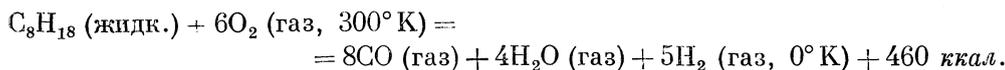
При выборе компонентов, которые считаются существенными и соответствуют данному равновесному состоянию, всегда имеется элемент произвола. Часто предполагают, например, что компоненты, весовое содержание которых составляет 0,01—0,1%, вообще отсутствуют. Однако такое предположение не всегда оправдано; очевидно, что равновесное содержание компонента, равное 0,01% всего числа молей, для реакции, в которой изменение энергии составляет 150 *ккал/моль*, является более существенным при определении состояния системы, чем содержание компонента, равное 0,1% числа молей, в реакции с изменением энергии в 10 *ккал/моль*.

Грубо приближенный расчет, в котором принимается, что тепло, выделяемое в процессе горения, передается лишь продуктам горения, устойчивым при температурах окружающей среды, позволяет при известных величинах удельных теплоемкостей этих продуктов определить верхний предел температуры горения. При этой температуре определяется равновесная концентрация продуктов, содержащих все имеющиеся элементы. В виде примера можно рассмотреть горение смеси бензина (взятого в виде октана C_8H_{18}) с кислородом. Типичная для ракетного двигателя реакция может быть приближенно записана следующим образом:



(В реакциях горения, содержащих углерод, водород и кислород, существует следующее полезное правило для определения продуктов реакции: 1) окислить углерод в CO, 2) использовать оставшийся кислород для окисления водорода в воду и 3) если еще остался кислород, то окислить CO в CO_2 .)

Если бы эта реакция происходила при 300° K и продукты горения сохраняли эту температуру, то освобожденное тепло составило бы около 425 *ккал*. Охлаждение продуктов горения до 0° K освободило бы дополнительно 35 *ккал*. Таким образом, полное количество выделенного тепла может быть выражено следующим образом:



Если все выделенное тепло используется для повышения температуры, то из таблиц энтальпии продуктов сгорания следует, что температура оказывается близкой к 3000° K. Рассмотрение констант равновесия для различных реакций, которые могли бы иметь место, показывает, что реакция водяного газа такова, что присутствует CO_2 ; что водяной пар диссоциирует на OH, H_2 и O_2 ; H_2 и O_2 диссоциируют на H и O соответственно, но вследствие большого избытка H_2 концентрации O_2 и, особенно, O будут весьма незначительны. Поэтому для первоначальной оценки можно учитывать CO, CO_2 , H_2 , H_2O , OH и H.

При расчете равновесного состава исходят из системы уравнений, число которых должно быть равно числу всех подлежащих определению неизвестных.

Эти уравнения распадаются на две группы: на уравнения сохранения вещества

$$n = \sum n_i, \quad (2.2)$$

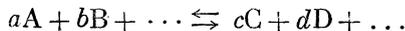
$$(M) = \sum (n_{iM}) \cdot n_i, \quad (2.3)$$

$$(N) = \sum (n_{iN}) \cdot n_i \text{ и т. д.}$$

и уравнения равновесия

$$K_i f = \frac{f_C^c \cdot f_D^d \cdots}{f_A^a \cdot f_B^b \cdots} \quad (2.4)$$

Первое уравнение показывает, что общее число молей равно сумме чисел молей компонентов. Следующая за ним система уравнений выражает тот факт, что общее число грамм-атомов каждого элемента, обозначенное через (M), (N) и т. д., распределено между молекулярными компонентами n_i , содержащими в компоненте i n_{iM} атомов элемента M. Третья система уравнений представляет собой обычные уравнения равновесия газовых реакций:



В уравнениях равновесия величина f представляет собой фугативность. Переход к давлениям, мольной долевым концентрациям и т. д. производится путем использования соответствующих множителей Q_p , Q_x и т. д., содержащих фугативность как функцию давления или плотности. Эти соотношения даны в главах I и III. Нижеследующие уравнения равновесия наиболее часто используются при расчете горения углеродсодержащих топлив. Применяемая нумерация констант предложена Хиршфельдером [5]; все последующие ссылки на константы равновесия или реакции следуют этой нумерации. Необходимо подчеркнуть, что так как в этих уравнениях используются давления, то они являются точными лишь постольку, поскольку применимы законы идеального газа. Если имеются заметные отклонения, то давления должны быть заменены фугативностями

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}, \quad K_5 = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}, \quad K_6 = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad K_7 = \frac{p_{\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}},$$

$$K_8 = \frac{p_{\text{N}}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}}, \quad K_9 = \frac{p_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}, \quad K_{10} = \frac{p_{\text{OH}} \cdot p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

В простейших случаях, когда имеется один или два элемента и два или три молекулярных компонента, эти уравнения могут быть решены алгебраически. Однако в общем случае вследствие большого числа и сложности этих уравнений это невозможно.

Для реакции, представленной уравнением (2.1), уравнения равновесия имеют следующий вид:

$$n = n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}} + n_{\text{OH}}, \quad (2.2a)$$

$$(C) = 8 = n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2},$$

$$(H) = 18 = 2n_{\text{H}_2} + 2n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}} + n_{\text{OH}}, \quad (2.3a)$$

$$(O) = 12 = n_{\text{CO}} + 2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{OH}},$$

а если применить уравнение состояния идеального газа, то

$$pV = nRT, \quad \frac{f}{p} = 1 \quad \text{и} \quad p_i = p \frac{n_i}{n},$$

$$K_{1p} = \frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{H}_2}},$$

$$K_{9p} = \left(\frac{p}{n}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.4a)$$

$$K_{10p} = \left(\frac{p}{n}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{n_{\text{OH}} \cdot n_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Приведенную систему семи уравнений с семью неизвестными нелегко решить алгебраически. В этом относительно простом случае алгебраическое решение все же можно получить, но обычно при большем числе компонентов и большем числе уравнений такой метод, как правило, непригоден.

Тогда необходимо обратиться за помощью к одному из приближенных методов. Эти методы могут быть классифицированы следующим образом: 1) метод проб, 2) метод итераций (последовательных приближений), 3) графические методы и использование имеющихся таблиц и 4) машинные методы с использованием перфорированных карточек.

1. Метод проб. Прямой метод определения равновесного состава продуктов сгорания можно осуществить путем подстановки в уравнение (2.4) пробных значений неизвестных величин, согласующихся с уравнениями сохранения вещества (2.3), так чтобы удовлетворить всем уравнениям. Для подбора пробных значений можно пользоваться простыми правилами, подобными тому, которое было дано ранее в примере с октаном и кислородом. Этот прямой метод является наименее эффективным и рекомендуется только в тех случаях, когда число компонентов невелико и когда можно сделать достаточно хорошие предположения о составе продуктов сгорания.

Однако метод проб можно эффективно применить и к более сложным системам, если число рабочих уравнений сначала уменьшить путем алгебраических подстановок. Ниже показан общий метод расчета систем с С, Н, О и N, содержащих до 10 компонентов.

Обозначим число молей компонентов следующими символами:

$$\begin{aligned} a &= n_{\text{H}_2}, & f &= n_{\text{N}_2}, \\ b &= n_{\text{H}_2\text{O}}, & g &= n_{\text{NO}}, \\ c &= n_{\text{CO}}, & h &= n_{\text{OH}}, \\ d &= n_{\text{CO}_2}, & i &= n_{\text{H}}, \\ e &= n_{\text{O}_2}, & j &= n_{\text{O}}. \end{aligned}$$

Эти десять неизвестных связаны посредством уравнений (2.3) и (2.4) следующим образом:

$$\frac{bc}{ad} = K_1, \quad (2.5)$$

$$\frac{ga}{\frac{1}{f^2b}} = K_3 \left(\frac{n}{p} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.6)$$

$$\frac{a^2e}{b^2} = K_6 \left(\frac{n}{p} \right), \quad (2.7)$$

$$\frac{aj}{b} = K_7 \left(\frac{n}{p} \right), \quad (2.8)$$

$$\frac{i}{\frac{1}{a^2}} = K_9 \left(\frac{n}{p} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.9)$$

$$\frac{ha^{\frac{1}{2}}}{b} = K_{10} \left(\frac{n}{p} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.10)$$

$$c + d = (C), \quad (2.11)$$

$$b + c + 2d + 2e + g + h + j = (O), \quad (2.12)$$

$$2a + 2b + h + i = (H), \quad (2.13)$$

$$2f + g = (N), \quad (2.14)$$

где (C), (O), (H) и (N) представляют общее число грамм-атомов элементов, n — общее число молей в равновесной смеси и p — полное давление. Индексы при K обозначают определенные равновесия, заданные уравнениями (2.4). Несмотря на то, что n точно определяется равенством

$$n = a + b + c + d + e + f + g + h + i + j,$$

небольшие изменения величины n не влияют на концентрации компонентов. Это позволяет без большой потери точности выбирать приближенное значение n в уравнениях (2.6)—(2.10).

Рассмотренные выше десять уравнений теперь могут быть упрощены и сведены к следующим трем рабочим уравнениям:

$$b = \frac{(H) - 2a - K_9 (n/p)^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{2}}}{2 + \frac{K_{10} (n/p)^{\frac{1}{2}}}{a^{\frac{1}{2}}}}, \quad (2.15)$$

$$g = (O) - (C) \frac{K_1 a + 2b}{K_1 a + b} - b \left[\frac{K_{10} (n/p)^{\frac{1}{2}}}{a^{\frac{1}{2}}} + \frac{K_7 (n/p)^{\frac{1}{2}}}{a} \right] - 2K_6 \left(\frac{n}{p} \right) \frac{b^2}{a^2}, \quad (2.16)$$

$$\frac{2g^2 a^2}{K_3^2 (n/p) b^2} + g - (N) = 0. \quad (2.17)$$

Уравнения (2.15)—(2.17) являются основными уравнениями, к которым может быть применен метод проб. Выбирается правдоподобное значение $a = n_{10}$. Тогда величины b и g определяются прямо из уравнений (2.15) и (2.16). Величины a , b и g , полученные таким образом, затем подставляются в уравнение (2.17). Ненулевые решения уравнения (2.17) требуют новых пробных значений a , пока это уравнение не будет удовлетворено. Если уравнение (2.17) удовлетворено, то все другие компоненты получаются просто из уравнений (2.5)—(2.14).

Включение компонента n_N , который появляется при очень высоких температурах, или компонентов, содержащих другие элементы, как сера или фтор, может быть выполнено по этой же схеме.

2. Метод итераций (последовательных приближений). Вкратце этот метод состоит в определении (путем наблюдения или как-либо иначе) того, какие компоненты присутствуют в наибольших количествах, и решении меньшего числа уравнений, содержащих только эти компоненты. После этого компоненты, содержащиеся в меньших количествах, определяются по основным компонентам путем использования уравнений равновесия, а концентрация основных компонентов корректируется с помощью уравнений сохранения вещества. Далее, пользуясь исправленными значениями, определяют новые соотношения для основных компонентов и вычисляют вторую систему значений для второстепенных компонентов. Этот процесс продолжают до тех пор, пока при повторении не будет наблюдаться изменения концентраций. Очевидно, что расчеты по этому методу можно продолжить вплоть до получения значений любой требуемой точности. Обычно процесс заканчивается при некотором заранее определенном пределе точности, например, равном 0,1 или 0,01% по числу молей.

В приведенном примере в первом приближении принимается, что H и OH отсутствуют. Затем для основных компонентов алгебраически решаются уравнения (2.2), (2.3) и уравнение равновесия водяного газа (2.4). Это приводит к простому квадратному уравнению, так как p и n не входят в урав-

нение равновесия. Затем из второго и третьего уравнений (2.4) вычисляются количества Н и ОН. Далее, из уравнения (2.3) вычисляются вторые приближения для (Н) и (О) по соотношению $(\text{Н})' = (\text{Н}) - n_{\text{Н}} - n_{\text{ОН}}$ и $(\text{О})' = (\text{О}) - n_{\text{ОН}}$. Эти величины второго приближения используются в качестве первого шага при расчете новых величин для основных компонентов, а эти последние в свою очередь используются опять для вычисления величин Н и ОН.

В качестве конечного шага проверяются равновесия, которые могли не учитываться при составлении уравнений. (В данном случае наиболее вероятной может быть диссоциация водяного пара на водород и кислород.) Если, основываясь на равновесных величинах, найденных выше для пара и водорода, действительно доказано, что количество кислорода незначительно, то процедура является законной. Однако если количество кислорода сравнимо с количествами других второстепенных компонентов, то уравнения (2.2)—(2.4) должны быть переписаны с включением этого компонента и процесс должен быть снова повторен.

Рассмотренный выше процесс сравнительно прост, если состав горючей смеси отличается от стехиометрического состава. Это как раз реализуется для большинства ракетных топлив, которые обычно горят при недостатке кислорода, а также для топливно-воздушных смесей турбореактивных двигателей и т. д., которые горят при избытке кислорода. Это значит, что некоторые компоненты присутствуют в больших количествах, которые мало изменяются от присутствия второстепенных компонентов. Поэтому итерационный процесс сходится очень быстро.

По мере того как состав горючей смеси приближается к стехиометрическому, итерационный процесс становится все менее эффективным, особенно при высоких температурах. Так, если имеется избыток водорода или кислорода в смеси углеводородов с кислородом, то можно уверенно принять, что основными компонентами являются H_2O и H_2 (или O_2), а концентрации ОН, Н, О, O_2 или H_2 можно довольно легко определить.

При стехиометрическом составе смеси концентрации многих или всех компонентов, кроме H_2O , приблизительно равны и изменение в количестве одного компонента вызывает для других изменения того же порядка. При этих условиях итерационный процесс сходится очень медленно. При точно стехиометрическом составе в случае пара, углекислоты и некоторых других важных веществ работа, затрачиваемая при расчете, оказывается все же не слишком большой в силу наличия только одного конечного компонента. Но для большинства горючих смесей состав не является точно стехиометрическим и процесс горения состоит из нескольких химических реакций.

Бринкли и другие [6, 7, 8] предложили ряд систематических методов итерации. Некоторые из более сложных методов для сильно диссоциированных систем при составе, близком к стехиометрическому, сходятся даже быстрее [9, стр. 187].

Один из методов (Заксель и др. [10, стр. 620]), который применяется при наличии электронных счетных машин, заключается в том, что все уравнения равновесия (2.4) преобразуются к логарифмической форме. Тогда они становятся простыми линейными уравнениями и поддаются расчетам на машинах.

3. Графические методы и таблицы для расчетов некоторых важных систем в определенном диапазоне составов смеси были разработаны Винтерницем, Гафом, Колвертом и Касснером [10, стр. 620; 11; 12]. Эти методы, а также машинные методы, в которых используются перфорированные карточки, более подробно описаны в главе III данной книги.

Из сказанного выше следует, что при обычно встречающихся температурах горения определение равновесного состава продуктов сгорания является сложным и трудоемким процессом. Даже если требуется

определить только состав продуктов сгорания при температуре пламени, то должны быть сделаны два или три таких расчета равновесия, так как первоначальная оценка температуры пламени (для которой требуется знать состав продуктов сгорания) обычно сопряжена с заметной ошибкой. Если состав продуктов сгорания требуется знать не только при температурах пламени во всем диапазоне давлений или плотностей, но и при более низких температурах и давлениях, соответствующих процессу расширения, то число расчетов сильно возрастает.

Интерполяция равновесного состава продуктов сгорания. Часто бывает желательно знать равновесный состав продуктов сгорания при температурах или давлениях, отличающихся от тех, для которых были проведены вычисления¹⁾. При различии температур наиболее точный метод состоит в использовании значений констант равновесия для каждой данной температуры. Они могут быть интерполированы весьма точно, так как вообще график зависимости $\ln K$ от температуры T представляет собой почти прямую линию. Если определяются составы смеси при других давлениях, то должна быть сделана новая серия расчетов равновесия, так как в уравнении (2.4) входит давление. Если для нескольких температур и давлений расчеты уже были сделаны, то равновесный состав продуктов сгорания для промежуточных температур и давлений можно найти простым графическим способом. Этот метод можно также применить и для близкой экстраполяции. Если количества различных компонентов нанести на логарифмическую шкалу полулогарифмической бумаги, на обыкновенную шкалу которой нанесена температура (при постоянном давлении) или давление (при постоянной температуре), то получатся приблизительно прямые линии. Способ поэтому заключается в том, чтобы построить в полулогарифмическом масштабе такие графики для минимального числа компонентов (начиная с компонентов, входящих в наименьших количествах), достаточного, чтобы полностью определить состав продуктов сгорания, и интерполировать для промежуточных температур или давлений. При построении графиков для компонентов, входящих в наименьших количествах, достигается наибольшая точность, так как эти компоненты подвергаются наибольшему изменению в процентном отношении при изменении температуры или давления. Количества других (основных) компонентов определяются затем по уравнению (2.3), а общее число молей газа — по уравнению (2.2). Даже в тех случаях, когда этот метод не обеспечивает желаемой точности, им можно пользоваться для того, чтобы при точных вычислениях с помощью метода итераций избежать вычислений по всем ступеням, за исключением последней.

Термодинамические свойства. Как и в случае состава продуктов сгорания, термодинамические свойства газов являются функциями элементарного состава, температуры, давления или объема. Однако для энергетических величин возникает необходимость выбрать нулевую точку. Выбор этой точки может быть совершенно произвольным, но после того как она выбрана, все термодинамические величины должны быть отнесены к ней. Общеупотребительно несколько таких нулевых точек. Часто применяются две системы отсчета: в одной из них за нуль принимается энергия системы, устойчивой при комнатной температуре (25°C , 300°K , 70°F) и давлении 1 атм , в другой — энергия системы, гипотетически устойчивой, при 0°K и 1 атм ; продукты сгорания обычно считаются идеальными газами при этой температуре. Так как выпускается все больше таблиц энтальпии, энтропии

¹⁾ Чувствуется определенная потребность в таблицах или графиках для наиболее важных систем с приемлемо близкими интервалами по составу продуктов сгорания, основанных на тех же константах равновесия, уравнениях состояния и т. д. За основу могут быть взяты таблицы величин химической термодинамики, разработанные Бюро стандартов [13].

и т. д., приведенных к температуре 0°K , то эта вторая система отсчета заслуживает особенного внимания (см. гл. II п [27], А).

В расчетах, учитывающих смещение химического равновесия во время расширения, более логичными являются две другие системы отсчета. Первой из них является система при температуре окружающей среды, второй — при температуре 0°K . Последняя имеет то преимущество, что она ближе соответствует теоретическим соображениям относительно абсолютной энтальпии, энтропии и т. д. В настоящее время эта система имеет практический недостаток, заключающийся в том, что теплоты образования при 0°K неизвестны и что в некоторых случаях неизвестна разность энтальпий при окружающей температуре и 0°K . Однако этот недостаток быстро исправляется [13]. Эта система отсчета используется в последующем анализе, так как она дает более простые формулы. Если применяется какая-либо другая система отсчета, то ко всем термодинамическим параметрам прибавляется постоянная. Так как в расчеты горения и расширения входят только разности величин, то эта постоянная в конечном результате исключается.

Энтальпия и внутренняя энергия равновесной смеси продуктов сгорания при различных температурах и давлениях (или плотностях) могут быть разделены на две части. Первая часть обусловлена теплотой, или энергией реакции при исходной температуре, соответствующей переходу вещества от стандартного состава исходных веществ при нулевой температуре к равновесному составу продуктов сгорания при той же температуре. Вторая часть представляет собой изменение энтальпии, или внутренней энергии при нагреве этой смеси от нулевой температуры до температуры T плюс эффекты, обусловленные переходом от состояния идеального газа при давлении 1 атм к состоянию при рассматриваемом давлении или плотности. Эти соотношения выражаются следующими уравнениями:

$$H = \sum n_i (\Delta H_f^0)_i + \sum n_i (H_T^0 - H_0^0)_i + n \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp, \quad (2.18)$$

$$E = \sum n_i (\Delta E_f^0)_i + \sum n_i (E_T^0 - E_0^0)_i + n \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.19)$$

Здесь n_i есть число молей i -го компонента при температуре T ; ΔH_f^0 и ΔE_f^0 — теплота и энергия образования i -го компонента при 0°K из элементов при 0°K ; величины $H_T^0 - H_0^0$ и $E_T^0 - E_0^0$ представляют собой интегралы от удельной теплоемкости i -го компонента в пределах от 0°K до T .

Если за нулевую точку энергии принята энергия системы элементов, взятых при температуре окружающей среды (298°K), то уравнение (2.18) перейдет в

$$H = \sum n_i [\Delta H_f^0(298)]_i + \sum n (H_T^0 - H_{298}^0)_i + \dots \quad (2.18a)$$

Аналогичное уравнение получим вместо (2.19). Если в качестве нуля энергии взять химический состав, устойчивый при температуре окружающей среды, то первый член правой части уравнения (2.18a) заменится на $\sum \Delta n_i \Delta H_f^0(298)$, где Δn_i есть изменение i -го компонента при переходе от состава, устойчивого при 298°K , к равновесному составу продуктов сгорания при температуре T . (Отметим, что преимуществом выбора нуля энергии при температуре, равной 0°K , является то, что $\Delta H_f^0 = \Delta E_f^0$ и $H_0^0 = E_0^0$.) Последние члены в уравнениях учитывают изменение энтальпии или внутренней энергии при изменении давления или объема. Для идеальных газов эти члены равны нулю. В общем случае, согласно Бриджмену [14], имеем термодинамические

формулы для H и E :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.20)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (2.21)$$

Численные значения в этих уравнениях определяются по уравнению состояния газовой смеси.

Значения энтропии горючих смесей можно определить несколькими путями. Для многих веществ имеются таблицы энтропии для стандартного состояния при давлении 1 атм [13]. Энтропия смеси определяется по формуле

$$S^0 = \sum n_i S_i^0 - nR \sum X_i \ln X_i, \quad X = \frac{n_i}{n}. \quad (2.22)$$

Для других веществ имеются таблицы свободной энергии [13]. Пользуясь соотношением $F=H-TS$, значение энтропии можно определить равенством

$$S^0 = \frac{1}{T} \sum n_i (H_T^0 - H_0^0)_i - \sum n_i \left(\frac{F_0 - H_0^0}{T}\right)_i - nR \sum X_i \ln X_i. \quad (2.23)$$

В обоих приведенных выше равенствах член $nR \sum X_i \ln X_i$ является энтропией смешения всех компонентов, каждый из которых до получения смеси находится при 1 атм, а смесь также находится при атмосферном давлении.

Для того чтобы получить значение энтропии при данном давлении или объеме, к указанным величинам должно быть прибавлено изменение энтропии в зависимости от давления или объема. Это изменение определяется равенством

$$S - S^0 = - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) dV. \quad (2.24)$$

В большинстве приложений, встречающихся в воздушно-реактивных и ракетных двигателях, газы можно считать подчиняющимися законам идеального газа, вследствие чего приведенное выше выражение упрощается:

$$S - S^0 = -nR \ln \frac{p}{p_0} = nR \ln \frac{V}{V_0}. \quad (2.25)$$

Удельные теплоемкости продуктов сгорания определяются выражениями

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \quad (2.26)$$

В предыдущем анализе необходимо иметь в виду, что изменения энтальпии и внутренней энергии обусловлены не только изменением температуры каждого компонента, но также и изменением равновесного состава продуктов сгорания с температурой в соответствии с уравнениями

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = & \sum \left(\frac{\partial n_i}{\partial T}\right)_p (\Delta H_f^0)_i + \sum \left(\frac{\partial n_i}{\partial T}\right)_p (H_T^0 - H_0^0)_i + \\ & + \sum n_i \left[\frac{\partial (H_T^0 - H_0^0)_i}{\partial T} \right]_p - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp, \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = & \sum \left(\frac{\partial n_i}{\partial T}\right)_V (\Delta E_f^0)_i + \sum \left(\frac{\partial n_i}{\partial T}\right)_V (E_T^0 - E_0^0)_i + \\ & + \sum n_i \left[\frac{\partial (E_T^0 - E_0^0)_i}{\partial T} \right]_V + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) dV. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Первые два члена в этих уравнениях представляют собой тепло, связанное с изменением состава продуктов сгорания, третий член представляет величину удельной теплоемкости идеального газа при постоянном составе продуктов сгорания, а последние члены учитывают отклонение газа от идеального.

Вследствие сложности этих уравнений удобный метод получения средних значений удельных теплоемкостей во всем диапазоне температур заключается в нахождении разностей по таблицам энтальпии или внутренней энергии, если эти таблицы составлены через достаточно малые интервалы температуры и давления (или объема).

Для некоторых целей требуется знать величину $\gamma = C_p / C_v$. Она может быть получена тем же способом по таблицам энтальпии и энергии. Для более точных расчетов применяется термодинамическое соотношение

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (2.29)$$

Оно может быть представлено в виде

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{C_v}{C_p} = 1 - \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (2.30)$$

где C_p есть теплоемкость при постоянном давлении, T — абсолютная температура, V — объем и p — давление. Все величины должны быть выражены в одной системе единиц. Частные производные вычисляются, исходя из состава и уравнения состояния рассматриваемой смеси. В частности, для нереагирующих смесей, подчиняющихся уравнению состояния идеального газа, приведенное выше выражение сводится к

$$\frac{C_v}{C_p} = 1 - \frac{R}{C_p}. \quad (2.31)$$

Другим термодинамическим параметром, полезным для характеристики ракетных топлив, является скорость звука

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S. \quad (2.32)$$

В курсах термодинамики [1] показывается, что это выражение сводится к

$$a^2 = \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T. \quad (2.33)$$

Здесь все требующиеся величины также можно получить, исходя из величин, вычисленных ранее, и из уравнения состояния газовой смеси.

Объем вычислений, производимых для определения состава продуктов сгорания, уравнения состояния и термодинамических свойств, будет зависеть от того, какие данные желательно получить. Этот объем может варьироваться от довольно грубой оценки характеристик для одной определенной смеси при одном давлении или плотности до подробных расчетов во всем диапазоне составов смеси для нескольких давлений или плотностей, производимых для различных условий расширения. Последние расчеты требуют составления ряда диаграмм Моляе или им эквивалентных — по одной диаграмме для каждой исследуемой смеси. Если приходится вычислять более чем одну величину, характеризующую процесс, то каждому, кто не занимался расчетами ранее, кажется удивительным, как мало дополнительных усилий требуется для охвата широкого диапазона условий горения и расширения.

§ 3. Определение тепловыделения и температуры пламени. Как подчеркивалось ранее, равновесный молекулярный состав и термодинамические свойства для любого частного атомного состава не зависят от начального

состояния смеси. Другими словами, химический состав, теплота образования и т. д. горючей смеси не влияют на конечный состав или термодинамические свойства смеси после горения, если эти свойства рассматриваются как функции температуры и давления (или плотности).

Однако как раз эти факторы и определяют тепло, выделяющееся при горении, и температуру пламени, которая может быть достигнута. Для того чтобы определить влияние этих факторов, необходимо вернуться к уравнению (1.1) и разделить его на две части. Уравнение (1.1) записывается так:

горючая смесь p_1, T_1, V_1 = продукты сгорания $(p_2, T_2, V_2) + Q$ ккал.

Оно может быть разделено на два шага:

горючая смесь $(p_1, T_1, V_1) \rightarrow$ продукты сгорания

при стандартных условиях $(p_0, T_0, V_0) + Q$ ккал (3.1).

и

продукты сгорания при стандартных условиях $(p_0, T_0, V_0) \rightarrow$

\rightarrow продукты сгорания $(p_2, T_2, V_2) + Q$ ккал.

В предыдущем параграфе рассматривались термодинамические величины, входящие во второе из этих уравнений. Величина Q_2 представляет собой просто отрицательную энтальпию или внутреннюю энергию при p_2, T_2, V_2 . Все, что требуется для определения характеристик горения, температуры пламени и других необходимых данных, заключается в оценке термодинамических величин, входящих в первое уравнение.

Количество тепла или энергии, участвующее в первом процессе, конечно, будет зависеть от термохимических свойств горючей смеси, от ее начального состояния и от принятой нулевой точки для энергии при p_0, T_0 и V_0 . Здесь особенно очевидны преимущества, которые представляет выбор нулевой точки при условиях окружающей среды. При таком выборе величина Q_0 представляет собой только теплоту, или внутреннюю энергию горения при постоянной температуре. Если исходная температура взята равной 0°K , то необходимо к обычной теплоте или энергии горения прибавить тепло, затрачиваемое на охлаждение продуктов сгорания от температуры окружающей среды до 0°K .

В связи с рассмотренным выше следует упомянуть о нескольких особых процессах. Максимальная температура пламени определяется из соотношения $Q_0 + Q_2 = 0$. Если все тепло или энергия, которые выделяются при переходе горючей смеси в продукты сгорания, находящиеся в стандартных условиях, поглощается при переходе продуктов сгорания от стандартных условий к условиям, соответствующим горению, то как при постоянном давлении, так и при постоянном объеме тепло или энергия не теряются и достигается максимальная температура. Несколько примеров даны в главах XII и XIII.

Далее тепло или энергия, которые преобразовались в кинетическую энергию или работу, можно непосредственно найти по приведенным выше уравнениям. Если конечное состояние продуктов сгорания было определено после расширения из состояния, соответствующего условиям горения, как показано в главе II, то степень превращения энергии определяется выражением

$$W = Q_0 + Q_2,$$

где Q_2 обозначает тепло или энергию, соответствующую переходу от стандартных условий к конечным. Нужно заметить, что уравнение применимо не только к расширению, при котором равновесный состав продуктов сгорания сохраняется во время расширения, но и к тому случаю, когда состав

считается замороженным либо при условиях расширения, либо при некоторой промежуточной температуре, так как Q_2 определяется как составом, так и температурой в соответствии с уравнениями (2.18) и (2.19).

§ 4. Отклонения от идеального газа. Влияние неидеальности газа на изменение равновесного состава и термодинамических свойств было принято во внимание в некоторых из рассмотренных выше уравнений. В реальных расчетах, в которых учитывается неидеальность газа, необходимо применять уравнение состояния для газов, участвующих в процессе. Пользуясь таким уравнением, находим соотношение между давлением, объемом и температурой газа в интересующем нас интервале, а для констант равновесия и термодинамических параметров могут быть введены поправки.

Уравнения состояния. Имеются различные уравнения состояния, которые были предложены с целью корректирования отклонений от законов для идеального газа. Среди них имеется: уравнение ван дер Ваальса [15], уравнение Бертло [16], уравнение Битти — Бриджмена [17], уравнение Хиршфельдера [5], особенно применимое при высоких температуре и давлении, а также многие другие зависимости, являющиеся в той или иной степени эмпирическими. Применяются также и графические зависимости. Они рассмотрены в [27].

Уравнение состояния чистого газа в общем виде может быть записано следующим образом:

$$pV = RT \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{c}{V^2} + \frac{d}{V^3} + \dots \right), \quad (4.1)$$

где b , c , d и т. д. могут быть функциями температуры. Величины b , c , d и т. д. определяются составом газа. Они обычно находятся из экспериментов, хотя в некоторых случаях могут быть вычислены и из теоретических соображений.

Для однокомпонентного чистого газа уравнение (4.1) дает определенное соотношение между температурой, объемом и давлением. Кроме того, для чистого газа можно вычислить также фугативность, от которой зависят величины поправок к константам равновесия.

Точное определение фугативности и ее применение даны в [27]. Здесь достаточно заметить, что фугативность определяется выражением

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (T = \text{const}). \quad (4.2)$$

Можно видеть, что для идеального газа $f_2/f_1 = p_2/p_1$, но для неидеальных газов это несправедливо, так как

$$\lim_{p_1 \rightarrow 0} p_1 = f_1.$$

С газовыми смесями реальные трудности возникают как при определении соотношений между p , V , T , так и в большей степени в определении фугативности. Экспериментальные данные по параметрам p , V , T газовых смесей малочисленны, и весь диапазон составов продуктов сгорания не может быть ими охвачен. Непосредственно не ясно, как должны быть скомбинированы константы в уравнении (4.1) для чистых газов, чтобы получить уравнение для газовой смеси. Далее, поскольку фугативность обычно требуется знать для индивидуальных компонентов смеси, то представляет трудность выбрать величины и пределы в интеграле уравнения (4.2).

Прежние попытки определить соотношение между p , V , T для газовых смесей были выражены законами Дальтона и Амага. По закону Дальтона давление, оказываемое газовой смесью, равно сумме парциальных давлений,

которые оказывает каждый газ, если он занимает весь объем,

$$p = n_1 p_1(T, V) + n_2 p_2(T, V) + \dots \quad (4.3)$$

По закону Амага объем, занимаемый газовой смесью, равен сумме индивидуальных объемов, каждый из которых занимает один газ при том же полном давлении,

$$V = n_1 V_1(T, p) + n_2 V_2(T, p) + \dots \quad (4.4)$$

Для идеальных газов оба закона являются точными. Закон Амага, вообще, несколько более точен, но даже при умеренных давлениях также оказывается только приближенным. Более близкие приближения для описания свойств газовых смесей требуют разработки методов подбора констант в уравнении состояния (4.1) чистых газов. В [27] изложены соображения по этим вопросам.

Вычисление констант. Константы в уравнениях состояния могут быть вычислены различными путями. Данные для оценки констант могут быть получены путем ряда измерений p , V , T в широком диапазоне их изменения; они также могут быть определены по критическим параметрам и из данных по внутримолекулярным силам.

Обширная работа по вычислению констант уравнения состояния продуктов сгорания была проделана Хиршфельдером и др. [5]. Уравнение состояния газов при высокой температуре, приспособленное для этой цели, имеет вид несколько упрощенного уравнения ван дер Ваальса:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{0,625b^2}{V^2} + \frac{0,2869b^3}{V^3} + \frac{0,1928b^4}{V^4}, \quad (4.5)$$

которое при больших плотностях переходит в предельную форму

$$\frac{pV}{RT} = \left[1 - 0,6962 \left(\frac{b}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1}. \quad (4.6)$$

В этих уравнениях силы притяжения между молекулами (члены, содержащие a в уравнении ван дер Ваальса) не учитываются. Численные коэффициенты могут быть получены теоретически для модели перекрытия твердых сфер. В диапазоне температур горения (от 1500 до 5000° К) значения b почти не зависят от температуры и принимаются постоянными. Значения b для индивидуальных газов определены из теоретического рассмотрения межмолекулярных сил. Для газовых смесей при умеренных давлениях значения b могут быть вычислены приближенно по соотношению

$$b = \sum X_i b_i,$$

где X_i есть молярная доля i -го компонента. Фаулер [18] привел соображения для определения констант с учетом взаимодействия различных молекул. Из указанных простых уравнений довольно просто выводится соотношение между p , V , T для газовых смесей. Изменения энтальпии, внутренней энергии и энтропии в зависимости от давления или плотности при постоянной температуре также легко получаются из обычных термодинамических формул:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (2.20)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p, \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (4.7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (4.8)$$

Однако зависимости констант равновесия от давления или плотности более сложны, так как они содержат фугативности отдельных компонентов. Для получения достаточно простых результатов можно считать, что газовая смесь является идеальным раствором [19] или что

$$\frac{pV}{RT} - 1 = \sum_i \left[\frac{pV}{RT} - 1 \right]_i X_i. \quad (4.9)$$

Используя это допущение и уравнение состояния, можно вычислить коэффициенты активности и фугативности компонентов смеси. Подробное описание метода расчета и табличные значения коэффициентов активности для обычных газов даны в работе [5].

Одной из трудностей применения указанных выше поправок для вычисления термодинамических параметров или даже для расчета соотношения между p , V , T является то, что все эти уравнения применимы только к газам постоянного состава. Это значит, что все рассмотренные выше частные производные должны иметь другой индекс, указывающий на постоянный состав, например $(\partial H/\partial p)_{T,n}$, и все другие величины также следует считать отнесенными к газу постоянного состава. Если отклонения от уравнения состояния идеального газа являются существенными, то требуется большое число расчетов. Так, для определения энтальпии равновесной смеси для одной температуры и ряда давлений недостаточно проинтегрировать одно уравнение типа (2.7) при различных давлениях. Для каждого давления должно быть использовано другое выражение, так как равновесный состав продуктов сгорания и, следовательно, уравнение состояния для каждого давления будут отличаться.

Влияние отклонений от идеального газа. Однако в большинстве приложений, связанных с воздушно-реактивными и ракетными двигателями, газовые смеси могут рассматриваться как подчиняющиеся уравнению состояния идеального газа.

Отклонения от поведения идеального газа воздействуют как на условия горения, так и на термодинамические параметры. Условия горения зависят главным образом от изменений фугативности, которые могут быть заметными при высоких давлениях. Так, равновесие водяного газа записывается следующим образом:

$$K_{1f} = \frac{f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2}}, \quad (4.10)$$

где f есть фугативность, равная давлению только при низких давлениях.

Это выражение может быть сведено к обычному виду, содержащему парциальные давления, при использовании коэффициентов активности $a=f/p$ (см. Бринкли и Кирквуд [10, стр. 586]). Тогда выражения для констант равновесия водяного газа будут иметь вид

$$K_{1p} G_1 = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}, \quad G_1 = \frac{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (4.11)$$

Если все коэффициенты активности принять равными единице, то $G_1=1$; тогда получим обычное выражение для констант равновесия. При больших плотностях газа отклонения от уравнения состояния идеального газа заметно влияют на коэффициенты активности и значения G существенно отличаются от единицы. Величины G для ряда равновесных состояний даны в [5]. Для иллюстрации некоторые их значения приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1

Поправки к константам равновесия

$\frac{V_0 (273^\circ \text{К. } 1 \text{ ат.м.})}{V(T, p)}$	G_1^*	$G_1^2 G_6$	G_6	G_9
50	1,090	1,090	0,916	1,010
100	1,223	1,241	0,830	1,021
200	1,736	1,991	0,661	1,045
500	17,78	74,7	0,237	1,147
1000	11,670 (3000° К)	$1,3 \cdot 10^8$ (3000° К)	0,00956	1,476

*) При высоких плотностях температура оказывает некоторое влияние на величину G .

$$\text{Равновесие водяного газа } K_1 G_1 = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

$$\text{Диссоциация углекислоты } K_1^2 K_6 G_1^2 G_6 = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2}$$

$$\text{Диссоциация пара } K_6 G_6 = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$\text{Диссоциация водорода } K_9 G_9 = \frac{P_{\text{H}}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

Приведенные цифры показывают, что увеличение плотности дает резко выраженный эффект, смещая равновесие водяного газа в сторону окиси углерода и пара. Если бы газы были идеальными, то плотность или давление не оказывали бы влияние на это равновесие. Диссоциация углекислоты во много раз увеличивается по сравнению с тем, что было бы для идеальных газов, причем настолько, что диссоциация при очень высоких плотностях увеличивается с ростом давления.

С другой стороны, диссоциация воды уменьшается в большей степени, чем можно было ожидать, а на диссоциацию водорода увеличение плотности влияет мало.

Отклонения от уравнения состояния идеального газа значительно меньше влияют на термодинамические свойства, но все же это влияние заметно. Основными величинами, которые должны при этом рассматриваться, являются внутренняя энергия, энтальпия и энтропия. Как экспериментально, так и из уравнений состояния было получено, что внутренняя энергия приблизительно линейно зависит от *плотности*, что величина $\Delta(pV)$ и, следовательно, энтальпия и разность энтропий идеального газа также приблизительно линейно зависят от плотности вплоть до умеренных значений плотности. Такая приблизительно линейная зависимость не наблюдается, если эти отклонения нанести на график в зависимости от давления. Ниже, в таблице 2, даны величины наблюдающихся отклонений.

Об относительном влиянии этих отклонений можно судить по тому, что величина C_V при этой температуре составляет около 10—12 кал/мол °К; поэтому температуры пламени под непосредственным влиянием этих отклонений изменятся только на несколько градусов. Более значительные изменения температуры могут произойти вследствие изменений состава продуктов сгорания, обусловленных влиянием фугативности. Подобным же обра-

Таблица 2

Отклонения от законов идеального газа
 $T = 3000^\circ \text{K}$; $V = V(1 \text{ ат.м})/100$

Газ	pV/RT	p , ат.м	$\Delta(pV)$, кал/моль	ΔE , кал/моль	ΔH , кал/моль	$\delta\Delta S^*$, кал/моль $^\circ\text{C}$
H ₂	1,060	106	+35,8	+5,1	+40,9	-0,1003
N ₂	1,155	116	+92,4	+3,5	+95,9	-0,2804
CO ₂	1,311	131	+186,0	-18,2	+168,0	-0,6265
H ₂ O	1,043	104	+25,6	-20,0	+5,6	-0,1522

*) $\delta\Delta S = \Delta S - R \ln(V/V_0)$.

зом изменение энтропии идеального газа при изменении объема в 100 раз составляет около 9 единиц энтропии; даже наибольшее отклонение составляет всего 7% этой величины.

§ 5. Отклонения от состояния равновесия при горении. Влияние неполного горения. Все проведенное выше рассмотрение основывалось на допущении, что в процессе горения достигаются условия равновесия. Это не всегда так, и, за исключением немногих случаев, горение никогда не бывает полным. Имеется много факторов, которые могут ограничить завершение процесса горения. В ракетных двигателях эти причины могут быть обусловлены, во-первых, факторами, ограничивающими полное перемешивание, и, во-вторых, соотношением между скоростями реакции и временем пребывания веществ в камере сгорания. К факторам, влияющим на перемешивание, можно отнести тип форсунки, характеристики факела распыла горючего (или окислителя) и форму камеры сгорания. К факторам, связанным с временем пребывания, относятся длина L^* и абсолютная величина объема камеры сгорания. Очевидно, что если размеры ракетного или воздушно-реактивного двигателя увеличиваются, оставаясь геометрически подобными, то увеличивается время от момента впрыскивания до момента достижения выходного сопла. Влияние этих факторов рассмотрено в [25] и [26].

В закрытых сосудах и, в первом приближении, в артиллерийских орудиях [4] на полноту сгорания может влиять наличие массивных холодных стенок, недостаточная турбулентность и чрезвычайно малый интервал времени, предназначенный для горения.

Определение влияния неполного горения весьма затруднительно. В первую очередь либо требуются обширные экспериментальные данные о составе продуктов сгорания, либо должны быть сделаны более или менее специальные предположения. При этом возможны различные предположения: например, можно предположить, что часть топлива не прореагировала и только нагрелась или же в какой-то мере разложилась без горения; относительно окислителя можно сделать аналогичное предположение; или можно предположить, что процесс горения происходит вплоть до получения более или менее произвольных промежуточных продуктов. Соображения о возможных реакциях изложены в главах IV и V.

Если выбран состав продуктов сгорания, то определение термодинамических параметров, тепловыделения или температуры пламени производится здесь без особого труда. В этом случае основная трудность состоит в выборе состава продуктов сгорания, наиболее близко соответствующего действительному протеканию процесса горения.

Запаздывание достижения равновесного состояния. Довольно близким к вопросу о неполном горении, но в большей мере поддающимся теоретиче-

скому анализу является вопрос о запаздывании достижения равновесного состояния. Это запаздывание может возникать вследствие нескольких факторов, среди которых можно упомянуть наличие метастабильных состояний, явления детонации, а также то обстоятельство, что в процессе горения не возбуждаются внутренние уровни энергии. Пример воздействия первого фактора может привести каждый, кто видел ракетный двигатель, работающий с азотной кислотой в качестве окислителя при пониженной мощности. Условиям равновесия при горении соответствуют очень малые количества окиси азота; однако желтый выхлоп является убедительным доказательством присутствия больших количеств NO или NO₂. Запах, присущий продуктам сгорания при использовании органических топлив в ракетных двигателях, также доказывает наличие промежуточных продуктов, так как равновесные продукты сгорания лишены запаха.

Как показано в [27], доказательство того, что в процессе горения не возбуждаются внутренние уровни энергии, менее убедительно. Некоторые экспериментальные доказательства того, что вращательные и колебательные состояния могут не всегда находиться в равновесии, были получены с помощью сопел очень малого диаметра или трубок Вентури, применяющихся при отборе проб газа. Однако для большинства процессов горения в воздушно-реактивных и ракетных двигателях масштабный размер во много раз больше, чем у устройств для отбора газа, вследствие чего и масштаб времени на несколько порядков больше. Кроме того, водяные пары присутствуют в большинстве продуктов горения и оказывают сильное каталитическое действие, способствуя установлению равновесия колебательных и вращательных степеней свободы. Новейшие экспериментальные исследования показывают, что время релаксации для колебательной энергии в чистой углекислоте составляет 10^{-4} сек и более, тогда как присутствие небольших количеств водяных паров уменьшает эту величину до 10^{-8} сек [20].

Явления детонации. При процессах сгорания, используемых для создания реактивной тяги, детонация нежелательна и может привести к поломке двигателя. Одним из исключений является применение детонации для создания высокоскоростных металлических струй (со скоростью около 6100 м/сек), как, например, в хорошо известном снаряде «базука»¹⁾.

Как правило, в реактивных двигателях детонация может возникнуть только случайно. В воздушно-реактивных и жидкостных ракетных двигателях детонация появляется в результате отказа зажигания, вследствие чего камера сгорания заполняется способной к детонации смесью. В ракетных двигателях, работающих на твердом топливе, разрушение или трещины, возникающие в топливном заряде, приводят к быстрому горению, которое при некоторых условиях переходит в детонацию.

Разрушения вследствие детонации обусловлены двумя причинами: 1) очень высокой скоростью горения, приводящей к большим статическим давлениям благодаря наличию большого количества продуктов горения; 2) ударными волнами.

Рассмотренное выше равновесное состояние не всегда реализуется в процессе детонации. Устойчивость детонации происходит от наличия поверхности разрыва, которая распространяется с очень большими скоростями. Кроме того, в зоне ударной волны продукты горения движутся с высокими скоростями, порядка половины скорости самой волны (см. Бринкли и Кирквуд [10, стр. 586]).

Вследствие большой скорости детонационной волны и почти такой же «скорости течения» продуктов горения имеется мало возможностей для того, чтобы возбудить любые, за исключением поступательных, степени сво-

¹⁾ Здесь используется явление *кумуляции*. (Прим. перев.)

боды. Так, можно показать (см. Убеллоде [10, стр. 566]), исходя из значений скорости детонации и толщины фронта волны, что каждая молекула газа за время прохождения волны может испытать только несколько соударений (от 3 до 6). В этом случае продукты сгорания ведут себя так, как если бы они имели теплоемкости, как у одноатомного газа, вследствие чего температуры, которые достигаются в детонационной волне, оказываются очень высокими, даже если учесть, что часть энергии используется для сообщения «массовой скорости» продуктам сгорания. Весьма вероятно, что большая часть продуктов сгорания находится в возбужденном состоянии.

Условия за детонационной волной в большей степени поддаются расчету на основе равновесия, так как вращательные и колебательные степени свободы успевают прийти в равновесие и молекулы теряют свою энергию возбуждения.

Условия детонации определяются уравнениями непрерывности массы, энергии и количества движения в детонационной волне, полученными Ренкином и Гюгио [21]. Из этих уравнений выводится «динамическая адиабата» Гюгио, но они не дают одной определенной величины скорости установившейся детонации. Величина скорости установившейся детонации следует из условий Чэпмена — Жуге [22, 23], показывающих, что она определяется касательной к кривой Гюгио в плоскости p, V , проведенной из точки начального условия p_0, V_0 . Последние работы Бринкли и др. показывают, что условие Чэпмена — Жуге может быть выведено из естественных допущений (см. Бринкли и Кирквуд [10, стр. 586], а также [24]). Дальнейшее рассмотрение условий детонации см. в [28].

Одной из главных трудностей получения надежных численных результатов рассмотренными путями является плохое знание уравнения состояния продуктов горения. Если вещество первоначально является газообразным, то серьезных затруднений не имеется, однако для твердых взрывчатых веществ с плотностью, равной плотности воды или большей, давления при детонации могут быть порядка 10^5 атм и уравнения состояния для таких давлений отсутствуют. Как было показано Джонсом [10, стр. 590], результаты точных измерений явлений детонации, использованные совместно с соотношением Гюгио, к сожалению, не могут служить для вывода уравнения состояния. Это происходит потому, что температуры в эти уравнения не входят (входят только p и V). Методы расчета температуры также влияют на вид получаемого уравнения состояния.

Явления детонации подробно рассмотрены в гл. XIV и в [28], а также в указанных выше работах; некоторые из них содержат довольно обширную библиографию.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА И БИБЛИОГРАФИЯ

Цитированная литература

1. Glasstone S., Textbook of Physical Chemistry, Van Nostrand, 1946.
2. Эпштейн П. С., Курс термодинамики, перев. с англ., ОГИЗ Гостехиздат, М., 1948.
3. Steiner L., Introduction to Chemical Thermodynamics, McGraw-Hill, 1941.
4. Льюис Б. и Эльбе Г., Горение, пламя и взрывы в газах, перев. с англ., ИЛ, М., 1948.
5. Hirschfelder J. O. et al., Natl. Defense Research Comm. Rept. A—116, 1942.
6. Brinkley S. R., Jr., J. Chem. Phys. 14, 563 (1946); 15, 107 (1947).
7. Krieger F. J. and White W. B., J. Chem. Phys. 16, 358 (1948).
8. Damköhler G., Edse R., Z. Elektrochem. 49, 178 (1943).
9. Скарборо Дж., Численные методы математического анализа, перев. с англ., ГТТИ, М., 1934.
10. Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, Williams and Wilkins, 1949.

11. Huff V. N. and Calvert C. S., NACA Tech. Note 1653, 1948.
12. Kassner R., Techn. Rept. GS—USAF (No F-TR-2185 ND), 1948.
13. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I., Selected values of chemical thermodynamic properties, Natl. Bur. Standards Circ. 500, 1952.
14. Bridgeman P. W., Phys. Rev. 3, 273 (1914).
15. van der Waals J. D., Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, I, Bd. 2, Folge, Leipzig, 1898.
16. Berthelot P., Compt. rend. 126, 954 (1898).
17. Beattie J. A., Bridgeman O. C., Proc. Am. Acad. Arts Sci. 63, 229 (1928).
18. Fowler R. H., Statistical Mechanics, Cambridge Univ. Press, 1936.
19. Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, McGraw-Hill, 1923.
20. Griffith W., J. Appl. Phys. 21, 1319 (1950).
21. Rankine W. J. M., Trans. Roy. Soc. London A160, 277 (1880).
22. Chapman D. L., Phil. Mag. 47 (5), 90 (1899).
23. Jouguet E., Compt. rend. 132, 573 (1901).
24. Jones H., Proc. Roy. Soc. London A189, 415 (1947).
25. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. XI, Design and Performance of Gas Turbine Power Plants, Ed. W. R. Hawthorne, W. T. Olson.
26. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. XII, Jet Propulsion Engines, Ed. O. E. Lancaster.
27. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. I, Thermodynamics and Physics of Matter, Ed. F. D. Rossini, Princeton, 1956.
28. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. III, Fundamentals of Gas Dynamics, Ed. H. W. Emmons.

Библиография

- Brason F. W., U.S. Bur. Mines Tech. Paper, 632, 1941.
Hottel H. C. et al., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 70, 667 (1948).
Huff V. N., Morrell V. E., NACA Tech. Note 2113, 1950.

ПРОЦЕССЫ РАСШИРЕНИЯ

Дэвид Альтман, Джэме М. Картер

§ 1. Классификация процессов истечения. Закон сохранения энергии для процессов истечения газов, когда не учитывается полезная работа, кроме работы расширения, может быть записан в следующем виде:

$$dE = dq - p dV + dW_f, \quad (1.1)$$

где dq есть дифференциал тепла, поглощаемого газом, dW_f — дифференциал работы трения, совершаемой над газом. В целях общности в это соотношение можно ввести добавочный член, представляющий работу, отличную от расширения или трения. Здесь эта работа не рассматривается. Другое выражение, содержащее энтальпию или теплосодержание H , может быть записано в виде

$$H = E + pV \quad (1.2)$$

или в дифференциальной форме

$$dH = dE + p dV + V dp. \quad (1.3)$$

Комбинируя уравнения (1.3) и (1.1), получим соотношение

$$dH = dq + V dp + dW_f. \quad (1.4)$$

В последующем изложении показано, что любая из этих простых форм уравнения энергии может быть непосредственно использована для выражения влияния теплообмена, течения с трением и тепловыделения, обусловленного переходами молекул с одного уровня внутренней энергии на другой, а также химическими реакциями. Элемент объема выбирается таким образом, чтобы внутри него¹⁾ в любой точке потока свойства оставались одинаковыми. Если площадь поперечного сечения этого элемента можно полагать равной площади сечения всей трубы (это значит, что свойства одинаковы по всему поперечному сечению потока), то для различных термодинамических величин получаются простые соотношения. Принимается, если не делается оговорок, что это условие осуществляется для интегральных соотношений, полученных в данной главе. Для неоднородного потока могут быть сделаны поправки с помощью соотношений, выведенных исходя из свойств переноса газов [12].

Для полного описания термодинамических параметров в ходе процесса истечения уравнение сохранения энергии должно быть преобразовано

¹⁾ Для потока разреженных газов такой элемент выбрать нельзя вследствие большой длины свободного пробега. Такие потоки рассмотрены в [24, I] и [28, E].

с учетом уравнения сохранения количества движения. Для одномерного потока уравнение Бернулли для единицы массы газа имеет вид

$$-\frac{dp}{\rho} = u du + d\omega_f, \quad (1.5)$$

где ω_f есть работа трения, отнесенная к единице массы. Ввиду того, что $\rho = m/V$, уравнение (1.5) для газа с массой m может быть представлено в виде

$$-V dp = m u du + dW_f. \quad (1.5a)$$

Уравнения (1.4) и (1.5a) дают соотношение между энтальпией и скоростью

$$dH = dq - m u du. \quad (1.6)$$

Уравнения (1.1)—(1.6) могут быть использованы для анализа термодинамических соотношений процесса истечения любого типа. Хотя гидродинамически удобнее классифицировать течение жидкости в соответствии с состоянием движения элемента жидкости, т. е. считать его установившимся, безвихревым, одномерным и т. д., здесь классификация проводится с термодинамической точки зрения. Соответственно процессы истечения разбиваются на следующие виды:

Адиабатические течения. Любой процесс, происходящий в теплоизолированной системе, когда $q=0$, является адиабатическим.

Изоэнтропические течения. Любой адиабатический и обратимый процесс при $\Delta S=0$, где S — энтропия, является изоэнтропическим процессом. Это понятие применимо к свободным или совершающим работу потокам, для которых уровни внутренней энергии и химический состав либо совершенно заморожены, либо находятся в равновесии, так что состав определяется параметрами состояния.

Неизоэнтропические течения. Любой адиабатический необратимый процесс при $\Delta S \neq 0$ является неизоэнтропическим процессом. Необратимость может быть обусловлена многими причинами, к которым принадлежат неравновесная химическая реакция или переходы с одного уровня внутренней энергии на другой при истечении, наличие трения, свободное расширение (изоэнергетическое истечение, $\Delta E=0$) и дросселирование потока (опыт Джоуля — Томсона с пористой пробкой, процесс в котором является изоэнтальпическим, $\Delta H=0$).

Неадиабатический процесс. Любой процесс, в котором тепло передается к окружающей среде или отводится от этой среды таким образом, что $q \neq 0$, является неадиабатическим процессом.

Теплообмен. Ввиду того, что этот процесс должен происходить с конечным градиентом температуры, он обязательно является необратимым.

Изотермический процесс. Этот процесс представляет идеальный случай теплообмена, который происходит настолько медленно, что градиент температуры пренебрежимо мал и температура остается совершенно постоянной. Хотя эти требования в динамических системах трудно осуществить, тем не менее это условие может быть достигнуто при очень малых скоростях течения. Такие потоки являются обычно обратимыми.

§ 2. Термодинамические соотношения для процессов истечения. Адиабатическое течение. Адиабатическое течение является наиболее часто встречающимся в практике видом течения газа вследствие того, что продолжительность течения обычно настолько мала, что потоками тепла в окружающую среду или из этой среды можно пренебречь. Если процесс обратимый, то течение изоэнтропическое и для него могут быть получены точные соотношения, связывающие температуру, давление и скорость газа.

Если при истечении возникает трение или происходит горение, то процесс будет неизоэнтропическим и соотношение между T и p может быть получено только в том случае, когда необратимые величины можно связать (теоретически или эмпирически) с температурой, давлением или скоростью.

Изоэнтропическое течение.

1. Свободное течение нереагирующих газов. Для случая обратимого свободного течения, когда не производится внешней работы, уравнение (1.1) можно использовать непосредственно, полагая $dq = dW_j = 0$. Следовательно,

$$dE = -p dV. \quad (2.1)$$

Если газы являются идеальными и теплоемкость не зависит от температуры, то возможно простое интегрирование (для n молей газа):

$$C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV, \quad (2.2)$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} \quad (2.3)$$

и, окончательно,

$$TV^{nR/C_V} = TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (2.4)$$

где $\gamma = C_p/C_V$ и $C_p - C_V = nR$. Другие уравнения, эквивалентные уравнению (2.4), могут быть получены с помощью уравнения состояния $pV = nRT$. Это будут следующие уравнения:

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (2.5)$$

и

$$Tp^{-nR/C_p} = Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const}. \quad (2.6)$$

Кинетическая энергия, получаемая газом, определяется путем непосредственного интегрирования уравнения (2.6), если заметить, что $dq = dW_j = 0$:

$$H_2 - H_1 = -\frac{1}{2} m (u_2^2 - u_1^2) \quad (2.7)$$

или для газа, имеющего массу m ,

$$H + \frac{1}{2} mu^2 = \text{const}. \quad (2.8)$$

В то время как уравнения (2.2)–(2.6) действительны для идеального газа с постоянной теплоемкостью, уравнения (2.7) и (2.8) получаются непосредственно из уравнений сохранения энергии и Бернулли и, следовательно, пригодны для любого реального газа.

2. Изоэнтропическое течение с внешней работой. Если газ при истечении производит работу и если его собственная кинетическая энергия мала в сравнении с произведенной работой, то из уравнения (2.1) имеем следующее выражение для внутренней энергии:

$$E_2 - E_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (2.9)$$

Используя связь между p и V (уравнение (2.5)), получим выражение для изменения E в идеальных нереагирующих газах:

$$E_2 - E_1 = -\frac{p_2 V_2^\gamma}{1-\gamma} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}], \quad (2.10)$$

где индексы 1 и 2 относятся к начальному и конечному состояниям соответственно. Замечая, что $p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma = nRT_1 V_1^{\gamma-1}$ и что $C_V = nR/(\gamma-1)$, можно

показать, что уравнение (2.10) переходит в следующее:

$$E_2 - E_1 = \frac{nRT}{1-\gamma} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \right] = C_V T_1 \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right]. \quad (2.10a)$$

В том случае, когда кинетической энергией газов пренебречь нельзя (как, например, в канале ствола пушки), необходимо более детальное рассмотрение, принимающее во внимание распределение давления и скорости газа в трубе [1]. Для таких случаев уравнение (2.10a) обычно является первым приближением. Для сравнения различных порохов в одинаковых условиях испытания, когда отношение V_2/V_1 фиксировано, удобной характеристикой является величина nRT_1 , известная под названием импульса.

3. Влияние смещения химического равновесия и переходов между внутренними уровнями энергии. Для газов, у которых теплоемкость заметно изменяется с температурой (в результате переходов между состояниями внутренней энергии), или систем с изменяющимся химическим равновесием уравнения (2.4), (2.5) и (2.6) являются приближенными, в которых для данного процесса должны быть подобраны соответствующие средние значения C_p и γ . Точные расчеты в этих случаях производятся с помощью условия изэнтропического течения:

$$\Delta S = 0, \quad (2.11)$$

причем

$$S = \sum n_i (S_{298}^0)_i + \sum n_i \int_{298}^T C_{p_i} d(\ln T) - nR \ln p - \sum n_i R \ln \frac{n_i}{n}. \quad (2.12)$$

Для систем, в которых при истечении происходят равновесные химические реакции, состав продуктов сгорания, даваемый величинами n_i , определяется для различных пробных значений температуры и данного давления. Энтропию S для каждой температуры можно тогда вычислить по формуле (2.12) и сравнить с энтропией начального состояния. Затем для определения величины S , удовлетворяющей уравнению (2.11), производится интерполяция между несколькими пробными значениями температуры.

При смещении химического равновесия энтальпия H определяется так, чтобы она включала теплоту химической реакции, происходящей в силу изменения состава продуктов сгорания. Соответствующее выражение (для идеальных газов) имеет вид

$$H = \sum n_i [\Delta H_{f(298)}]_i + \sum n_i \int_{298}^T C_{p_i} dT, \quad (2.13)$$

где $[\Delta H_{f(298)}]_i$ есть теплота образования моля i -го вещества из элементов при исходной температуре 298° К. Для постоянного состава продуктов сгорания $(d/dT) \sum n_i [\Delta H_{f(298)}]_i = 0$; поэтому энтальпия каждого вещества просто берется по отношению к той же величине при исходной температуре¹⁾. Довольно полные таблицы стандартной энтропии

$$S = S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p d(\ln T),$$

относительной энтальпии

$$H = \int_{298}^T C_p dT$$

¹⁾ Выбор исходной температуры, равной 298° К, и 0° К или любой другой является совершенно произвольным и будет давать идентичные результаты.

и стандартной теплоты образования $\Delta H_f(298)$ разработаны Национальным бюро стандартов [2].

Было найдено, что для систем, в которых химический состав продуктов сгорания заморожен, но происходят переходы с одного уровня внутренней энергии на другой, вследствие чего теплоемкость изменяется с температурой, уравнения (2.4)–(2.8) можно непосредственно применять с хорошей степенью точности, если выбрана подходящая средняя величина \bar{C}_p . Было рассмотрено несколько методов выбора величины \bar{C}_p [3, 4]; простое и достаточно точное ее значение вычисляется по формуле $\bar{C}_p = (H_1 - H_2)/(T_1 - T_2)$, где T_2 есть произвольная конечная температура. Это значение \bar{C}_p очень близко к величине, вычисленной для средней температуры $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$.

Указанные приближенные формулы являются достаточно точными, так как малые изменения C_p или γ не очень сильно влияют на изменения энтальпии.

Если имеется аналитическая формула для теплоемкости, то возможно непосредственное интегрирование уравнения энергии. Так, если изменение теплоемкости газа может быть выражено формулой

$$C_p = a + bT + cT^2, \quad (2.14)$$

то связь между T и p будет иметь вид

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{nR}{a}} e^{-\left[\frac{b}{a}(T_1 - T_2) + \frac{c}{2a}(T_1^2 - T_2^2)\right]}, \quad (2.15)$$

а изменение энтальпии в диапазоне температур от T_2 до T_1 можно представить формулой

$$\Delta H_{T_2}^{T_1} = a(T_1 - T_2) + \frac{b}{2}(T_1^2 - T_2^2) + \frac{c}{3}(T_1^3 - T_2^3). \quad (2.16)$$

Неизоэнтропическое течение: влияние трения и горения. Наиболее общими причинами, вызывающими неизоэнтропическое течение в адиабатических системах, являются трение и горение. Несмотря на то, что вязкостью газа можно, вообще говоря, пренебречь, влияние трения на стенках очень малых труб может быть значительным.

1. Трение. Допустим, что: 1) в поперечном сечении трубы скорости распределены равномерно и 2) действие вязкости сосредоточено вблизи стенки, причем величина силы вязкости определена эмпирически. Рис. 1 показывает, что сила давления, действующая на элементарный объем длиной dx , равна

$$-A dp = Aq u du + fl dx, \quad (2.17)$$

где f есть сила трения на единицу площади, а l — длина. Разделив (2.17) почленно на Aq , получим:

$$-\frac{dp}{q} = u du + \frac{fl dx}{Aq}. \quad (2.18)$$

Уравнение (2.18) по существу совпадает с уравнением (1.5), в котором член dw_f равен $fl dx/Aq$ и представляет собой теплоту трения, отнесенную к единице массы газа. Скорость может быть определена непосредственно из уравнения (1.6), где для адиабатического течения $dq=0$. В результате получим:

$$dH + md\left(\frac{u^2}{2}\right) = 0. \quad (2.19)$$

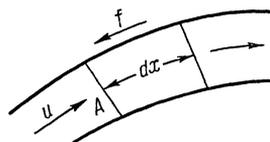


Рис. 1.

Следует отметить, что в уравнении (2.19) скорость непосредственно определяется перепадом энтальпии, как и при истечении без трения. Следовательно, влияние трения должно проявляться только в уменьшении перепада энтальпии при заданном перепаде давлений. Уравнением (2.19) нельзя пользоваться для определения скорости истечения до тех пор, пока не будет найдено соотношение между T и p , которое позволит вычислить перепад энтальпии для двух давлений. Это соотношение можно получить из уравнения (1.4), если положить $dq=0$ и $dW_f = Vf dx/A$. Это дает:

$$dH = V dp + \frac{Vfl dx}{A}. \quad (2.20)$$

Точное интегрирование этого уравнения не может быть выполнено, несмотря на то что зависимость f от p и x известна. Однако, поскольку работа трения

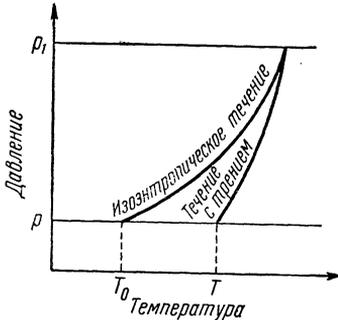


Рис. 2. Диаграмма pT для изоэнтропического течения и течения с трением.

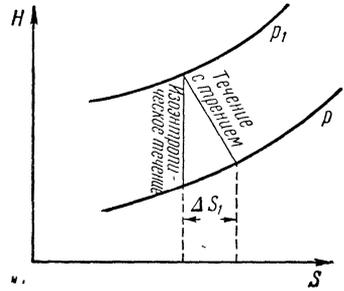


Рис. 3. Диаграмма HS для изоэнтропического течения и течения с трением.

полностью переходит в тепло, мы можем положить $Vf dx/A = dq_i$. Для идеального газа при постоянной теплоемкости уравнение (2.20) можно переписать следующим образом:

$$C_p \frac{dT}{T} = nR \frac{dp}{p} + \frac{dq_i}{T}, \quad (2.21)$$

где величину dq_i/T можно считать равной dS_i , т. е. энтропии, получаемой вследствие подогрева, обусловленного трением. Интегрирование в пределах от T_1 до T и от p_i до p для всех процессов, протекающих без трения при $T > T_0$, дает:

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{nR}{C_p}} e^{\frac{\Delta S_i}{C_p}}. \quad (2.22)$$

На рис. 2 и 3 изображены диаграммы pT и HS для изоэнтропического течения и течения с трением. Энтропия необратимого процесса ΔS_i может быть определена по формуле (2.23) в зависимости от величин T и T_0 :

$$\Delta S_i = C_p \ln \left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (2.23)$$

Адиабатический коэффициент полезного действия η представляет собой отношение кинетических энергий потоков с трением и без трения:

$$\eta = \frac{T_1 - T}{T_1 - T_0}. \quad (2.24)$$

Закон расширения может быть получен из уравнения (2.24) путем умножения обеих частей уравнения на $(T_1 - T_0)/T_1$ и замены величины T_0/T_1

величиной $(p/p_1)^{nR/C_p}$. В результате получим¹⁾:

$$\frac{T}{T_1} = \eta \left(\frac{p}{p_1} \right)^{\frac{nR}{C_p}} + (1 - \eta). \quad (2.25)$$

Закон расширения иногда записывают, пользуясь постоянным показателем политропы расширения [5, 6]; при этом получается приближенная форма уравнения (2.25). Так как $nR/C_p < 1$, то формула (2.25) может быть представлена в виде ряда

$$\frac{T}{T_1} = 1 - \eta + \eta + \frac{\eta nR}{C_p} \ln \left(\frac{p_1}{p} \right) + \dots \cong 1 + \frac{\eta nR}{C_p} \ln \frac{p}{p_1}. \quad (2.26)$$

С другой стороны, так как $\eta nR/C_p < 1$, то можно заметить, что уравнение (2.26) дает первые два члена разложения $(p/p_1)^{\eta nR/C_p}$ и, следовательно, в конце концов приводит к формуле

$$\frac{T}{T_1} \cong \left(\frac{p}{p_1} \right)^{\frac{\eta nR}{C_p}}, \quad (2.27)$$

которая также может быть выражена в эквивалентной форме (с помощью уравнения состояния идеального газа):

$$pV^k \cong \text{const}, \quad (2.28)$$

где $k = \gamma / [\gamma - \eta(\gamma - 1)]$ есть показатель политропы.

Этот закон политропического расширения был также выведен [5, 6] с помощью соотношения $dq_i = C_p(dT - dT_0)$ и уравнения (2.21). Однако следует заметить, что это выражение для dq_i является только приближенным, так как здесь пренебрегается разницей работ расширения $\int V dp$ для вязкого и идеального газов в пределах между фиксированными давлениями.

2. Горение и неравновесная реакция при истечении. Случай горения, происходящего при адиабатическом истечении, в отличие от равновесной химической реакции является неизоэнтропическим, так как химический состав зависит не только от уравнения состояния газа. Уравнение энергии для такого течения выражается формулой (1.4), причем для адиабатического течения без трения $dq = dW_f = 0$ ²⁾. Теплосодержание H определяется равенством (2.13), приведенным выше,

$$H = \sum n_i [\Delta H_f(298)]_i + \sum n_i \int_{298}^T C_{p_i} dT, \quad (2.13)$$

где $[\Delta H_f(298)]_i$ есть теплота образования i -го вещества при 298° К, причем система отсчета соответствует 298° К. Для идеальных газов величина H является функцией только T и n_i , поэтому дифференциал H определяется в виде

$$\begin{aligned} dH &= \sum [\Delta H_f(298)]_i dn_i + \sum dn_i \int_{298}^T C_{p_i} dT + \sum n_i C_{p_i} dT = \\ &= \sum [\Delta H_f]_i dn_i + \sum n_i C_{p_i} dT, \quad (2.29) \end{aligned}$$

¹⁾ Строго говоря, величина η при истечении может быть не постоянной, но для приближенных расчетов предположение о ее постоянстве является достаточно удовлетворительным [5, 6].

²⁾ Некоторые авторы предпочитают рассматривать горение при истечении как неадиабатический процесс, считая, что q равно химическому теплу [7]. Такой подход дает аналогичные результаты, если исходное состояние для H определяется так же, как это делается для неореагирующих газов.

где $[\Delta H_f]_i$ есть теплота образования при температуре газа. Уравнение энергии может быть переписано теперь следующим образом:

$$\sum [\Delta H_f]_i \frac{dn_i}{dT} dT + \sum n_i C_{p_i} dT = \frac{nRT}{p} dp, \quad (2.30)$$

где $n = \sum n_i$. Разделив его почленно на nT и заметив, что $C_p = \sum n_i C_{p_i}$ есть средняя теплоемкость газа, получим:

$$\sum \frac{[\Delta H_f]_i}{n} \frac{dn_i}{dT} \frac{dT}{T} + \frac{C_p}{n} \frac{dT}{T} = R \frac{dp}{p}. \quad (2.31)$$

Это уравнение не интегрируется, так как величины n_i не могут быть выражены как однозначные функции состояния газа в силу их явной зависимости от времени. Однако при фиксированных геометрических размерах параметры T и p могут быть связаны со скоростью и, следовательно, со временем. Если известны константы скорости реакции для различных реакций горения, то, представляя dn_i/dT в виде $(dn_i/dt)(dt/dT)$, можно получить решение уравнения (2.31), так как эти производные можно вычислить аналитически. Этот метод рассмотрения был применен к диссоциации NO при истечении из сопла [8].

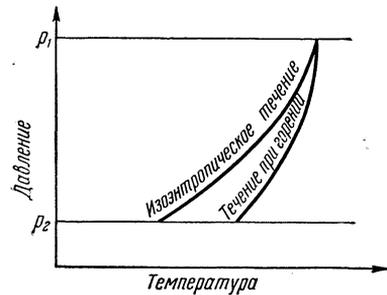


Рис. 4. Диаграмма pT для изоэнтропического течения и течения при горении.

решение конечной температуры. Заметим, что величина $\Delta Q/(T_1 - T'_2)$ имеет размерность теплоемкости и может быть обозначена через C'_p . Тогда уравнение (2.31) можно проинтегрировать и получить

$$T = \text{const} \times p^{\frac{\bar{n}R}{C_p + C'_p}} = \text{const} \times p^{\frac{\bar{\gamma}-1}{\bar{\gamma}}}, \quad (2.32)$$

где кажущийся показатель адиабаты

$$\bar{\gamma} = \frac{C_p + C'_p}{C_v + C'_v}.$$

При малых значениях кажущегося показателя $\bar{\gamma}$, как видно из рис. 4, получаются более высокие температуры истечения.

3. Дросселирование потока: изоэнтальпический процесс. Установившееся адиабатическое течение через клапан или пористую пробку из области с высоким давлением p_1 в область с низким давлением p_2 происходит при постоянной энтальпии. Этот результат впервые был получен в классических опытах Джоуля и Томсона с пористой пробкой.

Используя уравнение (1.4) в проинтегрированной форме, в которой трение не учитывается, получим уравнение для изменения энергии на моль газа при переходе от p_1 к p_2 :

$$E_2 - E_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2, \quad (2.33)$$

где результирующая работа, произведенная газом, определяется разностью между работой газа при давлении p_1 , т. е. $p_1 V_1$, и работой при давлении

нии p_2 , т. е. p_2V_2 . Замечая, что энтальпия H выражается равенством $H = E + pV$, из уравнения (2.33) мы видим, что величина

$$H_2 = E_2 + p_2V_2 = E_1 + p_1V_1 = H_1 \quad (2.34)$$

остаётся постоянной. Если газ идеальный, то H является функцией только T и процесс, таким образом, является изотермическим. Если газ неидеальный или если имеется химическое равновесие, зависящее от давления, то процесс будет изоэнтальпическим и неизотермическим. Этот принцип нашел применение в газогенераторах, в которых газ образуется при высоком давлении и производит работу при низком давлении.

4. Свободное расширение: изоэнергетический процесс. Свободное расширение газа происходит при переходе газа от высокого давления к низкому без внешней работы. Если истечение происходит адиабатически и без трения, то из уравнения (1.1) следует, что суммарный процесс протекает при постоянной внутренней энергии системы, т. е. при $\Delta E = 0$. Для неидеальных газов величина E является функцией как T , так и p и, таким образом, изменение энергии, связанное с изменением p , должно точно компенсироваться изменением T . При низких температурах этот эффект приводит к охлаждению газа. Это явление нашло применение в одном из методов сжижения газов с низкой температурой кипения.

Неадиабатическое течение. В любой реальной системе предположение об адиабатичности может быть использовано только в том случае, если тепло, передаваемое через стенки, мало по сравнению с тепловыми эффектами, происходящими в газе. Напротив, неадиабатическое течение имеет место, когда: 1) велика поверхность стенок, приходящаяся на единицу массы газа, 2) высока теплопроводность газа и материала стенок, 3) температура стенки сильно отличается от температуры газа и 4) мала скорость течения. Степень необратимости процесса теплообмена может быть измерена разностью температур стенки и газа. В термодинамическом отношении необратимость, возникающая вследствие теплообмена, определяется увеличением энтропии всей системы

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2} = q \frac{\Delta T}{T_1 T_2} > 0, \quad (2.35)$$

где T_1 и T_2 представляют собой более низкую и более высокую температуры соответственно, а ΔS_1 и ΔS_2 — соответствующие изменения энтропии. При $\Delta T \rightarrow 0$ в уравнении (2.35) процесс становится изотермическим и обратимым. Условия, необходимые для осуществления такого процесса, рассмотрены на стр. 46 (изотермическое расширение).

Теплообмен. Допустим, что тепло передается от стенок потоку газа нормально к направлению скорости течения и что тепловой поток вдоль линии тока пренебрежимо мал. Очевидно, что в каждом реальном случае градиент температуры будет обязательно устанавливаться нормально к направлению течения.

Анализ, который дается здесь, ограничивается вычислением термодинамических величин для малого элемента жидкости, в котором могут быть выбраны средние значения физических параметров. Полученные таким образом соотношения могут быть с успехом применены к турбулентным потокам малой скорости при больших отношениях l/D . Эти соотношения применимы также к системам, в которых передаваемое тепло q намного меньше потенциала энтальпии $C_p T$. Можно показать, что при этом условии распределение температуры в поперечном сечении потока влияет на параметры потока лишь в виде поправок второго порядка. Этот факт имеет практическое значение, так как позволяет непосредственно применять нижеследующий расчет к теплообмену в сверхзвуковых соплах, когда $q \ll C_p T$,

а профиль температуры в поперечном сечении не может быть равномерным. Если положить, что $dW_f=0$, то может быть использовано уравнение энергии (1.4). Разделив его на $C_p T$, получим:

$$\frac{dT}{T} = \frac{dq}{C_p T} + \frac{nR}{C_p p} dp. \quad (2.36)$$

Непосредственное интегрирование в пределах от T_1 до T и от p_1 до p дает уравнение

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p}{p_1} \right)^{\frac{nR}{C_p}} e^{\frac{\Delta S}{C_p}}, \quad (2.37)$$

которое идентично уравнению, полученному для течения с трением (уравнение (2.22)); оно показывает, что термодинамически влияние трения на соотношение между T и p может рассматриваться просто как процесс теплообмена. Однако нужно отметить одну существенную разницу между двумя этими процессами: передача определенного количества тепла между двумя фиксированными давлениями, вообще говоря, приводит к разным соотношениям между T и p . Это происходит вследствие того, что скорости изменения температур при теплообмене могут быть различными для этих двух течений ввиду отличающихся значений ΔS .

Скорость течения и кинетическая энергия потока определяются путем интегрирования уравнения (1.6):

$$H_2 - H_1 + \frac{1}{2} m (u_2^2 - u_1^2) = q, \quad (2.38)$$

где q есть количество тепла, передаваемого газу при переходе от температуры T_1 до T_2 .

Уравнения (2.37) и (2.38) не могут быть использованы для количественных расчетов, поскольку неизвестно изменение энтропии ΔS . Так как величина q не является функцией состояния, ΔS может быть определена только тогда, когда известны геометрия и количество передаваемого тепла. Однако в некоторых случаях для определенных геометрических конфигураций могут быть получены простые приближенные соотношения между q , S и T . Одним из таких случаев является теплообмен в ракетных соплах.

1. Приближенное соотношение между T и p для течения газа в ракетных соплах при наличии теплообмена. Измерения количеств передаваемого тепла через секционные сопла [5] показывают, что максимальное количество тепла на единицу площади сопла выделяется в горловине. Однако максимум количества тепла, отнесенного к единице массы газа, располагается несколько выше по потоку от горловины. Так как температура в горловине, определяемая по формуле $T_t = (2/(\gamma+1))T_c$, обычно близка к температуре камеры T_c , то очевидно, что средняя температура, определяемая соотношением

$$\int_{T_c}^{T_e} \frac{dq}{T} = \frac{q}{T_{cp}}$$

будет близка к температуре T_t . То обстоятельство, что тепло, передаваемое в зоне более низких температур, расположенной за горловиной, будет вызывать более сильное изменение энтропии, частично компенсируется тем, что максимум тепла, отнесенного к единице массы, расположен перед горловиной [5]. Эти факты, по-видимому, подтверждают следующее приближенное соотношение, пригодное для сопел обычной конструкции (см. [25], G):

$$\Delta S \cong \frac{q_N}{T_t} = -\frac{(\gamma+1)}{2T_c} q_N, \quad (2.39)$$

где q_N есть тепло, отводимое от газа при протекании его через сопло.

Из уравнений (2.37) и (2.39) получим следующее выражение, связывающее T , p и q_N :

$$\frac{T}{T_c} = \left(\frac{p}{p_c}\right)^{\frac{nR}{C_p}} e^{-\frac{(\gamma+1)q_N}{2C_p T_c}} \quad (2.40)$$

или, вводя величину γ ,

$$\frac{T}{T_c} = \left(\frac{p}{p_c}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} e^{-\frac{(\gamma^2-1)}{2\gamma} \frac{q_N}{nRT_c}}. \quad (2.40a)$$

Используя прежнее предположение о том, что $q_N \ll C_p T_c$, экспоненциальную функцию можно разложить в ряд

$$\frac{T}{T_c} = \left(\frac{p}{p_c}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \left[1 - \left(\frac{\gamma+1}{2}\right) \frac{q_N}{C_p T_c} \right]. \quad (2.41)$$

Уравнения (2.38) и (2.40) дают соотношения для внесения поправок в расчеты скоростей истечения в ракетах на влияние теплообмена в сопле.

2. Поправка к скорости истечения, учитывающая теплопередачу в сопле. Скорость истечения в адиабатическом сопле при расширении газов, находящихся в покое с параметрами T_c и p_c , до параметров T_e и p_e определяется по формуле

$$\frac{1}{2} m u_e^2 = H_c - H_e = C_p (T_c - T_e) = C_p T_c \left(1 - \frac{T_e}{T_c}\right). \quad (2.42)$$

Обозначив величину

$$1 - \frac{T_e}{T_c} = 1 - \left(\frac{p_e}{p_c}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

как термодинамический коэффициент полезного действия η_i , мы сможем записать уравнение (2.42) в более простой форме:

$$\frac{1}{2} m u_e^2 = \eta_i C_p T_c. \quad (2.42a)$$

Интересно теперь сравнить скорость истечения в водоохлаждаемом сопле u_w со скоростью истечения в сопле с регенеративным охлаждением u_r , когда передаваемое тепло q_N подводится обратно в зону горения, имеющую параметры T_c и p_c . В том случае, когда тепло, передаваемое в окружающую среду, не используется (водяное охлаждение), уравнение кинетической энергии имеет вид (2.38). Для расширяющихся сопел с малыми углами раствора или при больших степенях расширения величина T_{er} должна выбираться несколько меньшей, чем T_t

$$\frac{1}{2} m u_w^2 = C_p T_c \left(1 - \frac{T_e}{T_c}\right) - q_N. \quad (2.43)$$

Подставив величину T_e/T_c из уравнения (2.41), получим окончательно:

$$\frac{1}{2} m u_w^2 = \eta_i C_p T_c \left[1 + \left(\frac{\gamma+1}{2}\right) \frac{q_N}{C_p T_c} \left(\frac{1-\eta_i}{\eta_i}\right) \right] - q_N. \quad (2.44)$$

Если тепло q_N , передаваемое через сопло, возвращается обратно в камеру сгорания, то температура камеры увеличивается на величину $(1 + q_N/C_p T_c)$. Если не считать этого изменения, то в остальном процесс будет тем же

самым, что и при водяном охлаждении¹⁾. Следовательно, получим уравнение

$$\frac{1}{2} m u_i^2 = \eta_i C_p T_c \left(1 + \frac{q_N}{C_p T_c} \right) \left[1 + \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right) \frac{q_N}{C_p T_c} \left(\frac{1 - \eta_i}{\eta_i} \right) \right] - q_N. \quad (2.45)$$

Отношения скоростей истечения для этих трех систем можно представить так:

$$\frac{u_w}{u_e} = 1 - \frac{1}{2\eta_i} \left[1 - \frac{1}{2} (\gamma + 1) (1 - \eta_i) \right] \frac{q_N}{C_p T_c}, \quad (2.46)$$

$$\frac{u_r}{u_s} = 1 + \frac{1}{4\eta_i} [(1 - \eta_i) (\gamma - 1)] \frac{q_N}{C_p T_c}. \quad (2.47)$$

Уравнение (2.47) интересно тем, что показывает способ получения более высокого, чем адиабатический, коэффициента полезного действия путем использования регенеративного охлаждения. Такое улучшение характеристики объясняется тем, что тепло, отводимое при низком давлении, подводится обратно к системе при более высоком давлении. Однако для очень больших отношений давления этот эффект уменьшается, так как при $u_r/u_e \rightarrow 1$ величина $\eta_i \rightarrow 1$, результат в этом предельном случае является непосредственным следствием закона сохранения энергии, так как при $\eta_i = 1$ все теплосодержание преобразуется в адиабатическом сопле в кинетическую энергию; поэтому ни одна из схем не может дать улучшения характеристик.

Изотермическое расширение. На практике процессы изотермического расширения осуществить обычно довольно трудно вследствие недостаточной теплопроводности; тем не менее интересно провести сравнение термодинамических свойств такого течения с более обычным адиабатическим течением. Полученные уравнения могут найти практическое применение в системах, в которых тепло передается к газу от внешнего термостата при температуре торможения потока (системы, находящиеся под давлением). При этих условиях изотермическое расширение дает верхний предел коэффициента полезного действия процесса расширения. Процессы изотермического расширения в ракетных соплах были рассмотрены теоретически [9], но вследствие малого времени пребывания частиц газа в сопле практическое использование этих процессов, по-видимому, неосуществимо.

Для изотермического расширения при течении без трения тепло, передаваемое газу между двумя давлениями, определяется однозначно и, следовательно, процесс теплообмена является обратимым. Это позволяет непосредственно определить приращение энтропии

$$dq \equiv T dS. \quad (2.48)$$

Для этого процесса уравнение энергии может быть записано в виде ($dW_f = 0$)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T dp = dq - p dV = T dS - p dV, \quad (2.49)$$

где $(\partial E/\partial p)_T$ представляет изменение энергии за счет неидеальности. Для идеальных газов эта величина равна нулю и непосредственное интегрирование уравнения (2.49) дает количество тепла, поглощенного газом,

$$q = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = T (S_2 - S_1). \quad (2.50)$$

¹⁾ Когда q_N составляет значительную часть $C_p T_c$, значение q_N в водоохлаждаемых и регенеративно охлаждаемых соплах может быть не одним и тем же из-за более высокой температуры при регенеративном охлаждении. В данной теории подобные поправки второго порядка не учитываются.

Уравнение для определения скорости истечения получается из уравнений (1.6) и (2.48):

$$dH - T dS + mu du = 0. \quad (2.51)$$

Так как $F = H - TS$, то для изотермического процесса первые два слагаемых левой части можно приравнять dF . После интегрирования окончательно получим уравнение

$$F + \frac{1}{2} mu^2 = \text{const}. \quad (2.52)$$

которое может быть сопоставлено с уравнением (2.8) для адиабатического потока. Изменение свободной энергии определяется значением производной F по давлению, т. е. $(\partial F / \partial p)_T = V$, что после интегрирования дает:

$$F_2 - F_1 = \int_{p_1}^{p_2} V dp. \quad (2.53)$$

Приращение кинетической энергии в зависимости от падения давления вычисляется из уравнений (2.52) и (2.53):

$$\frac{1}{2} m (u_2^2 - u_1^2) = \int_{p_2}^{p_1} V dp. \quad (2.54)$$

Для идеальных газов это выражение переходит в следующее:

$$\frac{1}{2} m (u_2^2 - u_1^2) = nRT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right). \quad (2.55)$$

§ 3. Определение параметров изоэнтропического течения. *Скорость истечения и удельный импульс.* Как показано выше, в §§ 1 и 2, скорость истечения и удельный импульс при изоэнтропическом истечении определяются просто по начальному и конечному состояниям. Для газа с пренебрежимо малой начальной скоростью величина скорости истечения точно определяется по формуле (ср. уравнение (2.42))

$$u_e = \sqrt{\frac{2\Delta H}{m}}. \quad (3.1)$$

Для идеальных газов, если пренебречь химическими реакциями, протекающими при истечении, уравнение (3.1) можно представить в одной из следующих форм:

$$u_e = \sqrt{\frac{2C_p T_c}{m} \left[1 - \left(\frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{nR}{C_p}} \right]} \quad (3.1a)$$

или

$$u_e = \sqrt{\frac{2\gamma R T_c}{(\gamma - 1) M} \left[1 - \left(\frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]}, \quad (3.1b)$$

где T_c есть температура в камере и C_p — теплоемкость (принимаемая постоянной).

Энтальпия газообразных продуктов горения при условиях горения может быть точно определена на основании состава этих продуктов и термодинамических данных. Энтальпия газов при выходе из сопла может быть более или менее точно вычислена для различных условий течения, как указывалось в § 2.

Скорости истечения, полученные из расчета, можно сравнить со скоростями, вычисленными по измеренной в опытах тяге¹⁾,

$$F = \lambda u_e \dot{m} + (p_e - p_0) A_e \quad (3.2)$$

или

$$c = \lambda u_e = \frac{F - (p_e - p_0) A_e}{\dot{m}}, \quad (3.3)$$

где $\dot{m} = dm/dt$ есть массовый расход газа и p_0 — давление окружающей среды.

В большинстве случаев размеры расширяющихся сопел выбираются таким образом, чтобы давление p_e было очень близко к p_0 . При этом условии слагаемое, содержащее давление, выпадает и эффективная скорость истечения будет равна просто отношению тяги к массовому расходу газа.

Параметр I_{sp} , удельный импульс, представляет собой импульс, приходящийся на единицу веса горючего и окислителя, Ft/w , или тягу, отнесенную к единице расхода газа, F/\dot{w} . Для установившегося режима оба эти определения эквивалентны. Пользуясь уравнением (3.2), получаем:

$$I_{sp} = \frac{c\dot{m} + (p_e - p_0) A_e}{\dot{w}} = \frac{c}{g} + \frac{(p_e - p_0) A_e}{\dot{w}}. \quad (3.4)$$

Для сопла, спроектированного так, что $p_e = p_0$, величина I_{sp} связана с c следующим образом:

$$I_{sp} = \frac{c}{g}. \quad (3.4a)$$

Для большинства эффективно сгорающих видов топлива экспериментальная величина скорости, определяемая уравнением (3.3), будет составлять 90% или более от величины, вычисленной по формуле (3.1). В некоторых случаях, когда тепловые потери в камере сгорания и сопле известны и когда другие экспериментальные условия идеальны, полученная в опытах величина скорости может достигать 98% от расчетной величины.

Таким образом, уменьшение энтальпии вследствие ее преобразования в кинетическую энергию обычно составляет 80—95% от величины, вычисленной термодинамическими методами. К факторам, вызывающим потери, относятся: 1) потеря тепла в стенке камеры сгорания и сопла; 2) трение в сопле; 3) угол раствора сопла. Все они встречаются в любом ракетном двигателе. Другими, менее очевидными факторами являются неполное горение, горение в сопле, возможность отсутствия равновесия при расширении и влияние скачков, которые могут появиться с приближением к скорости звука.

Характеристическая скорость. Такие суммарные характеристики эффективности, как скорость истечения или удельный импульс, можно вычислить теоретически; однако этого нельзя сделать для некоторых других параметров, характеризующих эффективность. При любом экспериментальном исследовании ракетного двигателя обычно измеряются или должны быть известны следующие величины:

- 1) тяга F ,
- 2) давление при горении p_c ,

¹⁾ В соплах Лавалья тягу будет создавать только осевая составляющая скорости. Поэтому при сравнении экспериментальных и теоретических величин тяги необходимо ввести в величину u_{eff} [26] геометрическую поправку λ , которая равна $\lambda = \frac{1}{2}(1 + \cos \alpha)$, где α есть половина угла расширяющейся части. «Эффективная скорость» λu_{eff} иногда обозначается через c .

- 3) давление на срезе сопла p_e (его обычно стараются сделать равным p_0)¹⁾,
 4) площадь горловины сопла A_t ,
 5) выходная площадь сопла A_e ,
 6) весовой расход горючего и окислителя $\dot{w} = \dot{dw}/dt$,
 7) химический состав горючего и окислителя.

Если давление газов на срезе сопла и давление окружающей среды равны между собой или если, когда они не равны, измеряется их разность, то экспериментальная величина скорости истечения определяется по величинам 1) и 6). Она также может быть вычислена, при идеальных условиях, по величинам 2), 3), 7).

В некоторых случаях удобно разделять, насколько это возможно, процессы горения и расширения. Для данной комбинации горючего и окислителя процесс горения определяет присущую этой комбинации способность создавать кинетическую энергию; процесс расширения определяет эффективность использования имеющегося тепла (или работы).

По этой причине используются две экспериментальные величины, называемые «характеристической скоростью» (c^*) и «коэффициентом тяги сопла» (C_F). Они определяются следующими равенствами:

$$c^* = \frac{p_c A_t}{\dot{m}} \quad (3.5)$$

и

$$C_F = \frac{F}{p_c A_t} \quad (3.6)$$

Очевидно, что произведение c^* на C_F есть эффективная скорость истечения, которая при $p_c = p_0$ равна c в формуле (3.3). Таким образом, «характеристическая скорость» есть величина, обратная массовому расходу, отнесенному к единице площади горловины сопла и к единице давления в камере сгорания. «Коэффициент тяги сопла» представляет собой тягу, отнесенную к единице площади горловины сопла и к единице давления в камере сгорания.

Теоретическое выражение для c^* получается из уравнения (3.5) и уравнения неразрывности

$$\rho u A = \dot{m}, \quad (3.7)$$

где ρ есть плотность. Эти два уравнения дают (индекс t относится к условиям в горловине):

$$c^* = \frac{p_c}{\rho_t u_t} \quad (3.8)$$

Горловиной называется сечение сопла, имеющее минимальную площадь. Из уравнения (3.7) видно, что сечение будет иметь минимальную площадь, когда произведение ρu максимально. Для систем, в которых газы сильно диссоциированы и принимается наличие химического равновесия, точный способ вычисления c^* состоит в определении максимального значения величины ρu путем ее вычисления для нескольких заданных давлений в горловине. Уравнения для вычисления этих величин можно найти в § 2. Когда найдено максимальное значение $\rho u = \rho_t u_t$, уравнение (3.8) может быть применено непосредственно.

Метод вычисления c^* , описанный выше, может быть очень трудоемким вследствие необходимости проведения многих расчетов равновесного со-

¹⁾ В условиях полета при изменяющейся величине p_0 давление p_e определяется по отношению площадей A_c/A_t .

става продуктов сгорания, которые должны быть сделаны при различных пробных давлениях (или температурах) вблизи от горловины сопла. По этой причине были предложены различные приближенные соотношения, которые почти исключительно и применяются вплоть до настоящего времени. Вывод этих уравнений основан на допущении, что соотношения, справедливые для недиссоциированных газов с постоянными теплоемкостями, могут быть использованы и для диссоциированных систем, если выбрать соответствующие средние значения γ или C_p (см. § 2).

Пусть γ_t будет среднее значение γ в горловине сопла, а γ' —среднее значение этой величины между камерой и горловиной. Если предположить, что скорость в горловине сопла равна скорости звука, вычисленной по местным параметрам, то скорость в горловине для идеального газа будет равна

$$u_t = \sqrt{\left(\frac{dp}{dq}\right)_S} = \sqrt{\frac{\gamma_t RT_t}{\mathfrak{M}_t}}, \quad (3.9)$$

так как в соответствии с уравнением (2.5) $p = \text{const} \times \rho^\gamma$. Уравнение состояния газа в горловине имеет вид $p_t \mathfrak{M}_t = \rho_t RT_t$. Подставляя в равенство (3.8) выражения для ρ_t (из последнего уравнения) и для u_t (из равенства (3.9)), получаем выражение для c^* :

$$c^* = \frac{p_c}{p_t} \sqrt{\frac{RT_t}{\gamma_t \mathfrak{M}_t}} = \left(\frac{p_c}{p_t}\right) \left(\frac{T_t}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{RT_t}{\gamma_t \mathfrak{M}_t}}. \quad (3.10)$$

Критические отношения давлений и температур даются равенствами

$$\frac{T_t}{T_c} = \frac{2}{\gamma' + 1} \quad \text{и} \quad \frac{p_t}{p_c} = \left(\frac{2}{\gamma' + 1}\right)^{\frac{\gamma'}{\gamma' - 1}} \quad (3.11)$$

(см. [15]). Уравнения (3.10) и (3.11) дают окончательно:

$$c^* = \sqrt{\frac{RT_c}{\gamma_t \mathfrak{M}_t} \left(\frac{\gamma' + 1}{2}\right)^{\frac{\gamma' + 1}{\gamma' - 1}}} \quad (3.12)$$

или

$$c^* = \frac{\sqrt{RT_c / \gamma_t \mathfrak{M}_t}}{\left(\frac{2}{\gamma' + 1}\right)^{\frac{\gamma' + 1}{2(\gamma' - 1)}}}. \quad (3.12a)$$

Для нереагирующих газов с постоянной теплоемкостью индексы γ и \mathfrak{M} можно отбросить, и уравнение (3.12) будет точным.

Для химически реагирующих газов применение уравнений (3.12) и (3.12a) связано с некоторыми неудобствами вследствие необходимости оценки величин \mathfrak{M}_t , γ_t и γ' . С другой стороны, когда проводятся обычные расчеты характеристик ракетных топлив, то для камеры сгорания и выходного сечения сопла величины \mathfrak{M} и γ известны. Пусть \mathfrak{M}_c есть средний молекулярный вес газов в камере сгорания и \mathfrak{M} —средний молекулярный вес газов при расширении, а γ_c и $\bar{\gamma}$ суть соответствующие значения показателей адиабаты. Используя эти определения, различные исследователи пришли к заключению, что приводимые ниже выражения можно считать надежными и удобными для расчетов. Величина $\sqrt{\gamma [2/(\gamma + 1)]^{(\gamma + 1)/2} (\gamma - 1)}$ была заменена функцией $\Gamma(\gamma)$, значения которой табулированы [15].

$$c_c^* = \frac{\sqrt{RT_c / \mathfrak{M}_c}}{\Gamma(\gamma_c)}, \quad (3.12б)$$

$$\bar{c}^* = \frac{\sqrt{RT_c / \mathfrak{M}}}{\Gamma(\bar{\gamma})}. \quad (3.12в)$$

Значения c^* , вычисленные по формулам (3.12а), (3.12б) и (3.12в), для умеренно диссоциированных систем обычно отличаются не более чем на 2%, причем величина c_c^* во всех случаях оказывается наибольшей.

Из формулы для c^* видно, что для недиссоциированных газов и при отсутствии влияния таких усложняющих факторов, как теплопередача, скачки, пограничные слои и т. д., величина c^* является функцией только состава топлива и коэффициента полноты сгорания, так как только они могут оказывать влияние на T_c , \mathfrak{M} и γ . По этой причине обычно считают, что c^* не зависит от условий расширения. Однако для химически диссоциированных систем давление в камере будет влиять на химическое равновесие и, следовательно, на величины T_c , \mathfrak{M} и γ при расширении, благодаря чему величина c^* будет неявной функцией давления. Вследствие того, что установление химического равновесия при истечении зависит от скорости течения, величина c^* будет также зависеть от длины сопла в сужающейся части, так как эта длина определяет время пребывания. Вообще говоря, можно считать, что величина c^* зависит от условий течения на участке сопла перед горловиной, но не зависит, для равномерного потока, от условий в расширяющемся участке сопла.

Коэффициент тяги. Коэффициент тяги C_F определяется соотношением (3.6); его величина выражается через термодинамические параметры следующим образом:

$$C_F = \frac{\lambda u_e \dot{m} + (p_e - p_0) A_e}{p_c A_t} = \frac{c}{c^*} + \left(\frac{p_e - p_0}{p_c} \right) \frac{A_e}{A_t}. \quad (3.13)$$

Для $\lambda = 1$ и $p_e = p_0$ имеем равенство $C_F = C_F^0$, причем

$$C_F^0 = \frac{u_e}{c^*}. \quad (3.14)$$

Эти равенства показывают, что в отличие от c^* величина C_F зависит от геометрической формы сопла за горловиной и от давления на срезе.

При отсутствии химических реакций для идеального газа с постоянной теплоемкостью величина C_F^0 определяется выражением

$$C_F^0 = \sqrt{\frac{2\gamma^2}{\gamma-1} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \left[1 - \left(\frac{p_e}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]}, \quad (3.15)$$

которое было получено из уравнений (3.16), (3.12в) и (3.14). Для реального газа с переменной теплоемкостью выражение для C_F^0 может быть записано аналогично выражению (3.12) для c^* , через определенные установленным образом значения. Одно из таких выражений имеет вид

$$C_F^0 = \sqrt{\frac{2\bar{\gamma}\bar{\gamma}_t}{\bar{\gamma}-1} \left(\frac{2}{\bar{\gamma}'+1} \right)^{\frac{\bar{\gamma}'+1}{\bar{\gamma}-1}} \left[1 - \left(\frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{\bar{\gamma}-1}{\bar{\gamma}}} \right]}, \quad (3.16)$$

где $\bar{\gamma}'$, $\bar{\gamma}$ и $\bar{\gamma}_t$ были определены ранее (ср. формулы (3.12), (3.12а) и (3.12в)).

§ 4. Влияние неравновесности. Неполное горение. Реактивные двигатели проектируются таким образом, чтобы реакции горения в основном завершались в камере до начала расширения газов в сопле. Размеры камеры сгорания определяются не только весовым расходом газов или тягой двигателя, но также и скоростью химических реакций горения. Если предположить, что горючая смесь в камере сгорания движется равномерно и без больших вихревых зон или областей торможения (однако течение не обязательно должно быть ламинарным), то полнота сгорания характеризуется временем пребывания в камере t_c . Величины времени пребывания, необходимые для обеспечения определенной полноты реакции, будут зависеть не только от

химических свойств топлива, но также от гидродинамических факторов, обусловленных впрыскиванием, оказывающих воздействие на скорость горения, т. е. от распыливания, перемешивания, испарения и пр. Для однородных потоков время пребывания непосредственно зависит от геометрических размеров ракетного двигателя и от расхода топлива следующим образом:

$$t_c = \frac{m_c}{\dot{m}}, \quad (4.1)$$

где m_c есть масса топлива в камере сгорания при установившемся режиме и \dot{m} — массовый расход топлива.

Далее,

$$m_c = \frac{p_c V_c \overline{M}_c}{RT_c}, \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{\dot{m}} = \frac{c^*}{p_c A_t} \quad (\text{см. уравнение (3.5)}), \quad (4.3)$$

где \overline{M}_c и \overline{T}_c — молекулярный вес и температура в камере, усредненные по всему объему камеры. Уравнения (4.1), (4.2) и (4.3) дают:

$$t_c = \left(\frac{\overline{M}_c}{RT_c} \right) \left(\frac{V_c}{A_t} \right) c^*, \quad (4.4)$$

Величина V_c/A_t была обозначена через L^* [1]; она прямо пропорциональна времени пребывания. Уравнение (4.4) иногда упрощают далее [1] с помощью соотношения

$$c^* = \frac{\sqrt{RT_c/\overline{M}_c}}{\Gamma(\gamma)},$$

где $\Gamma(\gamma)$ есть функция только γ (см. предыдущий параграф). Однако, строго говоря, величина \overline{T}_c не может быть заменена через T_c , а \overline{M}_c — через M_c , так как величины без черточек относятся к условиям при входе в сопло, а не являются усредненными по объему камеры. Так как, вообще, T_c будет больше, чем \overline{T}_c , а M_c меньше, чем \overline{M}_c , то можно получить следующее неравенство:

$$t_c > \frac{L^*}{c^* [\Gamma(\gamma)]^2}. \quad (4.4a)$$

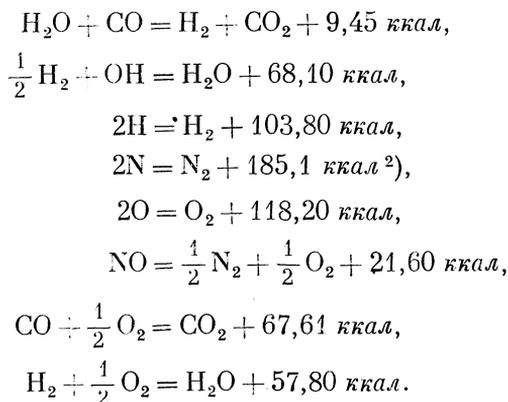
Оказалось, что применение параметра $L^* = V_c/A_t$ очень полезно при проектировании ракетных двигателей (см. [25, G]).

В неправильно спроектированной камере сгорания значения температуры T_c обычно низкие. Приведенные в § 3 уравнения для параметров эффективности показывают, что это всегда приводит к уменьшению скорости истечения. Если горение продолжается при расширении, то это обычно позволяет частично восстановить потерянную теплоту горения, но полное восстановление теоретически невозможно, так как выделение тепла при низких давлениях вызывает понижение идеального термодинамического коэффициента полезного действия. Горение при истечении вызывает уменьшение скорости падения температуры, вследствие чего уменьшается кажущееся значение γ . (Этот эффект более подробно был рассмотрен в последней части § 2 в пункте *Изотермическое расширение*.) Неполное горение в ракетных двигателях обычно можно заметить по появлению большого факела пламени на выходе из сопла, возникающего вследствие догорания.

Реакции рекомбинации. Процессы рекомбинации в отличие от неполного горения не связаны непосредственно с конструкцией камеры, они

обусловлены главным образом изменением температуры и давления при расширении. При высокой температуре в камере сгорания, когда газы сильно диссоциированы на «неустойчивые молекулы»¹⁾ и атомы, рекомбинация этих компонентов в процессе расширения, сопровождающемся понижением температуры, приводит к выделению тепла, подобного тому, которое имеет место при затянувшемся горении, и к увеличению скорости истечения.

Ниже приводятся типичные реакции, возникающие при расширении, вместе с указанием выделяющейся теплоты при 298° K [2]:



Даже при сильной рекомбинации скорость истечения увеличивается не более чем на 10% (например, для систем $\text{H}_2\text{—O}_2$ или $\text{H}_2\text{—F}_2$), но для углеродистых топлив это увеличение составляет не более 5%. Степень завершения любой из указанных выше реакций определяется скоростью реакции и временем пребывания. Так как уравнения скорости реакции имеют вид

$$\frac{dn_i}{dt} = kf(n_1, n_2, \dots) e^{-E/RT}, \quad (4.5)$$

где $f(n_1, n_2, \dots)$ есть известная функция концентраций молекул, то очевидно, что до тех пор, пока не установится полное равновесие, основная часть реакции будет происходить в ранних фазах процесса расширения, когда величина $e^{-E/RT}$ велика, концентрации молекул высоки и времена пребывания значительны вследствие малых скоростей потока. Теоретически степень завершения каждой из этих реакций, протекающих при расширении, можно определить с помощью уравнений § 2, если известно уравнение скорости реакции. Вследствие трудоемкости вычислений точных значений концентраций менее существенных компонентов для каждой стадии расширения обычно бывает удобно пользоваться критерием, характеризующим приближение к состоянию равновесия для любой данной реакции, для которой константы скорости известны.

Критерии, характеризующие приближение к равновесию. Для систем с высокой температурой, в которых компоненты сильно диссоциированы, реакции рекомбинации в процессе расширения существенно изменяют закон расширения. Уравнение процесса расширения, учитывающее влияние скоростей отдельных реакций, может быть представлено следующим образом (ср. уравнение (2.31)):

$$\sum \frac{[\Delta H_f]_i}{n} \frac{dn_i}{dt} \frac{dt}{dT} \frac{dT}{T} + \frac{C_p}{n} \frac{dT}{T} = R \frac{dp}{p}, \quad (4.6)$$

¹⁾ Под неустойчивыми молекулами понимаются соединения, подобные OH, CN, SH, NH и т. д., которые обычно не существуют при стандартных температуре и давлении.

²⁾ Это значение сейчас является сомнительным; некоторое основание имеет недавно полученная величина 225 ккал.

где dt/dT есть время пребывания газа, отнесенное к единичному интервалу температуры. Довольно точное значение величины dt/dT можно получить, если для процесса истечения воспользоваться уравнением (2.32), принимая при этом во внимание форму трубы. Для ракетных двигателей с тягой ~ 450 кг Альтман и Пеннер показали, что такие расчеты дают величины времени пребывания порядка 10^{-8} — 10^{-7} сек/ $^{\circ}$ К [8]. На рис. 5 представлены типичные кривые зависимости dt/dT от температуры для процесса расширения в сопле ракетного двигателя.

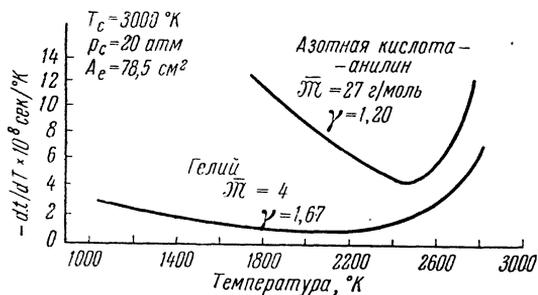
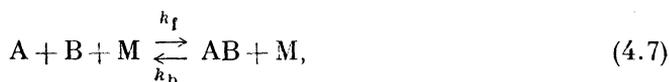


Рис. 5. Типичные кривые изменения dt/dT при расширении в сопле ракеты.

Вследствие пропорциональности скорости химической реакции экспоненциальному множителю (по формуле Аррениуса) и влияния давления скорости реакции являются наибольшими в начале расширения и монотонно уменьшаются с падением давления. При каждой температуре время пребывания dt/dT может быть использовано для определения равновесных значений dn_i/dt ; для определения степени приближения к равновесию может быть произведено сравнение с кинетическими значениями. Если такое сравнение производится в конечном состоянии и результат соответствует равновесию, то можно заключить, что состояние равновесия имело место в течение всего процесса расширения. Шефер [10] и Пеннер [11, 12] использовали эти соображения для нахождения критерия приближения к равновесию при истечении через сопла.

Дальнейшее изложение следует указанным авторам и дается здесь применительно к реакции рекомбинации атомов в молекулы. Однако их метод может быть использован для любой реакции [12].

Рассмотрим процесс рекомбинации атомов А и В при наличии третьей молекулы М, образующий молекулу АВ¹⁾:



где k_f и k_b суть соответственно скорости прямой и обратной реакций. Константа равновесия K_c этой реакции

$$K_c = \frac{(AB)}{(A)(B)} = \frac{k_f}{k_b}, \quad (4.8)$$

где величины в скобках обозначают концентрацию веществ в молях в единице объема. Термодинамическое равновесие будет поддерживаться в ходе истечения при условии, если

$$\frac{d \ln K_c}{dt} = \frac{d \ln (AB)}{dt} - \frac{d \ln (A)}{dt} - \frac{d \ln (B)}{dt}. \quad (4.9)$$

Величины $d \ln(\)/dt$ представляют собой общее изменение концентрации вещества с временем. Так как рассматривается процесс адиабатического расширения, то изменение концентрации обуславливается двоякого рода факторами: 1) физическими — изменением температуры и давления (изме-

¹⁾ Рекомбинация свободных атомов в молекулы обычно требует присутствия третьего тела для уноса выделяющейся теплоты реакции.

нением состояния) и 2) химической реакцией. Поэтому общее изменение будет состоять из этих двух изменений.

Пусть $[d \ln(\)/dt]_s$ есть относительная скорость изменения концентрации вследствие изменения параметров состояния, а $[d \ln(\)/dt]_{ch}$ — та же величина вследствие химической реакции. Тогда

$$\frac{d \ln(\)}{dt} = \left[\frac{d \ln(\)}{dt} \right]_s + \left[\frac{d \ln(\)}{dt} \right]_{ch}. \quad (4.10)$$

Считая, что для процесса расширения можно подобрать подходящее среднее значение γ , мы можем получить соотношение между концентрацией и температурой непосредственно из уравнения (2.4), если заметим, что V представляет собой величину, обратную концентрации. Дифференцирование логарифма концентрации по времени можно выполнить, вводя производную температуры:

$$\ln(x) = \ln \text{const} + \frac{1}{\gamma-1} \ln T, \quad (4.11)$$

$$\left[\frac{d \ln(x)}{dt} \right]_s = \frac{d \ln(x)}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{(\gamma-1)T} \frac{dT}{dt}, \quad (4.12)$$

где x есть концентрация данного вещества в газе. Величина dT/dt представляет собой скорость изменения температуры во время истечения; на рис. 5 представлены типичные кривые изменения этой величины.

Изменение концентрации, происходящее только вследствие химической реакции, подчиняется следующему уравнению:

$$\left[\frac{d(AB)}{dt} \right]_{ch} = - \left[\frac{d(A)}{dt} \right]_{ch} = - \left[\frac{d(B)}{dt} \right]_{ch} = k_f(A)(B)(M) - k_b(AB)(M) = k_f(A)(B)(M) \left[1 - \frac{(AB)}{(A)(B)K_c} \right]. \quad (4.13)$$

Отношение $(AB)/(A)(B)$ при любой температуре T может быть заменено константой равновесия K'_c при температуре T' . Для равновесного течения $T' = T$, тогда как для течения, мало отличающегося от равновесного, величина $|T' - T|$ является малой. Заменяя в уравнении (4.13) величиной K'_c отношение $(AB)/(A)(B)$, получим следующие уравнения для логарифмических производных:

$$\left[\frac{d \ln(AB)}{dt} \right]_{ch} = \frac{k_f(M)}{K'_c} \left[1 - \frac{K'_c}{K_c} \right], \quad (4.14)$$

$$\left[\frac{d \ln(A)}{dt} \right]_{ch} = -k_f(B)(M) \left[1 - \frac{K'_c}{K_c} \right], \quad (4.14a)$$

$$\left[\frac{d \ln(B)}{dt} \right]_{ch} = -k_f(A)(M) \left[1 - \frac{K'_c}{K_c} \right]. \quad (4.14b)$$

Теперь можно заметить, что для течения, мало отличающегося от равновесного, $K'_c \cong K_c$ и, следовательно,

$$\left[1 - \frac{K'_c}{K_c} \right] \cong - \frac{\Delta K_c}{K_c} \cong - \frac{d \ln K_c}{dT} (T' - T). \quad (4.15)$$

Подставив (4.13), (4.14), (4.14a) и (4.14b) в уравнение (4.9) и приняв во внимание соотношение (4.10), получим:

$$\frac{d \ln K_c}{dt} = - \frac{1}{(\gamma-1)T} \frac{dT}{dt} - k_f(M) \left[(A) + (B) + \frac{1}{K'_c} \right] \left(\frac{d \ln K_c}{dT} \right) (T' - T), \quad (4.16)$$

или, в несколько другой форме,

$$(T' - T) k_f(M) \left[(A) + (B) + \frac{1}{K'_c} \right] = \left[1 + \frac{1}{(\gamma-1)T(d \ln K_c/dT)} \right] \left(- \frac{dT}{dt} \right). \quad (4.17)$$

Уравнение (4.17) можно еще упростить, если использовать термодинамическое соотношение $(d \ln K_c)/dT = \Delta E/RT^2$. Следовательно,

$$(\gamma - 1) T \cdot (d \ln K_c/dT) = (\gamma - 1) \Delta E/RT = \Delta E/C_V T,$$

где $-\Delta E$ есть тепловой эффект реакции при постоянном объеме. Тогда получим выражение для отклонения температуры от равновесного значения в виде

$$T' - T = \frac{[1 + (C_V T/\Delta E)] (-dT/dt)}{k_f (M) [(A) + (B) + 1/K_c']}. \quad (4.18)$$

Вообще говоря, величины $-\Delta E$ для большинства атомарных реакций изменяются от 50 до 150 ккал/моль и в большинстве случаев $-\Delta E > C_V T$. Для равновесной точки, где $-\Delta E = C_V T$, $T' = T$ при любом значении k_f . Это следствие из того факта, что изменение концентрации, обусловленное изменением состояния, как раз достаточно для сохранения равновесия. Для случаев $-\Delta E < C_V T$ изменение состояния вызывает изменения концентрации, большие, чем требуется для поддержания равновесия, и реакция протекает другим путем, т. е. $T' < T$. Основными величинами в уравнении (4.18) являются $-dT/dt$ и k_f . Для ракетных двигателей с тягой порядка 450 кг величина $-dT/dt$ изменяется от 10^7 до $2 \cdot 10^7$ °К/сек, тогда как для больших ракетных двигателей, подобных двигателю ракеты V-2, эта величина изменяется от $1,5 \cdot 10^6$ до $3 \cdot 10^6$ °К/сек. (Величина dT/dt приблизительно обратно пропорциональна квадратному корню из тяги.) Для рекомбинации атомов при тройных соударениях $k_f \sim 10^{11}$ (моль/л)⁻²сек⁻¹ [13]. Так как $1 - C_V T/\Delta E < 1$, то, по-видимому, для атомарных реакций может быть достигнуто состояние, близкое к равновесному, если действительные концентрации (А) и (В) не очень малы; в этом случае влияние последующей рекомбинации будет несущественным.

Только что описанными методами можно легко получить формулы для отклонения температуры от равновесного значения и для других типов химических реакций. Типы реакций, представляющие наибольший интерес, а также формулы для отклонения температуры от равновесного значения приводятся ниже [12].

1. Дезактивация возбужденных компонентов:

$$A^* = A, \quad (4.19)$$

$$T' - T = \frac{(-dT/dt)}{k_f (1 + 1/K_c')}. \quad (4.20)$$

2. Бимолекулярная реакция с образованием двух компонентов:



$$T' - T = \frac{(-dT/dt)}{k_f \{(A) + (B) + [(C) + (D)]/K_c'\}}. \quad (4.22)$$

3. Реакция распада с образованием двух компонентов¹⁾:



$$T' - T = \frac{(-dT/dt)}{k_f \{4(AB) + [(A_2) + (B_2)]/K_c'\}}. \quad (4.24)$$

§ 5. Двухфазный потек. Области применения. Процесс расширения может сильно усложниться, если в течение всего процесса

¹⁾ В уравнении (4.24) имеется множитель 4, который в оригинальной работе опущен.

или его части будет присутствовать конденсированная фаза. Такие случаи имеют место тогда, когда ракетное топливо содержит металлы или соли, при детонации тринитротолуола и при расширении насыщенных паров. Содержание данного параграфа ограничивается полуквантитативным рассмотрением явлений, происходящих в открытых соплах. Параграф состоит из двух частей: в первой части рассматривается случай, когда конденсированная фаза присутствует с самого начала в постоянном количестве в течение всего процесса расширения; во второй части рассматривается конденсация в ходе расширения, когда количество конденсированной фазы зависит от давления, температуры и скорости конденсации.

Общая теория процесса расширения при постоянном содержании конденсированных фаз. Задача определения хода процесса расширения при наличии конденсированной фазы в свою очередь может быть разделена несколько произвольно на две части: на гидродинамическую задачу о распределении кинетической энергии между твердыми частицами и газом и термодинамическую задачу о распределении температуры. В действительности эти задачи взаимно связаны между собой.

Очевидно, что для крупных частиц требуется относительно большее время для того, чтобы их скорость и температура стали равными скорости и температуре газа. Чем меньше размеры частиц, тем ближе их свойства к свойствам частиц газа и тем быстрее устанавливается равновесие. Несмотря на то, что математически можно представить переход от твердого (или жидкого) тела к газу как непрерывное уменьшение размеров частиц, из теории образования зародышей известно, что для конденсации требуется наличие ядер и что образующиеся вначале частицы имеют минимальный критический размер, зависящий от степени пересыщения пара [16, 17]. В последней части данного параграфа показано, что в процессах расширения и горения гидродинамическое и тепловое равновесия могут быть достигнуты для частиц размером менее 10^{-4} см.

Уравнение энергии для твердых частиц, свойства которых подобны газовым молекулам. Если процесс течения является адиабатическим, а газ идеальным, то уравнение энергии для течения без вязкости будет иметь вид

$$C_{pg} dT_g + C_{ps} dT_s = V (dp_g + dp_s), \quad (5.1)$$

где индексы g и s относятся соответственно к газу и твердому телу (или жидкости). Через p_s обозначено давление, обусловленное тепловым или броуновским движением твердых частиц. Если n_s есть число молей твердого тела на n_g молей газа и \bar{n}_s — среднее число молекул в одной твердой частице, то отношение n_s/\bar{n}_s будет числом молей твердых частиц. Эти частицы могут считаться аналогичными газовым молекулам очень высокого молекулярного веса и подчиняются следующему уравнению состояния:

$$p_s V = \left(\frac{n_s}{\bar{n}_s} \right) R T_g, \quad (5.2)$$

тогда как уравнение состояния газа имеет вид

$$p_g V = n_g R T_g. \quad (5.3)$$

В уравнение состояния частиц входит температура T_g , так как предполагается, что частицы находятся в равновесии с газом в смысле поступательного движения. Однако их внутренняя энергия соответствует другой температуре T_s , которая приближается к T_g при очень высоких значениях коэффициента теплопроводности или при очень малой скорости изменения

температуры. Теплоемкости n_s молей твердого тела равны

$$C_{V_s} = C_{V_s}^0 + \left(\frac{n_s}{n_s}\right) 3R, \quad (5.4)$$

$$C_{p_s} = C_{p_s}^0 + \left(\frac{n_s}{n_s}\right) 4R, \quad (5.4a)$$

где верхний индекс 0 относится к внутренним свойствам твердого тела (включая и поверхностную энергию)¹⁾, а второе слагаемое — вклад от вращения и поступательного движения частиц. Для больших значений \bar{n}_s обе эти теплоемкости очень близки друг к другу, тогда как для малых значений \bar{n}_s величина $C_{p_s} - C_{V_s}$ приближается к R . Уравнения (5.1), (5.2) и (5.3) после преобразований дают:

$$\left[C_{p_g} + \left(\frac{n_s}{n_s}\right) 4R \right] \frac{dT_g}{T_g} + C_{p_s}^0 \frac{dT_s}{T_g} = \left(n_g + \frac{n_s}{n_s} \right) R \frac{dp}{p}. \quad (5.5)$$

Для больших частиц ($> 10^{-7}$ см, так что $n_s/\bar{n}_s < 10^{-2}n_g$) уравнение (5.5) переходит в следующее:

$$C_{p_g} \frac{dT_g}{T_g} + C_{p_s}^0 \frac{dT_s}{T_g} = n_g R \frac{dp}{p}. \quad (5.6)$$

Это уравнение может быть проинтегрировано только в том случае, когда T_s является известной функцией T_g или p . Так как T_s зависит от условий теплообмена и от размера частиц, то очевидно, что между величинами T_s и T_g будет некоторая разница. Когда разность $T_s - T_g$ мала, уравнение (5.6) может быть непосредственно проинтегрировано ($T_s = T_g = T$):

$$\frac{T_c}{T_c} = \left(\frac{p_c}{p_c} \right)^{C_{p_g}^0 + C_{p_s}^0} \frac{n_g R}{p_s}, \quad (5.7)$$

в то время как в другом предельном случае, когда T_s остается равной начальной температуре T_c , $dT_s = 0$ и, следовательно, уравнение состояния газа имеет вид

$$\frac{T_c}{T_c} = \left(\frac{p_c}{p_c} \right)^{C_{p_g}^0} \frac{n_g R}{p_g}. \quad (5.8)$$

Гидродинамическая задача. Для агрегатов конденсированной фазы больших размеров к решению задачи можно подойти с другой стороны, пользуясь обычными законами аэродинамики и теплопередачи, которые можно рассматривать в значительной степени раздельно. Сила сопротивления, действующая на сферическое тело, движущееся относительно газа, может быть записана в следующем виде:

$$F = C_D A \frac{1}{2} \rho_g (\Delta u)^2, \quad (5.9)$$

где

- F — сила, действующая на частицу,
- C_D — коэффициент сопротивления,
- ρ_g — плотность газа,
- A — миделево сечение тела, равное πr^2 ,
- Δu — относительная скорость частицы, равная $u_g - u_s$.

¹⁾ Для очень малых частиц ($< 10^{-7}$ см) теплоемкости $C_{V_s}^0$ и $C_{p_s}^0$, по-видимому, отличаются от соответствующих величин для макроскопического твердого тела.

Ускорение частицы определяется силой, действующей на частицу, и ее массой согласно уравнению

$$F = ma = \frac{4}{3} \pi \rho_s r^3 a, \quad (5.10)$$

где

ρ — плотность твердого тела,

r — радиус частицы,

a — ускорение частицы, равное du_s/dt . Из уравнений (5.9) и (5.10) ускорение частицы получается в виде

$$\frac{du_s}{dt} = \frac{3\rho_g C_D}{8\rho_s r} (u_g - u_s)^2. \quad (5.11)$$

При малых числах Рейнольдса, когда относительная скорость мала ($Re < 2$), имеет место закон Стокса и ускорение определяется в виде

$$\frac{du_s}{dt} = \frac{9\mu}{2r^2} (u_g - u_s), \quad (5.12)$$

где μ — вязкость газа.

В принципе уравнения (5.11) и (5.12) могут быть решены с помощью уравнения энергии $\frac{1}{2} m_g u_g^2 + \frac{1}{2} m_s u_s^2 = C_p (T_p - T)$ и уравнения для изменения температуры по времени dT/dt (см. § 2). Эти уравнения показывают, что малые значения u_g и dT/dt дают малые относительные скорости $u_g - u_s$. В соплах обе эти величины непрерывно возрастают, поэтому заметные ускорения на участке сопла за горловиной можно получить только для очень малых частиц (диаметром 10^{-5} см). С другой стороны, частицы размером более 10^{-3} см заметно отстают от скорости газа даже на участке до горловины.

Тепловая задача. Задача о температурном равновесии между частицами и газом значительно сложнее, чем гидродинамическая задача, вследствие влияния дополнительных факторов. Рассмотрим три основных фактора:

- 1) конвективную теплопередачу к частице или от нее;
- 2) теплопередачу внутри частицы;
- 3) лучистый теплообмен между частицей и окружающей средой.

1. Конвективная теплопередача. Задача о конвективной теплопередаче от твердой частицы может быть рассмотрена способом, аналогичным тому, который применялся в гидродинамической задаче. Тепло, передаваемое газу в единицу времени, равно

$$\frac{dq}{dt} = hA(T_s - T_g), \quad (5.13)$$

где h есть средний коэффициент теплоотдачи и A — эффективная площадь. Предполагая, что теплопередача в самой частице происходит мгновенно, скорость отвода тепла dq/dt можно приравнять $-C_s(dT_s/dt)$, где C_s — теплоемкость частицы. Тогда получим:

$$-\frac{dT_s}{dt} = \frac{hA}{C_s} (T_s - T_g). \quad (5.14)$$

Для сферических частиц $A = 4\pi r^2$ и $C_s = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_s c_s$, где c_s есть теплоемкость и ρ_s — плотность. Тогда уравнение (5.14) примет вид

$$-\frac{dT_s}{dt} = \frac{3h}{c_s \rho_s r} (T_s - T_g). \quad (5.15)$$

Это уравнение показывает, что с уменьшением радиуса частицы скорость теплоотвода увеличивается.

Наглядное представление о размере частиц, обеспечивающем тепловое равновесие, можно получить с помощью следующего приближенного расчета.

Для малых чисел Рейнольдса ($Re < 2$) число Нуссельта $2hr/k=2$, тогда как для $Re > 2$ оно имеет большее значение. Таким образом, нижний предел скорости теплоотвода можно получить, если в уравнение (5.15) подставить величину $hr/k=1$. Положив $c_s q_s=1$ и взяв для обычных продуктов горения среднее значение $k=3 \cdot 10^{-4}$ кал/сек $^\circ\text{C}$, приведем уравнение (5.15) к виду

$$-\frac{dT_s}{dt} = \frac{9 \cdot 10^{-4}}{r^2} (T_s - T_g). \quad (5.15a)$$

При тепловом равновесии производная dT_s/dt должна быть равна dT_g/dt ; значение этой величины для обычных сверхзвуковых сопел [8] составляет около 10^6-10^8 $^\circ\text{K}/\text{сек}$. Взяв среднее значение, равное 10^7 $^\circ\text{K}/\text{сек}$, и предположив, что разность температур не превышает 100° , получим $r < 10^{-4}$ см.

2. Теплопередача внутри частицы. Если скорость процесса теплоотвода с поверхности частицы велика, то лимитировать теплоотвод будет теплопроводность самой частицы. В этом случае время, необходимое для установления теплового равновесия, можно определить из уравнения теплопроводности для сферы и соответствующих граничных условий.

Допустим, что сфера при начальной температуре T_0 погружена в среду с нулевой температурой. По истечении времени t температура в центре сферы радиуса r будет равна [18]

$$\frac{T}{T_0} = 1 - \frac{r}{\sqrt{\pi \alpha t}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2 r^2}{4 \alpha t}}. \quad (5.16)$$

Для $T_0 \cong 10^\circ\text{K}$ теплового равновесия (в пределах 10°) можно достичь, если время, требуемое для того, чтобы величина T/T_0 стала равной 0,5, приблизительно равно времени, необходимому для охлаждения газа на 10° . Для ракетных сопел это время можно считать равным приблизительно 10^{-6} сек [8]. Если выбрать для коэффициента температуропроводности значение 10^{-3} см²/сек¹), то из уравнения (5.16) следует, что процесс теплопередачи внутри частицы размером менее 10^{-5} см происходит быстро, а в частицах размером более 10^{-4} см он протекает медленно. Для теплопроводных частиц при $\alpha \cong 10^{-1}$ см²/сек предельный размер будет лежать между 10^{-3} и 10^{-4} см, так как согласно уравнению (5.16) размер частицы изменяется пропорционально квадратному корню из α .

3. Лучистый теплообмен. Если поглощательная способность газа не равна единице, то отвод тепла от твердых частиц вследствие излучения лишь в небольшой степени компенсируется, за исключением случая, когда стенки имеют регенеративное охлаждение. Ниже рассмотрен предельный случай частицы, излучающей в прозрачном газе.

Для частицы радиуса r с температурой T и излучательной способностью ϵ скорость отвода энергии излучением будет равна

$$-\frac{dE}{dt} = 4\pi r^2 \epsilon \sigma T^4, \quad (5.17)$$

где σ есть постоянная Стефана — Больцмана. Для сферических частиц скорость падения температуры равна

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3\epsilon \sigma T^4}{Q_s c_s r}. \quad (5.18)$$

Интегрируя от начальной температуры T_c до температуры T , по истечении времени t получаем:

$$T^{-3} = T_c^{-3} + \frac{Q \epsilon \sigma t}{Q_s c_s r} \quad (5.19)$$

¹⁾ Частицы обычно состоят из окисей металлов или солей галогеноводородных кислот, обладающих низкой теплопроводностью.

Полагая Q_{scs} и ϵ равными единице, мы можем записать это уравнение в виде:

$$T^{-3} = T_c^{-3} + \frac{12,2 \cdot 10^{-12} t}{r}. \quad (5.19a)$$

Полное время пребывания частицы в ракетном сопле, в зависимости от размера сопла и состава газов [8], обычно составляет 10^{-4} — 10^{-3} сек.

В нижеследующей таблице приведены величины конечных температур частиц в зависимости от их размеров при начальной температуре, равной 2500°K .

Таблица 3

Уменьшение температуры излучающих частиц
(начальная температура $T_c = 2500^\circ \text{K}$;
излучательная способность = 1; $c_s Q_s = 1$)

Радиус частицы, см	$T, ^\circ \text{K}$ ($t = 10^{-4}$ сек)	$T, ^\circ \text{K}$ ($t = 10^{-3}$ сек)
10^{-2}	$\cong 2500$	2475
10^{-3}	2475	2280
10^{-4}	2280	1555
10^{-5}	1555	(698) ¹⁾
10^{-6}	(698) ¹⁾	—

1) Эти температуры, вероятно, занижены вследствие пренебрежения обратным излучением к частице.

Таблица 3 показывает, что при данных условиях для частиц с размерами больше 10^{-2} см путем излучения теряется очень небольшое количество энергии. Однако для частиц с размерами менее 10^{-5} см скорость охлаждения может стать больше скорости уменьшения температуры газа при его адиабатическом расширении. При этих условиях температура частицы будет определяться плотностью излучения в газе и конвекцией.

Результаты расчетов для предельных случаев. Действительное распределение кинетической и тепловой энергий между газом и твердыми или жидкими частицами при расширении рассчитать трудно. Однако в предельных случаях можно легко оценить влияние, которое оказывает это распределение на характеристики. Анализ некоторых предельных случаев (1 и 4) был сделан ранее [19, 20].

Существуют четыре идеальных предельных случая:

1) Полное кинетическое и тепловое равновесие: $u_s = u_g$, $T_s = T_g$. В этом случае твердые частицы рассматриваются как большие газовые молекулы.

2) Кинетическое равновесие, тепловая изоляция: $u_s = u_g$, $T_s = T_c$ (постоянная).

3) Тепловое равновесие, кинетическая неравновесность $u_s = 0$, $T_s = T_g$.

4) Полная изоляция, $u_s = 0$, $T_s = T_c$. Этот случай относится к очень большим частицам.

Обозначим через

x — весовую долю твердых частиц,

m — массу системы,

C_{pg} , C_{ps} — теплоемкости газа и твердых частиц соответственно,

n_g — число молей газа в массе, равной $(1-x)m$.

Предполагая, что размеры твердых частиц достаточно велики, так что их тепловым движением можно пренебречь, найдем параметры адиабатического истечения для указанных четырех случаев.

Случай 1. $u_s = u_g$, $T_s = T_g$. Уравнение энергии при расширении имеет вид

$$dH = (C_{p_g} + C_{p_s}) dT = V dp, \quad (5.20)$$

а уравнение состояния идеального газа

$$pV = n_g RT. \quad (5.21)$$

Полагая удельную теплоемкость постоянной и пользуясь уравнением (5.21), после интегрирования уравнения (5.20) получим следующее соотношение между T и p :

$$\frac{T_e}{T_c} = \left(\frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{n_g R}{C_{p_g} + C_{p_s}}}. \quad (5.22)$$

Изменение энтальпии в пределах от T_c до T_e равно

$$\Delta H_{T_c}^{T_e} = (C_{p_g} + C_{p_s}) (T_c - T_e) = \frac{1}{2} m u^2. \quad (5.23)$$

Отсюда можно получить величину удельного импульса

$$I_{sp} = \frac{u}{g} = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{2(C_{p_g} + C_{p_s}) T_c \left[1 - (p_e/p_c)^{\frac{n_g R}{C_{p_g} + C_{p_s}}} \right]}{m}}. \quad (5.24)$$

Случай 2. $u_s = u_g$, $T_s = T_c$. Уравнения в этом случае подобны приведенным выше при $C_{p_s} = 0$.

Случай 3. Соотношение (5.22) между T и p остается тем же, но так как изменение энтальпии газа и твердых частиц равно в этом случае приращению кинетической энергии газа, то уравнение (5.24) заменяется другим:

$$I_{sp} = \frac{(1-x) u_g}{g} = \frac{(1-x)}{g} \sqrt{\frac{2(C_{p_g} + C_{p_s})(T_c - T_e)}{(1-x)m}} = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{2(1-x)(C_{p_g} + C_{p_s})(T_c - T_e)}{m}}. \quad (5.25)$$

Этот частный случай относится к системам, в которых частицы покидают сопло с малыми скоростями или остаются в камере сгорания.

Случай 4. $u_s = 0$, $T_s = T_c$. Могут применяться уравнения (5.22) и (5.25) при $C_{p_s} = 0$.

Уимпресс [20] получил результаты, соответствующие случаям 1 и 4, и, кроме того, дал формулы для коэффициентов расхода.

Нужно заметить, что любое уменьшение температуры твердых частиц, обусловленное излучением, не дает увеличения количества движения и поэтому эта энергия не включена в уравнения для предыдущих случаев.

В любой реальной системе твердые частицы будут вылетать из сопла со скоростью, составляющей некоторую часть скорости газа, и при некоторой температуре, лежащей между T_c и T_e . Расчеты удельного импульса в таких случаях можно производить, пользуясь следующими формулами:

$$\frac{1}{2} m [(1-x) u_g^2 + x u_s^2] = C_{p_g} (T_c - T_{e_g}) + C_{p_s} (T_c - T_{e_s}) \quad (5.26)$$

и

$$I_{sp} = \frac{1}{g} [(1-x) u_g + x u_s], \quad (5.27)$$

если известны отношения u_s/u_g и T_{e_s}/T_{e_g} .

Выберем некоторые значения параметров для иллюстрации относительного значения неравновесных эффектов. Пусть

$$T_c = 3000^\circ \text{K},$$

$$p_c / p_c = 20,4,$$

$$x = 0,20 \text{ (весовая доля твердых частиц),}$$

$$m = 1 \text{ г (полная масса),}$$

$$M_g - \text{молекулярный вес газа} = 20 \text{ г/моль,}$$

$$n_g = 0,80/20 = 0,04 \text{ моль,}$$

$$C_{p_g} = 0,04 \cdot 15 = 0,60 \text{ кал/град}^1),$$

$$C_{p_s} = 0,2 \cdot 0,5 = 0,1 \text{ кал/град.}$$

В нижеследующей таблице даны величины I_{sp} при различных скоростях частицы, выраженных в долях от скорости газа, как для систем с полным тепловым равновесием, так и без равновесия.

Таблица 4

u_s/u_g	$I_{sp} (T_s = T_g),$ сек	$I_{sp} (T_s = T_c),$ сек
0	206 ¹⁾	203
0,25	217	214
0,50	224	221
1,00	230	227
без твердой фазы	254	254

¹⁾ Оба предела приближаются друг к другу. Для очень малой скорости, когда твердая фаза за время истечения газа выбрасывается из камеры, величина $I_{sp} = 206$. Если $u_s = 0$, то $I_{sp} = 203$, так как для всего потока $T_s = T_c$.

Таблица показывает, что с практической точки зрения вопрос о тепловом равновесии значительно менее существен, чем вопрос о скорости частицы. Для принятых условий крайние случаи возможного влияния температуры частицы дают максимальное изменение величины I_{sp} до 1,5%, тогда как влияние скорости превышает 10%. Интересно отметить, что в отсутствие твердой фазы (последняя строка таблицы) вычисленное значение I_{sp} для газа при начальной температуре 3000°K равно 254 сек. Эту величину можно сравнить с величиной 230 сек для случая, когда газ содержит твердую фазу ($x=0,20$), находящуюся с ним в тепловом и кинетическом равновесии; разница характеризует вред, приносимый наличием конденсированной фазы. Введение маталлических топлив в горючую смесь ракетных двигателей для увеличения тяги основано на том факте, что повышение начальной температуры в камере перекрывает вредное действие твердых частиц при истечении. В результате существенное улучшение может быть получено только в том случае, если начальная температура газа была низкой.

Течение при наличии фазового перехода.

Влияние конденсации при истечении. Проблема двухфазного потока и конденсации при адиабатическом расширении давно известна инженерам по паровым турбинам [6], а также специалистам по аэродинамическим трубам [15 и 16]. Позднее инженеры по ракетным двигателям стали интересоваться этими явлениями в связи с использованием в топливах металлических компонентов, которые обычно образуют в камере сгорания окислы, гидроокиси или галоидные соединения.

¹⁾ Принятая величина мольной удельной теплоемкости газа 15 кал/град/моль является кажущейся величиной (см. § 2).

В связи с тем, что фазовый переход от газа к жидкости или твердому телу сопровождается выделением тепла и уменьшением числа молей газа, очевидно, что при конденсации условия течения значительно изменяются.

Если конденсированная фаза находится в тепловом и кинетическом равновесии с газом, то уравнение энергии, характеризующее такое течение, будет иметь вид (если пренебречь влиянием химической диссоциации)

$$dH = C_{p_g} dT + C_{p_l} dT + \Delta H_v dn_g = V dp, \quad (5.28)$$

где индексы g и l относятся к газу и жидкости (или твердому телу) соответственно, а ΔH_v есть молярная теплота испарения. Применив уравнение состояния $pV = n_g RT$, легко можно показать, что уравнение (5.28) преобразуется в следующую:

$$\left[C_{p_g} + C_{p_l} + \Delta H_v \left(\frac{dn_g}{dt} \right) \frac{dt}{dT} \right] \frac{dT}{T} = n_g R \frac{dp}{p}. \quad (5.29)$$

Это уравнение может быть решено только в том случае, если известна величина dn_g/dt , представляющая собой скорость конденсации (или образования зародышей), в зависимости от параметров состояния T и p . Были проведены обширные исследования скоростей конденсации (см. гл. V) [16, 17, 21, 22, 23], однако формулы для скорости образования зародышей являются слишком сложными для использования в простом уравнении (5.29). Качественно теория показывает, что скорость конденсации возрастает с увеличением отношения действительного давления пара к давлению насыщенных паров. Поэтому в процессе истечения скорость конденсации всегда меньше величины, необходимой для поддержания равновесия, а в некоторых сверхзвуковых соплах конденсация вообще может не происходить [6].

Соотношение между T и p при адиабатическом истечении будет заметно зависеть от возникновения конденсации, которая приводит, как можно видеть из уравнения (5.29), к меньшему значению γ или большему значению C_p . Однако с практической точки зрения применительно к ракетным двигателям существует удачная компенсация эффектов, которая приводит к очень близким значениям скорости истечения, независимо от того, возникает конденсация или нет. Если большие значения C_p дают увеличение скорости истечения, то конденсация уменьшает число молей газа, тем самым снижая работу расширения. В итоге обычно, если происходит конденсация, то тяга несколько возрастает. Например, если чистые пары KCl при температуре 2300° K и равновесном давлении 20 атм расширяются изоэнтропически до 1 атм, то при равновесной конденсации конечная температура будет равна 1675° K, а если газ не конденсируется, то эта температура равна 1180° K. Однако изменения энтальпии на 1 моль KCl будут соответственно составлять 10 690 и 10 040 кал.

Равновесное расширение чистого конденсирующегося пара. Параметры течения чистого конденсирующегося пара в равновесных условиях могут быть вычислены довольно просто по давлению пара и по уравнениям энтропии. Рассмотрение этого случая будет очень поучительно, так как оно устанавливает предельные значения температуры, давления и скорости, которые могут быть получены в потоке при конденсации. При любом давлении как температура, так и скорость в этом процессе будут выше, чем в любом другом неравновесном процессе.

Рассмотрим расширение чистого конденсирующегося пара, начальные температура и давление которого равны T_0 и p_0 . В некоторой точке процесса расширения T_1 и p_1 давление газа может стать равным давлению насыщенных паров, а за этой точкой температура и давление будут связаны между собой уравнением упругости пара. Термодинамическое условие конденсации пара при расширении заключается в том, что величина $d(\ln p)/d(\ln T)$ для

равновесной смеси пара и жидкости должна быть больше, чем при расширении чистого газа. Можно легко показать, что это неравенство приводит к условию $n_g \Delta H_v > C_p T$, где ΔH_v есть энтальпия испарения и C_p — полная теплоемкость¹⁾. Поэтому для каждого пара имеется температура $T = n_g \Delta H_v / C_p$, выше которой изэнтропическое расширение двухфазной паро-жидкостной системы приводит к испарению, а не к конденсации. Термодинамические соотношения для этого случая аналогичны соотношениям при конденсации.

Вследствие того, что большинство двухфазных систем, находящихся в химическом равновесии в камерах сгорания, подчиняется условию $n_g \Delta H_v > C_p T$, здесь рассматриваются только условия конденсации. Рассмотрим конденсацию, начинающуюся при T_1 и p_1 . Так как величины T и p в любой точке, лежащей вниз по линии тока, заданы просто уравнением упругости пара, то единственной величиной из всех неизвестных, которые должны быть определены, является состав продуктов сгорания. Его лучше всего найти с помощью условия изэнтропичности $\Delta S = 0$. Пусть X_g есть молярная доля пара при температуре T , а S_g^T и S_1^T — соответствующие молярные энтропии газа и жидкости. Условие изэнтропичности дает:

$$S_g^{T_1} = X_g S_g^T + (1 - X_g) S_1^T. \quad (5.30)$$

Замечая, что $S_g - S_1 = \Delta S_v$ есть молярная энтропия испарения, мы можем переписать уравнение (5.30) следующим образом:

$$S_g^{T_1} = S_g^T - (1 - X_g) \Delta S_v^T. \quad (5.31)$$

Решив это уравнение относительно молярной доли жидкости $1 - X_g$, получим:

$$1 - X_g = \frac{S_g^T - S_g^{T_1}}{\Delta S_v^T} = \frac{R \ln(p_1/p) - \int_{T_1}^T C_{p_g} d \ln T}{\Delta S_v^T}. \quad (5.32)$$

Если C_{p_g} , молярная теплоемкость газа, может быть принята постоянной в интервале от T_1 и T , то уравнение (5.32) упрощается:

$$X_1 = 1 - X_g = \frac{R \ln(p_1/p) - C_{p_g} \ln(T_1/T)}{\Delta H_v/T}, \quad (5.33)$$

где для равновесной конденсации $\Delta S_v^T = \Delta H_v/T$.

Изменение энтропии на 1 моль смеси в этом интервале температур равно

$$H_1 - H = \int_{T_1}^T C_{p_g} dT + (1 - n_g) \Delta H_v^T. \quad (5.34)$$

Увеличение кинетической энергии в этой области конденсации выражается соотношением

$$\frac{1}{2} m (u^2 - u_1^2) = H_1 - H, \quad (5.35)$$

из которого можно легко вычислить удельный импульс.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Корнер Дж., Внутренняя баллистика орудий, перев. с англ., ИЛ, М., 1953.
2. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I., Selected values of chemical thermodynamics properties, Natl. Bur. Standards Circ. 500, 1952.

¹⁾ Это условие применимо также, когда конденсирующийся пар составляет только небольшую часть газа.

3. Stosick A. J., Method used in calculating propellant properties, Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Progr. Rept. 1—25, 1945.
4. Glassner A., Winternitz P. F., A comparison of methods for the calculation of specific impulses in rocket motors, Reaction Motors T.P. 1, 1950.
5. Jet Propulsion, Air Tech. Service Command, Guggenheim Aeronaut. Lab., Calif. Inst. Technol., 1946.
6. Stodola A., Steam and Gas Turbines, vol. I, McGraw-Hill, 1927.
7. Hicks B. L., Montgomery D. J., Wasserman R. H., J. Appl. Phys. 18, 891 (1947).
8. Altman D., Penner S. S., J. Chem. Phys. 17, 56 (1949).
9. Seifert H. S., Altman D., A comparison of adiabatic and isothermal expansion processes in rocket nozzles, Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Mem. 9—15, 1950.
10. Schaefer K., On the thermodynamics of rocket propulsion, I. Available through Headquarters, Air Materiel Command, Wright Field, Dayton, Ohio, Feb. 1947.
11. Penner S. S., J. Am. Chem. Soc. 71, 788 (1949).
12. Penner S. S., J. Franklin Inst. 249, 441 (1950).
13. Amdur I., J. Am. Chem. Soc. 60, 2347 (1935).
14. Malina F. J., J. Franklin Inst. 230, 452 (1940).
15. Zucrow M. J., Jet Propulsion and Gas Turbines, Wiley, 1948.
16. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, М., 1945.
17. Volmer M., Kinetik der Phasenbildung, 4 Bd. Bonhoeffer, Dresden und Leipzig, 1939.
18. Carslaw H. S., Jaeger J. C., Conduction of Heat in Solids, Oxford Univ. Press, 1947.
19. Maxwell W. R., Dickinson W., Caldin E. F., Adiabatic expansion of a gas stream containing solid particles, Aircraft Eng., 1946.
20. Wimpers R. N., Internal Ballistics of Solid Fuel Rockets, McGraw-Hill, 1950.
21. Reiss H., J. Chem. Phys. 20, 1216 (1952).
22. Fisher J. C., Hollomon J. H., Turnbull D., J. Appl. Phys. 19, 775 (1948).
23. Das Gupta N. N., Ghosh S. K., Revs. Mod. Phys. 18, 225 (1946).
24. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. I, Thermodynamics and Physics of Matter, Ed. F. D. Rossini, Princeton, 1956.
25. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. XII, Jet Propulsion Engines, Ed. O. E. Lancaster.
26. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. III, Fundamentals of Gas Dynamics, Ed. H. W. Emmons.
27. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. VIII, High Speed Problems of Aircraft and Experimental Methods, Ed. A. F. Donovan, H. R. Lawrens, F. Goddard, R. R. Gilruth.
28. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. IV, ⁵Laminar ₂Flows and Transition to Turbulence, Ed. C. C. Lin.

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Стюарт Р. Бринкли мл.

§ 1. Введение. В первых двух главах этой книги были описаны методы определения термодинамических свойств газообразных продуктов горения и рассмотрено применение их для определения характеристических параметров рабочего тела, состоящего из этих продуктов. В этой главе будут подробно рассмотрены расчетные методы определения термодинамических свойств таких газов и выбраны из них практически приемлемые.

Назовем *программой* последовательность арифметических действий, необходимых для решения некоторой частной задачи. Если для решения задачи используется автоматическое счетное устройство, то программа должна обладать некоторыми определенными свойствами. В частности, для задач, которые могут быть решены с помощью итераций, метод перехода от одного приближения к следующему должен быть точно определен. Кроме того, очевидно, что программа должна заключать возможно меньшее число шагов в целях экономии времени. Методы, описанные в этой главе, могут быть применены также при вычислениях, связанных с использованием настольных счетных машин.

Для того случая, когда задача решается для многих индивидуальных систем, желательно, чтобы формулировка программы для частной системы была сведена к стандартам, каждый из которых не содержит подробного анализа частной системы.

Сначала мы разработаем основные вычислительные процедуры для определения равновесного состава и термодинамических свойств многокомпонентной системы, рассмотрев такую систему для случая стехиометрического состава и установив условия ее равновесия. В наших рассуждениях мы введем обозначения, которые будут применяться в данной главе для формулировки условий равновесия в симметричной форме; такая форма условий равновесия особенно удобна для установления вычислительной процедуры. Это даст возможность сформулировать в общем виде алгоритм, применимый к любой многокомпонентной системе. После этого подробную программу для любой заданной системы можно легко написать, пользуясь разработанными стандартами.

§ 2. Расчет равновесного состава. Формулировка проблемы. Состав и термодинамические свойства смеси при термодинамическом равновесии не зависят от пути, которым достигнуто это равновесие. Согласно термодинамическим представлениям состав молекул различных элементов, первоначально вводимых в систему, не играет роли, и поэтому достаточно определить условный состав системы по процентному содержанию элементов, вхо-

дящих в нее. Так как состав системы при равновесии можно выразить через молярный состав, то результаты не будут зависеть от абсолютного количественного выражения компонентов системы, которое может быть взято таким, чтобы расчетные значения были удобны. Следовательно, если число различных элементов системы равно m , то для полного описания ее достаточно установить число грамм-атомов $m-1$ элементов относительно произвольной величины m -го элемента, т. е. установить значения количеств $\{X^{(k)}/X^{(m)}\}$, $k=1, 2, \dots, m-1$, при помощи равенств

$$Q_k = \left\{ \frac{X^{(k)}}{X^{(m)}} \right\} Q_m, \quad (2.1)$$

где Q_k и Q_m — числа грамм-атомов k -го и m -го элементов имеющейся системы. Соответственно, таким образом, представляется возможным установить состав системы в виде $m-1$ различных линейно независимых комбинаций приведенных отношений. Заметим, что устанавливать именно не менее чем $m-1$ различных количеств не всегда необходимо.

В системе, состоящей из многих составных частей, можно отобрать некоторое определенное их число, достаточное для полного термодинамического описания состава системы. Таким образом, можно утверждать, что в том случае, когда система включает только отобранные компоненты, ее условный состав (по процентному содержанию имеющихся химических элементов) определяется полностью. Составные части, достаточные, таким образом, для описания состава, называются *компонентами* системы. Аналитический критерий для выбора компонентов дан в работе [1]. Пользуясь этим критерием, условия равновесия можно написать в форме, которая весьма симметрична и очень удобна для разработки численного метода расчета равновесного состава.

Число составных частей в некоторой системе зависит от точности, с которой желательно описать ее состав. Составные части, подлежащие рассмотрению, должны быть выбраны заранее, и при этом выборе обычно пренебрегают некоторыми факторами равновесия, относительно которых можно предполагать, что они могут оказать лишь незначительное влияние на состав системы при равновесии (см. гл. I, § 2).

Рассмотрим замкнутую систему, содержащую s различных веществ, принимая при этом, что она находится в химическом равновесии. Молекулярная формула i -го вещества может быть написана следующим образом:

$$Y^{(i)} = X_{\alpha_{i1}}^{(1)} \dots X_{\alpha_{ik}}^{(k)} \dots X_{\alpha_{im}}^{(m)}, \quad (2.2)$$

$i=1, 2, \dots, s$, где $X^{(k)}$ — символ k -го элемента, α_{ik} — индекс (который может быть также и нулем) при этом символе в формуле i -го вещества и m — полное число элементов, имеющихся в системе. Каждому i с индексом α_{ik} , где $k=1, 2, \dots, m$, можно сопоставить некоторый вектор с помощью формулы

$$y_i = (\alpha_{i1}, \dots, \alpha_{i1}, \dots, \alpha_{im}), \quad (2.3)$$

которая может быть названа *векторной формулой* i -го вещества. Если ранг матрицы компонентов α_{ik} вектора равен s , то отсюда по известной теореме алгебры следует, что имеется s линейно независимых векторов и, если $s \leq s$, то имеется $s-s$ линейно зависимых векторов, которые могут быть выражены как линейные комбинации независимых векторов. Допустим, что независимые векторы обозначаются посредством индексов $1, 2, \dots, s$. Тогда зависимые векторы могут быть выражены как линейные комбинации независимых в виде

$$\sum_{j=1}^s v_{ij} y_j = y_i, \quad (2.4)$$

$i = c + 1, c + 2, \dots, s$. Равенствам (2.4) соответствует $s - c$ некоторых химических реакций

$$\sum_{j=1}^c \nu_{ij} Y^{(j)} = Y^{(i)}, \quad (2.5)$$

в результате которых из c веществ с линейно независимыми векторами получается $s - c$ веществ с линейно зависимыми векторами. Из этого, далее, следует, что подбор c веществ должен быть таков, чтобы их векторы были линейно независимы и число их достаточно для описания состава системы. Следовательно, число компонентов системы равно рангу c матрицы, составленной из индексов символов элементов в формулах веществ, образующих систему. Число компонентов обычно (но не обязательно) равно числу различных элементов в системе. Следует отметить, что выбирать независимые векторы, как правило, можно не одним способом; то же можно сказать и о выборе c веществ в качестве компонентов и выражений для остающихся $s - c$ веществ как продуктов реакций, включающих только выбранные компоненты. Однако для случая гетерогенного горения, когда имеется смесь газов, которая находится в равновесии с твердой фазой, состоящей из одного элемента, приведенные выше положения выполняются только при том условии, что этот именно элемент выбирается в качестве компонента.

Приведенное рассмотрение показывает, что выбор компонентов может быть сделан таким образом, что каждую зависимую составную часть удастся выразить как результат реакций, включающих только эти компоненты. Рассматриваемая вычислительная процедура для определения равновесного состава основывается на возможности представления реакций для интересующего нас случая с помощью уравнений (2.5). В большинстве случаев эти реакции можно записать просто по интуиции. В некоторых случаях для записи реакций при рассмотрении последовательности (2.2) — (2.4) может оказаться необходимым применить к рассматриваемой системе уравнение (2.5).

Если число молей j -го компонента, который содержится в гипотетической системе, состоящей только из выбранных компонентов, обозначено через q_j , то, очевидно, имеет место уравнение

$$\sum_{j=1}^c \alpha_{jk} q_j = Q_k, \quad (2.6)$$

$k = 1, 2, \dots, m$. В дальнейшем принимается, что число компонентов c равно числу различных элементов m . Введя отношения, определяемые уравнениями (2.1), получим:

$$\sum_{j=1}^c \alpha_{jk} q_j - \left\{ \frac{X^{(k)}}{X^{(m)}} \right\} Q_m = 0. \quad (2.7)$$

Обычно для удобства принимают, что

$$\sum_j' q_j = 1, \quad (2.8)$$

где оператор \sum_j' обозначает суммирование по всем газовым компонентам.

Системы (2.7) и (2.8) дают $c + 1$ линейных неоднородных уравнений, в которые в качестве неизвестных входят величины Q_m и q_j , $j = 1, 2, \dots, c$; из этих уравнений можно выразить q_j через отношения $\{X^{(k)} / X^{(m)}\}$ и, следовательно, через параметры, применяемые для описания системы. Уравнение (2.8) дает общий условный состав системы, тогда как вес газовой фазы M_0 определяется

равенством

$$M_0 = \sum_j' q_j \mathfrak{M}_j, \quad (2.9)$$

где \mathfrak{M}_j — молекулярный вес j -го компонента. Постоянные q_j , определяемые из уравнений (2.7) и (2.8), мы будем называть нормированными стехиометрическими постоянными.

Рассмотрение равновесия в системах со многими составляющими принимает особенно простую и симметричную форму, если исходить из определений, которые были введены. Рассмотрим общий случай, когда s веществ распределены среди Π совместно существующих фаз. В силу закона сохранения массы системы в целом имеет место уравнение

$$\sum_{k=1}^{\Pi} \left\{ \sum_{j=1}^c n_j^{(k)} \mathfrak{M}_j + \sum_{i=c+1}^s n_i^{(k)} \mathfrak{M}_i \right\} = \sum_{j=1}^c q_j \mathfrak{M}_j, \quad (2.10)$$

где $n_i^{(k)}$ и $n_j^{(k)}$ — число молей в k -й фазе i -го и j -го веществ соответственно, а \mathfrak{M}_i и \mathfrak{M}_j — соответствующие веса молей. Так как масса сохраняется при каждой из реакций, представленных уравнениями (2.6), то в уравнение (2.10) можно подставить выражение

$$\mathfrak{M}_i = \sum_{j=1}^c \nu_{ij} \mathfrak{M}_j. \quad (2.11)$$

Сравнивая коэффициенты при \mathfrak{M}_j , получаем:

$$\sum_{k=1}^{\Pi} \left\{ n_j^{(k)} + \sum_{i=c+1}^s \nu_{ij} n_i^{(k)} \right\} = q_j, \quad j = 1, 2, \dots, c. \quad (2.12)$$

Решение посредством метода, использованного Гиббсом [2, стр. 63—82], сокращает число условий (уравнения (2.12)) равновесия, и мы не будем приводить их здесь. Условия для термического и механического равновесия берутся в обычной форме, а условия для химического равновесия — в форме

$$\mu_j^{(k)} = \lambda_j, \quad (2.13)$$

$$\mu_i^{(k)} = \sum_{j=1}^c \nu_{ij} \lambda_j, \quad (2.14)$$

где $k=1, 2, \dots, \Pi$; $j=1, 2, \dots, c$; $i=c+1, c+2, \dots, s$; $\mu_i^{(k)}$ и $\mu_j^{(k)}$ — химические потенциалы в k -й фазе i -го и j -го веществ соответственно и λ — постоянные, которые могут быть исключены из уравнений (2.13) и (2.14); при этом для простоты предполагается, что каждое вещество системы включено в каждую фазу. Если какой-либо компонент заранее исключен из некоторой фазы, то соответствующий член уравнения (2.13) исчезает как не имеющий значения и подобные же соображения применяются в тех случаях, когда какая-нибудь зависимая составная часть заранее была исключена из некоторой фазы.

Уравнение (2.12) вместе с уравнениями (2.13) и (2.14) дают вследствие их симметрии простейшую основу для расчета равновесных концентраций отдельных составных частей системы. В частности, если вещества ограничены единственной фазой, то уравнения принимают вид

$$n_j + \sum_{i=c+1}^s \nu_{ij} n_i = q_j, \quad (2.15)$$

$$\mu_i - \sum_{j=1}^c \nu_{ij} \mu_j = 0, \quad (2.16)$$

$$j = 1, 2, \dots, c; \quad i = c+1, c+2, \dots, s,$$

при равновесии и при постоянных температуре и давлении. Уравнения (2.15) и (2.16) применимы также к системам, состоящим из газовой фазы, находящейся в равновесии с единственной твердой фазой, так как в этом случае не обязательно сохранять индекс фазы.

Химический потенциал k -й составной части газовой смеси может быть выражен [3, стр. 12] в виде

$$\mu_k = \mu_k^0(T) + RT \ln f_k, \quad (2.17)$$

где f_k — фугативность k -й составной части смеси, а $\mu_k^0(T)$, химический потенциал k -й составной части, приведенной к стандартным условиям, есть функция только температуры T . Химическая энергия m -й составной части, существующей в твердой фазе, может быть выражена в зависимости от температуры, в обычно рассматриваемом диапазоне изменения давления, следующим образом:

$$\mu_m = \mu_m^0(T). \quad (2.18)$$

Уравнение (2.16) можно написать в виде

$$K_i = f_i \prod_j' (f_j)^{-v_{ij}}, \quad (2.19)$$

где

$$RT \ln K_i = \sum_{j=1}^c v_{ij} \mu_j^0 - \mu_i^0, \quad (2.20)$$

а оператор \prod_j' обозначает произведение, взятое только по компонентам в газовой фазе. Константа термодинамического равновесия K_i реакции (2.5) для образования i -й зависимой составляющей есть функция только температуры. Уравнение (2.20) справедливо как для однородных газовых смесей, так и для неоднородных систем, которые состоят из газовой смеси, находящейся в равновесии с единственной твердой фазой. Константы равновесия K_i могут быть легко получены из соотношений

$$K_i = K_{f_i} \prod_{j=1}^c (K_{f_j})^{-v_{ij}}, \quad (2.21)$$

где K_{f_i} и K_{f_j} — константы равновесия для образования из элементов i -й зависимой составной части и j -го компонента соответственно.

Коэффициент активности γ_k k -й газовой составной части определяется из соотношения

$$\begin{aligned} f_k &= X_k \gamma_k P, \\ \lim_{P \rightarrow 0} \gamma_k &= 1, \end{aligned} \quad (2.22)$$

где X_k есть молярная доля k -й части. Уравнение (2.19) может быть написано в форме

$$X_i = k_i \prod_j' X_j^{v_{ij}}, \quad (2.23)$$

где $i = c + 1, \dots, s$ и k_i — функции температуры и давления, определяемые равенствами

$$\begin{aligned} k_i &= K_i P^{v_i - 1} \Gamma_i, \\ \Gamma_i &= \gamma_i^{-1} \prod_j' \gamma_j^{v_{ij}}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$v = \sum_j' v_{ij}. \quad (2.25)$$

В общем случае Γ_i суть функции температуры и давления и слабо зависят от состава. Для смеси идеальных газов $\Gamma_i = 1$ для любого i .

Методы расчета для случая идеального газа. Состав системы при химическом равновесии легко определяется для того случая, когда имеется только одна реакция (одна зависимая составная часть). В этом случае концентрация каждой составной части может быть связана с одним переменным, «степенью реакции», и решение уравнения сохранения масс не представляет труда. Затруднения возникают в том случае, когда этот метод распространяется на рассмотрение двух одновременных равновесных состояний; когда же число таких одновременных равновесных состояний становится большим, обычные методы требуют большой затраты труда. Общая схема для вычисления равновесного состава системы со многими составными частями описана в работе [4]. В этой работе развит метод для часто встречающихся систем. В последующих сообщениях [5,6] применение метода было ограничено подсчетом равновесного состава смесей, содержащих единственную однородную газовую фазу, или газовую фазу, находящуюся в равновесии с единственной твердой фазой, в предположении, что газовая фаза точно описывается уравнением состояния идеального газа. Благодаря введению этих ограничений становится возможной разработка вычислительного метода, пригодного для этих частных случаев, который в действительности является более простым и систематическим, чем общий метод. Кроме того, оказалось возможным разработать специальный метод, применимый в ограниченном числе случаев, который обладает более быстрой сходимостью, чем более систематический общий метод.

В этом параграфе мы ограничимся рассмотрением случаев однородных газовых систем или неоднородных систем, составленных из смеси газов, находящихся в равновесии с единственной твердой фазой. Более общие системы могут быть рассчитаны посредством методов, описанных, например, в работе [4].

Общий метод вычисления при заданном давлении. Рассмотрим вначале обычно применяемый метод вычисления равновесного состава при заданном давлении. Мы будем предполагать, что система подчиняется уравнению состояния идеального газа и состоит либо из однородной газовой фазы, либо из газовой фазы, находящейся в равновесии с твердой фазой.

Для каждого газового компонента мы применяем уравнение (2.15) в виде

$$X_j + \sum_{i=c+1}^s \nu_{ij} X_i = \frac{q_j}{n}, \quad (2.26)$$

где X_i и X_j — молярные доли в равновесной смеси i -й зависимой составной части и j -го газового компонента соответственно, а n — полное число молей газа в равновесной смеси, соответствующее нормированным постоянным q_j . Принимая во внимание уравнение (2.8), получим:

$$\sum' X_j + \sum_{i=c+1}^s \nu_i X_i = \frac{1}{n}, \quad (2.27)$$

где

$$\nu_i = \sum_j' \nu_{ij}.$$

Молярные доли газовых составных частей подчиняются соотношению

$$\sum_j' X_j + \sum_{i=c+1}^s X_i = 1.$$

Следовательно, уравнение (2.27) принимает вид

$$\frac{1}{n} = 1 + \sum_{i=c+1}^s (v_i - 1) X_i,$$

а уравнение (2.26) может быть написано следующим образом:

$$X_j = q_j - \sum_{i=c+1}^s \{v_{ij} - q_j (v_i - 1)\} X_i, \quad (2.28)$$

где для каждого газового компонента имеется слагаемое системы (2.28).

Вычисление равновесного состава требует одновременного решения уравнений (2.23) и (2.28). Если $X_i \ll X_j$ для всех i и j , то решения могут быть получены с помощью простого итерационного метода [7, стр. 191—195]. Выбор системы приближенных значений производится для X_j . (При отсутствии каких-либо оснований для выбора первоначальной системы значений X_j можно положить $X_j = q_j$.) Уравнение (2.23) применяется при вычислении соответствующих значений X_i , которые подставляются в уравнения (2.28) для определения уточненной системы значений X_j . Этот итерационный процесс продолжается до тех пор, пока разница между последовательными приближенными значениями X_j не станет меньше допустимой ошибки вычисления.

Сходимость этого простого итерационного метода очень слаба для больших относительных значений X_i , а когда значения X_i и X_j одного порядка, то этот метод может оказаться не сходящимся при некотором выборе компонентов. Более сильную вычислительную процедуру дает метод Ньютона — Рафсона [7, стр. 178, 187]. Уравнение (2.28) может быть написано в виде

$$F_j = 0 \quad (2.29)$$

для каждого газового компонента, где

$$F_j = q_j G - X_j - \sum_{i=c+1}^s v_{ij} X_i,$$

$$G = 1 + \sum_{i=c+1}^s (v_i - 1) X_i.$$

Мы ищем решения уравнений (2.29), учитывая уравнения (2.23). Если функции F_j разложить в ряды Тэйлора по системе приближенных значений переменных X_j и пренебречь членами второго и более высоких порядков, то в результате можно получить систему линейных уравнений, которая может быть компактно представлена в матричном обозначении следующим образом:

$$[A_{jk}^{(r)}] [h_k^{(r)}] = [F_j^{(r)}], \quad (2.30)$$

где r -е и $(r+1)$ -е приближенные значения состава связаны соотношениями

$$X_j^{(r+1)} = X_j^{(r)} \{1 + h_j^{(r)}\} \quad (2.31)$$

и элементы матрицы определяются формулой

$$A_{jk} = U_{jk} - q_j V_k, \quad (2.32)$$

в которой

$$U_{jk} = X_j \delta_{jk} + \sum_{i=c+1}^s v_{ij} v_{ik} X_i,$$

$$V_k = \sum_{i=c+1}^s v_{ik} (v_i - 1) X_i$$

и $U_{jk} = U_{kj}$. Индекс r показывает, что обозначаемая величина представляет собой r -е приближенное значение состава системы, а δ_{jk} — символ Кронекера.

При использовании автоматических вычислительных машин рекомендуется применять метод Ньютона—Рафсона. Когда пользуются настольными вычислительными машинами, то [14] для получения быстрой сходимости последовательных приближений может оказаться полезным графический метод; он заслуживает предпочтения также в том случае, когда вычислители не знакомы с методом Ньютона—Рафсона. Метод заключается в построении молярной доли (ординаты) i -й зависимой составной части по молярной доле (абсциссе) той же составной части, полученной из предыдущей итерации. При равновесии точки лежат на прямой $y = x$, проходящей под углом 45° к оси абсцисс. Сначала определяются равновесные концентрации; две подобные последовательные точки определяют прямую, пересекающую прямую $y = x$ в точке, которая дает лучшее приближение, чем каждая из двух точек. Три такие точки определяют кривую, пересекающую прямую $y = x$ в точке, которая даст еще лучшее приближение. Система значений, определенных таким образом, может быть использована вместе с уравнением (2.28) при определении значений молярных долей компонентов для следующей итерации.

Критерии для выбора компонентов, при применении которых можно получить наиболее быструю сходимость итерационного процесса, могут быть найдены из остатков рядов Тэйлора, состоящих из двух членов и полученных разложением функций F_j . Однако выражения, получающиеся в результате, слишком громоздки для практического применения. Практически удовлетворительную сходимость можно получить, если выбрать компоненты таким образом, чтобы количества k_i , $i = c+1, \dots, s$, были минимальными.

Пример: бедные смеси углерода, водорода, кислорода, азота. Остановимся в нашем изложении методов вычисления равновесного состава, чтобы показать, как введенные обозначения и методы применить к некоторой частной системе. Смеси топлива и окислителя, содержащие избыток кислорода по сравнению с количеством его, необходимым для стехиометрического превращения углерода в углекислоту и водорода в водяной пар, представляют собой так называемые бедные смеси. Преобладающие составные части продуктов сгорания, удовлетворяющие условию независимости, требующемуся для их выбора в качестве компонентов, суть CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 , за исключением случаев реакций при весьма высоких температурах. Если в качестве окислителя используется воздух, то должна быть рассмотрена пятая компонента — аргон.

Решения уравнений (2.7) и (2.8) для этого выбора компонентов определяются выражениями

$$q(\text{CO}_2) = \frac{4(\text{C/O})}{2 + (\text{H/O}) + 2(\text{N/O})},$$

$$q(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2(\text{H/O})}{2 + (\text{H/O}) + 2(\text{N/O})},$$

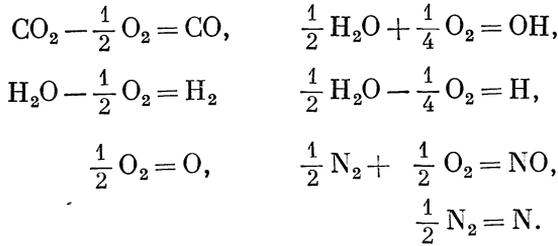
$$q(\text{O}_2) = \frac{2 - 4(\text{C/O}) - (\text{H/O})}{2 + (\text{H/O}) + 2(\text{N/O})},$$

$$q(\text{N}_2) = \frac{2(\text{N/O})}{2 + (\text{H/O}) + 2(\text{N/O})},$$

связанными нормальными стехиометрическими константами атомных отношений.

Для случая бедных смесей будем предполагать, что метан и аммиак в равновесной смеси отсутствуют, каковое предположение оправдывается

проверочными вычислениями температур горения в различных исследованиях. Химические реакции, изображаемые уравнениями (2.5) для образования зависимых составных частей из компонентов реакций, имеют вид



В этих уравнениях символы всех компонентов реакции написаны в левой части уравнений. Коэффициенты v_{ij} в этих уравнениях могут быть представлены в форме матрицы

$$(v_{ij}) = \begin{array}{c} \text{CO}_2 \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{O}_2 \quad \text{N}_2 \quad \text{A} \\ \text{CO} \left[\begin{array}{ccccc} 1 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \text{H}_2 & 0 & 1 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \text{O} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \text{OH} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{4} & 0 & 0 \\ \text{H} & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & 0 & 0 \\ \text{NO} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ \text{N} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{array} \right]. \end{array}$$

Константы k_i действующих масс, выражаемые равенствами (2.24), определяются для статических значений температур и давлений выражениями:

$$\begin{aligned} k(\text{CO}) &= p^{-\frac{1}{2}} K(\text{CO}), & k(\text{H}) &= p^{-\frac{3}{4}} K(\text{H}), \\ k(\text{H}_2) &= p^{-\frac{1}{2}} K(\text{H}_2), & k(\text{NO}) &= K(\text{NO}), \\ k(\text{O}) &= p^{-\frac{1}{2}} K(\text{O}), & k(\text{N}) &= p^{-\frac{1}{2}} K(\text{N}), \\ k(\text{OH}) &= p^{-\frac{1}{4}} K(\text{OH}), \end{aligned}$$

где константы термодинамического равновесия могут быть вычислены из констант равновесия, которые даются соотношениями:

$$\begin{aligned} K(\text{CO}) &= \frac{Kf(\text{CO})}{Kf(\text{CO}_2)}, & K(\text{H}) &= \frac{Kf(\text{H})}{[Kf(\text{H}_2\text{O})]^{\frac{1}{2}}}, \\ K(\text{H}_2) &= \frac{1}{Kf(\text{H}_2\text{O})}, & K(\text{NO}) &= Kf(\text{NO}), \\ K(\text{O}) &= Kf(\text{O}), & K(\text{N}) &= Kf(\text{N}), \\ K(\text{OH}) &= \frac{Kf(\text{OH})}{[Kf(\text{H}_2\text{O})]^{\frac{1}{2}}}, \end{aligned}$$

При записи этих соотношений мы учитываем то обстоятельство, что константа равновесия реакции образования элемента равна единице.

Молярные доли зависимых составных частей определяются для принятых значений молярных долей компонент формулами (2.23) в виде

$$\begin{aligned} X(\text{CO}) &= \frac{k(\text{CO}) X(\text{CO}_2)}{[X(\text{O}_2)]^{\frac{1}{2}}}, \\ X(\text{H}_2) &= \frac{k(\text{H}_2) X(\text{H}_2\text{O})}{[X(\text{O}_2)]^{\frac{1}{2}}}, \\ X(\text{O}) &= k(\text{O}) [X(\text{O}_2)]^{\frac{1}{2}}, \\ X(\text{OH}) &= k(\text{OH}) [X(\text{H}_2\text{O})]^{\frac{1}{2}} [X(\text{O}_2)]^{\frac{1}{4}}, \\ X(\text{H}) &= k(\text{H}) [X(\text{H}_2\text{O})]^{\frac{1}{2}} [X(\text{O}_2)]^{\frac{1}{4}}, \\ X(\text{NO}) &= k(\text{NO}) [X(\text{O}_2)]^{\frac{1}{2}} [X(\text{N}_2)]^{\frac{1}{2}}, \\ X(\text{N}) &= k(\text{N}) [X(\text{N}_2)]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Значения молярных долей компонентов, приводящие к точному вычислению равновесного состава, удовлетворяют уравнениям (2.29):

$$F(\text{CO}_2) = 0, \quad F(\text{H}_2\text{O}) = 0, \quad F(\text{O}_2) = 0, \quad F(\text{N}_2) = 0,$$

где функции F определяются следующими формулами:

$$F(\text{CO}_2) = Gq(\text{CO}_2) - X(\text{CO}_2) - X(\text{CO}),$$

$$F(\text{H}_2\text{O}) = Gq(\text{H}_2\text{O}) - X(\text{H}_2\text{O}) - X(\text{H}_2) - \frac{X(\text{OH})}{2} - \frac{X(\text{H})}{2},$$

$$F(\text{O}_2) = Gq(\text{O}_2) - X(\text{O}_2) + \frac{X(\text{CO})}{2} + \frac{X(\text{H}_2)}{2} - \frac{X(\text{O})}{2} + \frac{X(\text{OH})}{4} + \frac{X(\text{H})}{4} - \frac{X(\text{NO})}{2},$$

$$F(\text{N}_2) = Gq(\text{N}_2) - X(\text{N}_2) - \frac{X(\text{NO})}{2} - \frac{X(\text{N})}{2},$$

а

$$G = 1 - \frac{X(\text{CO})}{2} - \frac{X(\text{H}_2)}{2} - \frac{X(\text{O})}{2} - \frac{X(\text{OH})}{4} - \frac{3X(\text{H})}{4} - \frac{X(\text{N})}{2}.$$

Применение метода Ньютона—Рафсона для улучшения системы приближенных значений молярных долей компонентов требует решения уравнения (2.30), принимающего здесь вид

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h(\text{CO}_2) \\ h(\text{H}_2\text{O}) \\ h(\text{O}_2) \\ h(\text{N}_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F(\text{CO}_2) \\ F(\text{H}_2\text{O}) \\ F(\text{O}_2) \\ F(\text{N}_2) \end{bmatrix},$$

где $h(\text{CO}_2)$, $h(\text{H}_2\text{O})$, $h(\text{O}_2)$ и $h(\text{N}_2)$ представляют собой малые ошибки данного приближения молярных долей соответствующих компонентов, которые должны быть использованы, как показывает уравнение (2.31), для получения следующего приближения, причем коэффициенты, определяемые

уравнением (2.32), даются выражениями:

$$\begin{aligned}
 A_{11} &= U_{11} - V_1 q(\text{CO}_2), \\
 A_{12} &= U_{12} - V_2 q(\text{CO}_2), \\
 A_{13} &= U_{13} - V_3 q(\text{CO}_2), \\
 A_{14} &= U_{14} - V_4 q(\text{CO}_2), \\
 A_{21} &= U_{12} - V_1 q(\text{H}_2\text{O}), \\
 A_{22} &= U_{22} - V_2 q(\text{H}_2\text{O}), \\
 A_{23} &= U_{23} - V_3 q(\text{H}_2\text{O}), \\
 A_{24} &= U_{24} - V_4 q(\text{H}_2\text{O}), \\
 A_{31} &= U_{13} - V_1 q(\text{O}_2), \\
 A_{32} &= U_{23} - V_2 q(\text{O}_2), \\
 A_{33} &= U_{33} - V_3 q(\text{O}_2), \\
 A_{34} &= U_{34} - V_4 q(\text{O}_2), \\
 A_{41} &= U_{14} - V_1 q(\text{N}_2), \\
 A_{42} &= U_{24} - V_2 q(\text{N}_2), \\
 A_{43} &= U_{34} - V_3 q(\text{N}_2), \\
 A_{44} &= U_{44} - V_4 q(\text{N}_2),
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 U_{11} &= X(\text{CO}_2) + X(\text{CO}), \quad U_{12} = 0, \\
 U_{13} &= -\frac{X(\text{CO})}{2}, \quad U_{14} = 0, \\
 U_{22} &= X(\text{H}_2\text{O}) + X(\text{H}_2) + \frac{X(\text{OH})}{4} + \frac{X(\text{H})}{4}, \\
 U_{23} &= \frac{X(\text{H}_2)}{2} + \frac{X(\text{OH})}{8} - \frac{X(\text{H})}{8}, \\
 U_{24} &= 0, \\
 U_{33} &= X(\text{O}_2) + \frac{X(\text{CO})}{4} + \frac{X(\text{H}_2)}{4} + \frac{X(\text{O})}{4} + \frac{X(\text{OH})}{16} + \frac{X(\text{H})}{16} + \frac{X(\text{NO})}{4}, \\
 U_{34} &= \frac{X(\text{NO})}{4}, \quad U_{44} = X(\text{N}_2) + \frac{X(\text{NO})}{4} + \frac{X(\text{N})}{4}
 \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned}
 V_1 &= -\frac{X(\text{CO})}{2}, \\
 V_2 &= -\frac{X(\text{H}_2)}{2} - \frac{X(\text{OH})}{8} - \frac{3X(\text{H})}{8}, \\
 V_3 &= \frac{X(\text{CO})}{4} + \frac{X(\text{H}_2)}{4} - \frac{X(\text{O})}{4} - \frac{X(\text{OH})}{16} + \frac{3X(\text{H})}{16}, \\
 V_4 &= -\frac{X(\text{N})}{4}.
 \end{aligned}$$

Полное число молей n , содержащихся в M_0 граммах смеси, равно G^{-1} , причем

$$M_0 = 44,010q(\text{CO}_2) + 18,016q(\text{H}_2\text{O}) + 32,000q(\text{O}_2) + 28,016q(\text{N}_2) + 39,944q(\text{A}).$$

Специальные методы. Иногда оказывается возможным воспользоваться случайными регуляриностями коэффициентов v_{ij} для разработки специаль-

ных вычислительных методов, применимых к некоторым частным системам (ср. гл. I, § 2). Такие методы иногда будут давать сходимость для меньшего числа итераций, чем описанный выше общий метод. Однако специальные методы требуют обычно более длинной и более сложной программы для каждой итерации, чем общий метод, и редко дают какую-либо экономию во времени.

Можно привести два специальных метода, интересных ввиду возможности применения их к довольно часто встречающимся системам. Для бедных смесей углерода, водорода, кислорода и азота при температурах, меньших 4000°K , выбирают компоненты CO_2 , H_2O , N_2 и O_2 . Применим уравнения (2.15):

$$n_j + \sum_{i=c+1}^s v_{ij} n_i = q_j, \quad (2.15)$$

где $j = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{O}_2$, а также уравнения (2.23) в виде

$$n_i = k_i n^{1-v_i} \prod_j n_j^{v_{ij}} \quad (2.33)$$

и введем параметр μ

$$\mu = \sqrt{n\text{O}_2}. \quad (2.34)$$

Тогда алгебраическое решение уравнений (2.33) и уравнений (2.15) для $j \neq \text{O}_2$ может быть найдено в виде

$$\begin{aligned} n_i &= n_i(n, \mu), \\ n_j &= n_j(n, \mu), \end{aligned} \quad (2.35)$$

где n — полное число молей газа; вычисление этих величин требует решения уравнений степени не выше второй. Решение должно удовлетворять условию

$$n = 1 + \sum_{i=c+1}^s (1 - v_i) n_i, \quad (2.36)$$

получаемому из уравнений (2.8) и (2.15), включая и то из уравнений (2.15), для которого $j = \text{O}_2$. Два эти соотношения могут быть использованы в качестве основы метода Ньютона — Рафсона для улучшения приближенных значений n и μ . Подробная программа для метода, описанного выше, была опубликована в работе [8]. Следует упомянуть, что этот метод дает удовлетворительную быстроту сходимости для случая точно стехиометрической смеси. В этом случае, во избежание деления на нуль, равенство (2.34) заменяется следующим:

$$\mu = \sqrt{n\text{O}_2} + \varepsilon,$$

где ε есть число, немного меньшее погрешности, с которой должна быть определена величина $n\text{O}_2$.

В богатых однородных смесях углерода, водорода, кислорода и азота при температурах, меньших 4000°K , в качестве компонентов следует выбрать CO , H_2 , H_2O и N_2 . Введем параметр μ , определяемый формулой

$$\mu = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}}. \quad (2.37)$$

Если температура достаточно высока, так что компоненты, такие, как CH_4 , NH_3 и т. д., можно не принимать во внимание, то алгебраическое решение уравнений (2.33) и (2.37) и тех из уравнений (2.15), для которых $j = \text{CO}, \text{N}_2$, при наличии соотношения

$$n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \sum_{i=c+1}^s (v_{i\text{H}_2} + v_{i\text{H}_2\text{O}}) n_i = q_{\text{H}_2} + q_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.38)$$

может быть найдено в форме (2.35), требующей решения уравнений степени не выше второй. Решение должно удовлетворять уравнению (2.36) и тому из уравнений (2.15), для которого $j = \text{H}_2\text{O}$. Эти два соотношения можно использовать как основу метода Ньютона—Рафсона для улучшения приближенных значений n и μ . Точная программа для этого метода дана в работе [5]. Заметим, что μ , введенное равенством (2.37), определяется даже при отсутствии в системе водорода.

Условия возможности применения специальных методов описанного типа сформулированы в работе [8].

Модификации метода вычисления равновесного состава при данной плотности. Во многих случаях применений термодинамики к процессам горения естественно состояние газа характеризовать переменными температурой и давлением. При описании методов для вычисления равновесного состава предполагалось, что температура и давление точно установлены.

Для некоторых применений более естественно характеризовать состояние переменными температурой и плотностью (или удельным объемом). Методы вычисления равновесного состава при данной плотности аналогичны методам, применяющимся в том случае, когда задается давление, и отличаются от них лишь деталями.

Условия равновесия (2.23) могут быть написаны в виде

$$n_i = k'_i \prod_j n_j^{\nu_{ij}}, \quad (2.39)$$

$i = c+1, \dots, s$, где k'_i суть функции температуры и плотности, которые для идеального газа определяются равенствами

$$k'_i = K_i \left(\frac{RT_0}{M_0} \right)^{\nu_i - 1}. \quad (2.40)$$

Равенства (2.40) определяют концентрации зависимых составных частей для предполагаемых значений концентраций компонентов. Для того чтобы эти вычисления равновесного состава были достаточно точны, необходимо, чтобы результаты удовлетворяли условиям стехиометрии (2.15), которые мы напишем в форме

$$F'_j = 0, \quad (2.41)$$

где

$$F'_j = q_j - n_j - \sum_{i=c+1}^s \nu_{ij} n_i.$$

Применение метода Ньютона—Рафсона к улучшению системы приближенных значений концентраций компонентов требует решения уравнений, аналогичных уравнениям (2.30),

$$[A'_{jk^{(r)}}] [h_k^{(r)}] = [F'_j^{(r)}], \quad (2.42)$$

где r -е и $(r+l)$ -е приближения связаны соотношением

$$n_j^{(r+1)} = n_j^{(r)} \{1 + h_j^{(r)}\} \quad (2.43)$$

и элементы матрицы определяются формулами

$$A'_{jk'} = n_j \delta_{jk'} + \sum_{i=c+1}^s \nu_{ij} \nu_{ik'} n_i. \quad (2.44)$$

Полное число молей n , содержащихся в M_0 граммах газовой смеси, может быть вычислено при помощи уравнения (2.36).

Специальные методы, описанные выше, легко применяются без существенных изменений для вычисления состава при заданной плотности. Применим опять условия стехиометрии, выражаемые равенствами (2.15), и условия равновесия, выражаемые равенствами (2.29). Постоянные k'_i , входящие в условия равновесия, не зависят от полного числа молей n для установленных температуры и плотности. Следовательно, для тех случаев, когда введение переменного μ приводит к разделению переменных, решение можно искать в форме

$$\begin{aligned} n_j &= n_j(\mu), \\ n_i &= n_i(\mu), \\ j &= 1, 2, \dots, c, \quad i = c+1, \dots, s. \end{aligned}$$

Вычислительные методы для случая реального газа. Для значений температур, представляющих практический интерес при рассмотрении горения газов, в большинстве случаев оказывается достаточным предположение о пригодности законов идеального газа. Однако для процессов горения, имеющих место при высоких давлениях, как, например, в закрытых бомбах или в стволах орудий, уравнение состояния идеального газа более не соответствует действительности и при расчете равновесного состава необходимо учитывать влияния отклонений газа от идеального состояния. Мы указываем здесь модификации описанных выше вычислительных методов, в которых учитывается влияние отклонений газа от идеального состояния, и приводим необходимые для этой цели соотношения. Подробное рассмотрение термодинамических свойств смесей реальных газов со всеми поправками, которые необходимо ввести в соотношения для идеальных газов, даются в работе Битти [9].

При вычислениях, осуществляемых для случая заданного давления, константа действующей массы k_i связана с константой термодинамического равновесия K_i посредством уравнения (2.24)

$$k_i = K_i p^{v_i - 1} \Gamma_i,$$

где

$$\Gamma_i = \gamma_i^{-1} \prod_j \gamma_j^{v_{ij}} \quad (2.45)$$

и коэффициент активности k -й составляющей представляет собой отношение фугативности к парциальному давлению k -й составляющей смеси газов; этот коэффициент стремится к единице, когда давление стремится к нулю. В общем случае неидеального газа величина Γ_i зависит от температуры, давления и состава смеси.

Если уравнение состояния выражает давление в явной форме и имеет вид

$$\frac{p}{q} = \frac{nRT}{M_0} \Phi(p, T), \quad (2.46)$$

где $\Phi(p, T)$ есть в общем случае функция состава смеси, а также температуры и давления, коэффициент активности k -й составляющей газовой смеси выражается формулой

$$\ln \gamma_k = \int_0^p \left(\Phi - 1 + n \frac{\partial \Phi}{\partial n_k} \right) \frac{dp}{p}. \quad (2.47)$$

Это выражение можно точно оценить для данного уравнения и использовать для определения коэффициентов активности составляющих смеси в зависимости от температуры, давления и, в общем случае, состава смеси. Тогда

уравнение (2.45) можно применить для вычисления функций Γ_i , которые определяют влияние отклонений газа от идеального на константу действующей массы k_i .

Если коэффициенты активности являются функциями состава системы, то Γ_i следует определять с учетом каждого последовательного приближения состава. Для вычисления величин Γ_i , которые применяются в $(r+1)$ -й итерации, можно использовать величины молярных фракций компонентов, задаваемых равенствами (2.31)

$$X_j^{(r+1)} = X_j^{(r)} \{1 + h_j^{(r)}\},$$

и оценки соответствующих молярных фракций зависимых составляющих

$$X_i^{(r+1)} = X_i^{(r)} \left\{ 1 + \sum_j' \nu_{ij} h_j^{(r)} \right\}, \quad (2.48)$$

которые правильны с точностью до первой степени величин $h_j^{(r)}$. Величины Γ_i обычно мало зависят от состава смеси и потому часто оказываются достаточно точными.

Для вычисления Γ_i , которые должны применяться в $(r+1)$ -й итерации, можно использовать r -е приближение к составу.

Льюис и Рэндолл [10] предложили в качестве основы для приближенного термодинамического рассмотрения смеси действительных газов соотношение

$$f_k = X_k f_k^0(p), \quad (2.49)$$

где $f_k^0(p)$ есть фугативность k -й составляющей как чистого газа при температуре и полном давлении смеси. Если k -я составляющая подчиняется уравнению состояния

$$pV = n_k RT \Phi_k(p, T), \quad (2.50)$$

где Φ_k есть функция только давления и температуры, а V — объем, занимаемый n_k молями при температуре T и давлении p , то соотношение Льюиса и Рэндолла приводит к уравнению

$$\ln \gamma_k = \int_0^p [\Phi_k - 1] \frac{dp}{p} \quad (2.51)$$

для коэффициента активности k -й составляющей. Для тех случаев, в которых оно применимо, уравнение (2.51) более удобно, чем точное уравнение (2.47), так как оно не зависит от состава смеси. Границы приближенного выражения в каждом частном случае можно определить сравнением результатов, полученных из уравнений (2.47) и (2.51), с результатами, полученными при использовании точного уравнения состояния.

Для вычислений при заданной плотности уравнение состояния можно написать в форме

$$\frac{p}{\rho} = \frac{nRT}{M_0} \Psi(\rho, T), \quad (2.52)$$

где $\Psi(\rho, T)$ в общем случае есть функция как состава, так и температуры и плотности. Константы k_i' действующей массы для этого случая могут быть связаны с соответствующими константами термодинамического равновесия соотношением

$$k_i' = K_i \frac{RT_0}{M_0} \Psi^{\nu_i-1} \quad (2.53)$$

Коэффициент активности γ_k k -й составляющей смеси определяется с помощью

общего термодинамического соотношения

$$\ln \gamma_k = \int_0^{\delta} \left(\Psi - 1 + n \frac{\partial \Psi}{\partial n_k} \right) \frac{dQ}{Q} - \ln \Psi. \quad (2.54)$$

Это выражение можно точно вычислить для данного частного уравнения состояния и использовать для определения коэффициентов активности составляющих смеси в зависимости от температуры, плотности и, в общем случае, от состава смеси. Уравнение (2.45) можно тогда использовать для вычисления функций Γ_i , которые определяют влияние отклонений газа от идеального на константы действующих масс k'_i .

Если коэффициенты активности являются функциями состава системы, то величины Γ_i следует вычислять для каждого следующего приближения к составу. Чтобы вычислить эти величины для $(r+1)$ -й итерации, можно использовать оценку состава, данную равенством (2.43),

$$n_j^{(r+1)} = n_j^{(r)} \{1 + h_j^{(r)}\},$$

и, по аналогии с равенством (2.48),

$$n_i^{(r+1)} = n_i^{(r)} \left\{ 1 + \sum_j' v_{ij} h_j^{(r)} \right\}. \quad (2.55)$$

В качестве основы для приближенного термодинамического расчета газовых смесей Гиббс [2, стр. 155—158] предположил, что давление смеси газов равно сумме давлений отдельных газов при одной и той же температуре и с одним и тем же значением химической энергии. Если k -я составляющая подчиняется уравнению состояния

$$pV_k = RT\Psi_k(T, V_k), \quad (2.56)$$

где V_k есть молярный объем k -й составляющей, то предположение Гиббса, как показал Битти [9], приводит к приближенному соотношению

$$\ln \gamma_k = \int_0^{\delta} \left(\Psi_k - 1 + n_k \frac{\partial \Psi_k}{\partial n_k} \right) \frac{dQ}{Q} - \ln \Psi_k \quad (2.57)$$

для коэффициента активации k -й составляющей. Это выражение, вообще, зависит от состава смеси. Тем не менее его можно привести к выражениям, более простым, чем выражение, выведенное из общего соотношения (2.54). Диапазон пригодности приближенного выражения в каждом частном случае можно определить путем сравнения результатов, полученных из уравнений (2.54) и (2.57), с точным уравнением состояния.

Вычислительные методы для гетерогенных систем. Вычислительные методы, описанные выше, применимы к однородным газовым системам и к гетерогенным системам, в которых газовая фаза находится в равновесии с единственной чистой твердой фазой. Методы для систем более общей природы описаны в работе [4].

Состав топливной системы приближенно может быть описан с помощью независимых атомных отношений (см. R_k , $k=1, 2, \dots, c-1$) или с помощью такого же числа линейно независимых комбинаций атомных отношений, причем принимается, что число элементов, составляющих систему, равно числу компонентов c продуктов сгорания. Если система существует в одной фазе, то необходимо, согласно правилу фаз, ограничить значения каждого из $c-1$ отношений R_k , для того чтобы условия равновесия были определенными для определенного термодинамического состояния. Если система состоит из двух фаз, то она обладает на единицу меньшим числом степеней свободы и необходимо определить значения только $c-2$ отношений R , для того чтобы были

определены условия равновесия. Отсюда следует справедливость неявного соотношения

$$F(R_1, \dots, R_{c-1}; p, T) = 0. \quad (2.58)$$

Для некоторых определенных значений параметров состояния уравнение (2.58) представляет собой уравнение поверхности в пространстве $c-1$ измерений с координатами R_1, \dots, R_{c-1} , которая является граничной поверхностью для сосуществования твердых и газовых фаз. Уравнение (2.58) можно преобразовать, практически пользуясь численными методами, основанными на табулированном представлении соотношений, к формуле, определяющей критическое значение одного из отношений, например R_1 , в зависимости от остальных отношений и от термодинамического состояния:

$$R_1^* = R_1^*(R_2, \dots, R_{c-1}; p, T). \quad (2.59)$$

Если состав системы определяется с помощью ряда значений (R_1, \dots, R_{c-1}) и если рассматриваемая точка для этой системы содержится в объеме, представляющем гетерогенную систему, который ограничен поверхностью, описываемой уравнением (2.58) или (2.59), то для определения состава газовой фазы смеси применяется специально составленная для гетерогенной системы вычислительная программа. Если компонент, находящийся в твердой фазе, обозначить индексом $j = j^*$, то число молей n_{j^*} этого компонента при равновесии с весом M_0 (формула (2.9)) газовой фазы определяется выражением

$$n_{j^*} = q_{j^*} - \frac{1}{G} \sum_{i=c+1}^s v_{ij^*} X_i \quad (2.60)$$

или выражением

$$n_{j^*} = q_{j^*} \sum_{i=c+1}^s v_{ij^*} n_i, \quad (2.61)$$

где q_{j^*} определяется вместе с другими стехиометрическими константами газовых компонентов с помощью уравнений (2.7) и (2.8) для определенных значений параметров, грубо описывающих состав системы.

Применение автоматических вычислительных машин. Вычисления равновесного состава по природе своей представляют собой вычисления последовательные. Программа их состоит из последовательности элементарных арифметических операций и требует в своем роде сохранения в памяти различных промежуточных результатов. Вычисления эти могут быть выполнены поэтому с помощью автоматической машины для последовательных вычислений, обладающей памятью достаточной емкости. Если программа в ее деталях хорошо составлена, то требующаяся емкость памяти не велика. Число операций для вычисления состава четырехкомпонентной системы может быть успешно выполнено на машине ENIAC [11], которая обладает памятью, достаточной для хранения шестнадцати десятизначных чисел. Новые автоматические вычислительные машины обладают еще значительно большей емкостью памяти, и составление программ для этих машин не представляет трудностей. Машина IBM представляет собой электронную вычислительную машину с программой, записывающейся на карты, и экономически весьма эффективна. Она выполняет заданные операции с умеренной скоростью и обладает достаточно емкой промежуточной памятью для разрешения промежуточных служебных проблем. Когда автоматическое устройство для последовательных операций применяется для систематических серий вычислений, то оказывается возможным использовать полученные в качестве первого приближения результаты для новых приближений.

За исключением вычислительной машины IBM, существующие вычислительные устройства, работающие с перфорированными картами, должны применяться как машины для «параллельных» вычислений. Под этим мы понимаем, что подлежащие обработке системы разбиваются на группы, состоящие из последовательных шагов, что и задается программой. Промежуточные результаты хранятся на перфорированных картах. Хотя вычисления, выполненные таким способом, значительно менее эффективны, чем вычисления с непрерывной последовательностью операций, все же они могут дать существенную экономию в стоимости и времени по сравнению с вычислениями, выполненными ручным способом. Обычно необходимо включать контрольную панель для каждой ступени программы. Число существенно различных панелей, требуемых для описанного метода, сведено к минимуму [5].

Если применяется устройство параллельного типа, то удобно линеаризовать уравнение (2.23) или (2.39) путем взятия натурального логарифма от обеих частей уравнения. Далее, необходимо в течение каждой итерации определить логарифмы каждого X_j (или n_j) и показательную функцию $\ln X_j$ (или $\ln n_j$). Эти операции можно удовлетворительно довести до конца при помощи стандартных «машинных таблиц», использующих таблицы логарифмов и показательных функций на перфорированных картах. При рассмотрении большого числа систем первые приближения к составу удобно получить при помощи «субтабулирования» результатов для малого числа исходных вычислений, которое можно выполнить вручную или включить в предварительную операцию на счетной машине.

§ 3. Вычисление термодинамических параметров при равновесии. Термодинамические параметры газовой смеси известного состава легко определить при помощи хорошо знакомых соотношений, которые подробно рассматриваются в курсах термодинамики (см. также [15]). Если эти соотношения написаны в форме таблицы в известных структурных обозначениях, то возможно с помощью перестановок добиться расположения, наиболее выгодного в смысле экономичности вычислительной работы.

Грубый состав был количественно описан для определения равновесного состава с помощью параметров q_j , $j = 1, 2, \dots, c$. Нормирование величин q_j , выраженное равенством (2.8), приводит к тому, что каждая из величин q_j представляет собой число граммолей j -го компонента в гипотетической смеси, состоящей только из таких компонентов, газовая фаза которых имеет вес M_0 , где

$$M_0 = \sum_j' q_j \mathfrak{M}_j \quad (3.1)$$

и \mathfrak{M}_j — молекулярный вес j -й компоненты. Полное число молей газа, содержащегося в газовой фазе веса M_0 , равно

$$n = \frac{1}{G}, \quad (3.2)$$

где G можно вычислить с помощью формулы

$$G = 1 + \sum_{i=c+1}^s (v_i - 1) X_i. \quad (3.3)$$

Мы показали также, что

$$n = 1 + \sum_{i=c+1}^s (1 - v_i) n_i \quad (3.4)$$

для вычисления, проводимого с помощью числа молей n_i на M_0 граммов k -й составляющей, $k = 1, 2, \dots, s$, вместо соответствующих молярных долей X_k .

Средний молекулярный вес \mathfrak{M} газовой фазы, определенный равенством

$$\mathfrak{M} = \sum_{k=1}^s X_k \mathfrak{M}_k, \quad (3.5)$$

можно, очевидно, вычислить по формуле

$$\mathfrak{M} = M_0 G = \frac{M_0}{n}. \quad (3.6)$$

Мы приняли, что газовая фаза описывается уравнением состояния в одной из двух следующих форм:

$$\frac{p}{\varrho} = \frac{RT}{\mathfrak{M}} \Phi(p, T), \quad (3.7)$$

$$\frac{p}{\varrho} = \frac{nRT}{M_0} \Psi(\varrho, T), \quad (3.8)$$

где для идеального газа $\Phi = \Psi = 1$. Первое уравнение определяет плотность как функцию давления, температуры и состава. Второе уравнение определяет давление как функцию плотности, температуры и состава. Молярный объем V и плотность связаны соотношением

$$V = \frac{\mathfrak{M}}{\varrho} = \frac{M_0}{n\varrho}. \quad (3.9)$$

Энтальпия и энергия системы определены с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Это обстоятельство несущественно для приложений, так как всегда требуется знать разность энтальпий (или энергий) между двумя разными состояниями, а эта разность вполне определена. Энтальпия и энергия равновесной смеси горючих газов должны, следовательно, оцениваться по отношению к некоторому подходящему состоянию, принятому за стандартное. Очевидно, что при вычислении разности энтальпий (или энергий) двух состояний функции для каждого из них должны быть оценены по отношению к одному и тому же стандартному состоянию.

В качестве стандартного состояния для равновесной смеси горючих газов обычно бывает удобно использовать стехиометрический эквивалент смеси элементов, каждый из которых берется в обычном для него состоянии. В некоторых случаях можно выбрать другое стандартное состояние, которое может быть использовано без существенных изменений вычислительного процесса (гл. I, § 2).

Вычисления для случая идеального газа при заданном давлении. Мы определяем относительную удельную энтальпию смеси газов как разность между энтальпией единицы веса смеси и энтальпией стехиометрически эквивалентной смеси элементов в их стандартных состояниях. Для смеси идеальных газов можно написать

$$h^*(p, T) = \frac{1}{\mathfrak{M}} \left\{ \sum_{k=1}^s X_k (H^0 - E_0^0)_k + \sum_{k=1}^s X_k [\Delta E_{f(0)}^0]_k \right\}, \quad (3.10)$$

где звездочка обозначает то обстоятельство, что данная величина относится к смеси идеальных газов. В этом выражении $(H^0 - E_0^0)_k$ есть изменение энтальпии при переходе одного моля k -й составляющей от ее стандартного состояния при 0°K к состоянию при температуре $T^\circ \text{K}$ при достаточно низком давлении, когда применимы уравнения состояния для идеального газа и закон Гиббса — Дальтона, и $[\Delta E_{f(0)}^0]_k$ есть изменение энергии (равное при 0°K изменению энтальпии), сопровождающее образование одного моля k -й составляющей в ее стандартном состоянии из элементов в их стандартных

состояниях. Величина $(H^0 - E_0^0)_i$ есть функция только температуры и может быть вычислена с помощью статистических методов из спектроскопических наблюдений уровней энергии k -й составляющей [15]; $[\Delta E_{f(0)}^0]_k$ есть величина, постоянная для данного k , которая может быть получена из соответствующих калориметрических опытов. Относительная удельная энтальпия h^* есть функция как температуры, так и давления, так как молярные доли X_k суть функции температуры и давления.

Уравнение (2.28) может быть написано в форме

$$X_j = q_j G - \sum_{i=c+1}^s \nu_{ij} X_i \quad (3.11)$$

и может быть применено для исключения молярных долей компонентов из уравнения (3.10). Далее, после преобразований, получим:

$$h^*(p, T) = \eta_J(T) + \eta_I(p, T), \quad (3.12)$$

где

$$\eta_J(T) = \frac{1}{M_0} \sum_{j=1}^c q_j \{ (H^0 - E_0^0)_j + [\Delta E_{f(0)}^0]_j \},$$

$$\eta_I(p, T) = \frac{1}{M} \sum_{i=c+1}^s X_i (\Delta H_f^0)_i$$

и $(\Delta H_f^0)_i$ есть изменение энтальпии, сопровождающее образование одного моля i -й зависимой составляющей из компонентов при температуре T :

$$(\Delta H_f^0)_i = (H^0 - E_0^0)_i + [\Delta E_{f(0)}^0]_i - \sum_{j=1}^c \nu_{ij} \{ (H^0 - E_0^0)_j + [\Delta E_{f(0)}^0]_j \}.$$

Величина η_J есть функция температуры, для вычисления которой требуется знать только грубое приближенное значение состава. Она не зависит от давления и может быть определена безотносительно к равновесному составу системы. Суммирование для функции η_I должно производиться только по зависимым составляющим смеси. Функция η_I выбирается независимо от стандартного состояния системы. Уравнение (3.12) более экономично при вычислениях, чем уравнение (3.10).

Удельная энтропия смеси идеальных газов определяется формулой

$$s^*(p, T) = \frac{1}{M} \left\{ \sum_{k=1}^s X_k S_k^0 - R \sum_{k=1}^s X_k \ln X_k - R \ln p \right\}, \quad (3.13)$$

где S_k^0 есть энтропия k -й составляющей, принимаемой за идеальный газ при единице давления и температуре T . Эта величина может быть вычислена с помощью статистических методов из спектроскопических определений уровней энергии k -й составляющей.

Уравнение (3.11) после преобразования можно написать в следующей форме:

$$\sum_{k=1}^s X_k S_k^0 = G \sum_{j=1}^c q_j S_j^0 + \sum_{i=c+1}^s X_i (\Delta S_i^0), \quad (3.14)$$

где

$$(\Delta S_i^0) = S_i^0 - \sum_{j=1}^c \nu_{ij} S_j^0.$$

Применяя формулы (2.23) и (3.11), вторую сумму можно написать в виде

$$\sum_{k=1}^s X_k \ln X_k = (G-1) \ln p + G \sum_{j=1}^c q_j \ln X_j + \sum_{i=c+1} X_i \ln K_i. \quad (3.15)$$

Кроме того, при равновесии газов должно выполняться соотношение

$$R \ln K_i = (\Delta S_i^0) - \frac{1}{T} (\Delta H_i^0). \quad (3.16)$$

Из соотношений (3.13) и (3.16) окончательно получим:

$$s^*(p, T) = \sigma_J(T) + \sigma_I(p, T) - \frac{R}{M_0} \ln p, \quad (3.17)$$

где

$$\sigma_J(T) = \frac{1}{M_0} \sum_{j=1}^c q_j S_j^0 - \frac{R}{M_0} \sum_{j=1}^c q_j \ln q_j,$$

$$\sigma_I(p, T) = - \frac{R}{M_0} \sum_{j=1}^c q_j \ln \frac{X_j}{q_j} + \frac{1}{T} \eta_I(p, T).$$

Величина σ_J есть функция температуры, требующая лишь приближенного знания состава. Она не зависит от давления и может быть вычислена без знания равновесного состава системы. При вычислении σ_I необходимо иметь логарифмы некоторых величин, число которых равно числу компонентов, с аргументами порядка единицы, так как второй член в выражении для σ_I содержит η_I -функцию, используемую при определении удельной энтальпии. Формула (3.17) оказывается, таким образом, значительно удобнее при вычислениях, чем формула (3.13).

Выражение для теплоемкости при постоянном давлении получается путем дифференцирования равенства (3.12):

$$c_p^*(p, T) = \eta_J'(T) + \frac{\partial \eta_I(p, T)}{\partial T}, \quad (3.18)$$

где

$$\eta_J'(T) = \frac{1}{M_0} \sum_{j=1}^c q_j (C_p^0)_j,$$

$$\frac{\partial \eta_I(p, T)}{\partial T} = \frac{1}{M} \sum_{i=c+1}^s X_i (\Delta C_p^0)_i - \eta_I \frac{1}{G} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{M} \sum_{i=c+1}^s \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_p (\Delta_i H^0) \quad (3.19)$$

и

$$(\Delta C_p^0)_i = (C_p^0)_i - \sum_{j=1}^c \nu_{ij} (C_p^0)_j.$$

Первые слагаемые в правых частях уравнений (3.18) и (3.19) выражают добавки к теплоемкости, обусловленные замороженным составом. Остальные слагаемые учитывают влияние на теплоемкость изменений в составе, обусловленных изменениями температуры при постоянном давлении.

Для вычисления второго слагаемого в правой части уравнения (3.18) имеется несколько методов. Простейший и наименее точный из них заключается в выполнении указанного дифференцирования функции η_I численными методами. Следует заметить, что это вычисление значительно более точно, чем численное дифференцирование полной энтальпии h^* , так как η_I в большинстве случаев является лишь малой частью h^* .

Имеется также более точный численный метод. Определим φ как функцию температуры и давления равенством

$$\varphi(p, T) = \eta_T(p, T) - \frac{1}{\mathfrak{M}}(p) \int_{T_0}^T \sum_{i=c+1}^s X_i(T') (\Delta C_p^0)_i dT', \quad (3.20)$$

где интеграл должен быть определен с помощью численного интегрирования вдоль линии $p = \text{const}$ и где T_0 есть некоторая температура, для которой подынтегральная функция стремится к нулю. Тогда имеем:

$$\frac{\partial \eta_T(p, T)}{\partial T} = \frac{1}{\mathfrak{M}} \sum_{i=c+1}^s X_i (\Delta C_p^0)_i + \frac{\partial \varphi(p, T)}{\partial T}, \quad (3.21)$$

где дифференцирование функции φ должно выполняться численными методами.

Наиболее точный способ для вычисления теплоемкости заключается в выполнении точного вычисления производных в уравнении (3.19). Если уравнения (2.23) и (2.28) продифференцировать по температуре при постоянном давлении и если члены, содержащие зависимые составляющие, исключить из окончательных выражений, то получится система совместных линейных уравнений, которая может быть легко преобразована к компактному матричному виду

$$[A_{j,i}] \left[\left(\frac{\partial \ln X_h}{\partial \ln T} \right)_p \right] = [f_j], \quad (3.22)$$

$j = k = 1, 2, \dots, c,$ где

$$f_j = \frac{1}{RT} \sum_{i=c+1}^s [q_j(v_i - 1) - v_{ij}] X_i (\Delta H_f^0)_i$$

и элементы матрицы $A_{j,i}$ определяются равенствами (2.32). Коэффициенты уравнения (3.22), таким образом, идентичны коэффициентам уравнения (2.30) метода Ньютона — Рафсона для определения равновесного состава. После решения уравнения (3.22) производные, входящие в формулу (3.19), можно вычислить по формулам

$$\frac{\partial X_i}{\partial T} = \frac{X_i}{T} \left\{ \frac{(\Delta H_f^0)_i}{RT} + \sum_{j=1}^c v_{ij} \frac{\partial \ln X_j}{\partial \ln T} \right\}, \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \sum_{i=c+1}^s (v_i - 1) \frac{\partial X_i}{\partial T}. \quad (3.24)$$

Политропическая форма закона адиабатического расширения выводится на основании предположения, что теплоемкость не зависит от температуры (гл. 2). Если теплоемкость вычисляется в связи с применениями, основанными на политропическом законе расширения, то обычно можно получить достаточную точность, используя следующее приближение для замороженного состава:

$$\frac{\partial \eta_T(p, T)}{\partial T} = \frac{1}{\mathfrak{M}} \sum_{i=c+1}^s X_i (\Delta C_p^0)_i \quad (3.25)$$

вместо точного выражения по формуле (3.19).

Выражение для теплоемкости при постоянном объеме можно получить из термодинамического соотношения

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Это соотношение дает:

$$c_V^* = c_p^* - \frac{R}{\mathfrak{M}} \left(1 - \frac{T}{G} \frac{\partial G}{\partial T}\right)^2 \left(1 + \frac{p}{G} \frac{\partial G}{\partial T}\right)^{-1}. \quad (3.26)$$

Производные, входящие в это соотношение, можно вычислить с помощью численного дифференцирования функции G или посредством точных методов. Производная по температуре определяется равенством (3.24). Если равенства (2.23) и (2.28) дифференцировать по давлению при постоянной температуре и если члены, содержащие зависимые составляющие, исключить из полученных выражений, то получится система совместных линейных уравнений

$$[A_{jk}] \left[\frac{\partial \ln X_k}{\partial \ln p} \right] = [g_j], \quad (3.27)$$

$$j = k = 1, 2, \dots, c, \text{ где}$$

$$g_j = \sum_{i=c+1}^s [g_j (v_i - 1) - v_{ij}] (v_i - 1) X_i$$

и элементы матрицы A_{jk} определяются равенствами (2.32) и идентичны с соответствующими элементами в уравнении (3.22). После решения уравнений (3.27) производная по давлению в равенстве (3.26) может быть определена по формуле

$$\frac{\partial G}{\partial p} = \sum_{i=c+1}^s (v_i - 1) \frac{\partial X_i}{\partial p}, \quad (3.28)$$

где

$$\frac{\partial X_i}{\partial p} = \frac{X_i}{iP} \left\{ (v_i - 1) + \sum_{j=1}^c v_{ij} \frac{\partial \ln X_j}{\partial \ln p} \right\}. \quad (3.29)$$

Если вычисления выполняются в связи с приложениями, основанными на политропическом законе расширения, то обычно можно получить достаточную точность, используя приближение для замороженного состава

$$c_p^* - c_V^* = \frac{R}{\mathfrak{M}} \quad (3.30)$$

вместо точного выражения по формуле (3.25).

Скорость звука a определяется уравнением

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T, \quad (3.31)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V}.$$

Точное выражение, содержащее рассмотренные ранее величины, можно получить из уравнения состояния идеального газа и уравнения (3.26)

$$a^2 = \frac{p}{\rho} \left\{ 1 + \frac{p}{G} \frac{\partial G}{\partial p} - \frac{R}{\mathfrak{M} c_p^*} \left(1 + \frac{T}{G} \frac{\partial G}{\partial T} \right)^2 \right\}^{-1}. \quad (3.32)$$

Для приближенного вычисления замороженного состава можно использовать уравнение

$$a^2 = \frac{p}{\rho} \left(\frac{c_p^*}{c_p^* - R/\mathfrak{M}} \right). \quad (3.33)$$

Теперь можно сделать окончательные выводы относительно определения теплоемкости, показателя адиабаты или скорости звука. Если

использование этих величин таково, что оправдывается высокая точность при их вычислении, то более удобно применить точные методы вычисления, а не методы, основанные на численном дифференцировании. Элементы матрицы, обратной к матрице $[A_{jk}]$, определяются в связи с вычислением равновесного состава (уравнение (2.30)). Ими можно воспользоваться при решении уравнений (3.22) и (3.27). Окончательная программа вычислений в основном представляет собой серию последовательных операций и хорошо подходит к автоматическим вычислительным машинам. С другой стороны, вычисления, содержащие численное дифференцирование, не представляют собой ряда последовательных операций, так как они требуют для вычислений при заданных температуре и давлении результатов для некоторого числа соседних значений переменных. Это может создать трудности в смысле задания и хранения необходимых величин и приведет к громоздкой и несистематической вычислительной программе.

Вычисления для идеального газа при заданной плотности. Соотношения, которые применяются для вычисления термодинамических параметров смеси идеальных газов при определенной плотности, совершенно аналогичны тем, которые применялись для случая заданного давления, и могут быть получены из них с помощью хорошо известных термодинамических соотношений.

Мы определяем относительную удельную энергию, содержащуюся в смеси газов, как разность между энергией, заключенной в единице веса смеси, и энергией, заключенной в стехиометрической эквивалентной смеси элементов в их стандартных состояниях. Для смеси идеальных газов имеем:

$$e^*(\rho, T) = \frac{1}{M_0} \left\{ \sum_{k=1}^s n_k (E^0 - E_0^0)_k + \sum_{k=1}^s n_k [\Delta E_{f(0)}^0]_k \right\}, \quad (3.34)$$

где $(E^0 - E_0^0)_k$ есть изменение энергии, соответствующее изменению температуры одного моля k -й составляющей, взятой в ее стандартном состоянии от 0°K до $T^\circ \text{K}$ при достаточно низком давлении, так что применимо уравнение состояния идеального газа. Пользуясь уравнением (2.15), можно написать это выражение в форме, аналогичной форме уравнения (3.12),

$$e^*(\rho, T) = \varepsilon_J(T) + \varepsilon_I(\rho, T), \quad (3.35)$$

где

$$\varepsilon_J(T) = \frac{1}{M_0} \sum_{j=1}^c q_j \{ (E^0 - E_0^0)_j + [\Delta E_{f(0)}^0]_j \},$$

$$\varepsilon_I(\rho, T) = \frac{1}{M_0} \sum_{i=c+1}^s n_i (\Delta E_i^0)$$

и

$$(\Delta E_i^0) = (E^0 - E_0^0)_i + [\Delta E_{f(0)}^0]_i - \sum_{j=1}^c \nu_{ij} \{ (E^0 - E_0^0)_j + [\Delta E_{f(0)}^0]_j \}.$$

Функция ε_I не зависит от выбора стандартного состояния системы.

Уравнение (3.13) для удельной энтропии можно преобразовать к такому виду, в который явно входит плотность:

$$s^*(\rho, T) = \frac{1}{M_0} \left\{ \sum_{k=1}^s n_k S_k^0 - R \sum_{k=1}^s n_k \ln n_k - nR \ln \frac{nRT\rho}{M_0} \right\}, \quad (3.36)$$

где S_k есть энтропия одного моля идеального газа k -й составляющей для давления, равного единице. Продолжая таким же образом, как при выводе

уравнения (3.17), и применяя для этой цели уравнения (2.15) и (2.39), получим:

$$s^*(q, T) = \sigma_J(T) + \sigma_I(q, T) - \frac{R}{M_0} \ln \frac{RTq}{M_0}, \quad (3.37)$$

где σ_J определяется в соответствии с уравнением (3.17) и

$$\sigma_I(q, T) = -\frac{R}{M_0} \sum_{j=1}^c q_j \ln \frac{n_j}{q_j} + \frac{R}{M_0} (1-n) + \frac{1}{T} \varepsilon_I(q, T).$$

Выражение для теплоемкости при постоянном объеме получается с помощью дифференцирования уравнения (3.35):

$$c_V^*(q, T) = \varepsilon'_J(T) + \frac{\partial \varepsilon_I(q, T)}{\partial T}, \quad (3.38)$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon'_J(T) &= \frac{1}{M_0} \sum_{j=1}^s (q_j C_V^0)_j, \\ \frac{\partial \varepsilon_I(q, T)}{\partial T} &= \frac{1}{M_0} \left\{ \sum_{i=c+1}^s n_i (\Delta C_V^0)_i + \sum_{i=c+1}^s \frac{\partial n_i}{\partial T} (\Delta E_i^0) \right\} \end{aligned} \quad (3.39)$$

и

$$(\Delta C_V^0)_i = (C_V^0)_i - \sum_{j=1}^c \nu_{ij} (C_V^0)_j.$$

Приближение для замороженного состава согласно уравнению (3.39) будет иметь вид

$$\frac{\partial \varepsilon_I(q, T)}{\partial T} = \frac{1}{M_0} \sum_{i=c+1}^s n_i (\Delta C_V^0)_i.$$

Численные методы для более точного определения этой производной могут быть построены совершенно аналогично методу, описанному для случая постоянного давления. Можно выполнить также точное вычисление производных, имеющих в уравнении (3.39). Если уравнения (2.15) и (2.39) дифференцировать по температуре при постоянной плотности и если члены, содержащие зависимые составляющие, исключить из полученных выражений, то будем иметь систему совместных линейных уравнений

$$[A'_{jk}] \left[\left(\frac{\ln n_k}{\ln T} \right) \right] = [f'_j], \quad (3.40)$$

$j = k = 1, 2, \dots, c$, где

$$f'_j = -\frac{1}{RT} \sum_{i=c+1}^s \nu_{ij} n_i (\Delta E_i^0),$$

а элементы матрицы A'_{jk} определяются формулами (2.44). Коэффициенты уравнения (3.40) идентичны коэффициентам уравнения (2.42), применявшегося в методе Ньютона — Рафсона для определения равновесного состава. После решения уравнения (3.40) производные, входящие в уравнение (3.39), можно вычислить с помощью уравнения

$$\frac{n_i}{T} = \frac{n_i}{T} \left\{ \frac{(\Delta E_i^0)}{RT} + \sum_{j=1}^c \nu_{ij} \frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right\}. \quad (3.41)$$

Выражение для теплоемкости при постоянном давлении можно получить из термодинамического соотношения

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T.$$

Имеем:

$$c_p^* = c_v^* + \frac{nR}{M_0} \left(1 + \frac{T}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \right)^2 \left(1 + \frac{Q}{n} \frac{\partial n}{\partial Q} \right)^{-1}. \quad (3.42)$$

Производные, входящие в это выражение, можно вычислить с помощью численного дифференцирования функции n или посредством точных методов. Принимая во внимание формулу (3.4), получим:

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \sum_{i=c+1}^s (1 - \nu_i) \frac{\partial n_i}{\partial T} \quad (3.43)$$

и

$$\frac{\partial n}{\partial Q} = \sum_{i=c+1}^s (1 - \nu_i) \frac{\partial n_i}{\partial Q}. \quad (3.44)$$

Производные по температуре в уравнении (3.43) вычисляются с помощью уравнений (3.40) и (3.41). Если уравнения (2.15) и (2.40) дифференцировать по плотности при постоянной температуре и если члены, включающие зависимые составляющие, исключить из полученного выражения, то получится система линейных совместных уравнений

$$[A'_{jk}] \left[\frac{\ln n_k}{\ln T} \right] = [g'_j], \quad (3.45)$$

$j = k = 1, 2, \dots, c$, где

$$g'_j = - \sum_{i=c+1}^s \nu_{ij} (\nu_i - 1) n_i,$$

а элементы матрицы A'_{jk} определяются с помощью уравнения (2.42) и идентичного ему уравнения (3.40). После решения уравнения (3.45) производную по плотности в уравнении (3.42) можно вычислить по формуле (3.44), в которой

$$\frac{\partial n_i}{\partial Q} = \frac{n_i}{Q} \left\{ (\nu_i - 1) + \sum_{j=1}^c \nu_{ij} \frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln Q} \right\}. \quad (3.46)$$

Как и в случае вычислений при заданном давлении, если применения требуют высокой точности расчета, то более целесообразно пользоваться точными методами (уравнения (3.40) — (3.46)) вместо менее точных методов, основанных на численном дифференцировании. Элементы матрицы, обратной к $[A'_{jk}]$, определяются при вычислении равновесного состава и могут быть использованы при решении уравнений (3.40) и (3.45).

Скорость звука a дается уравнением (3.31). Точное выражение, содержащее ранее рассмотренные величины, может быть получено из уравнения состояния и уравнения (3.42):

$$a^2 = \frac{p}{\rho} \left\{ 1 + \frac{Q}{n} \frac{\partial n}{\partial Q} + \frac{nR}{M_0 c_v^*} \left(1 + \frac{T}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \right)^2 \right\}. \quad (3.47)$$

Термодинамические свойства смесей реальных газов. Битти [9] дал исчерпывающий обзор термодинамики смесей реальных газов, включающий систематический вывод общих соотношений, требующихся для того, чтобы учесть влияние отклонений неидеальных газов на вычисление термодинамических

параметров. Далее мы приводим соотношения, представляющие интерес при рассмотрении горения газов.

Если уравнение состояния написать в форме

$$\frac{p}{\rho} = \frac{nRT}{M_0} \Phi(p, T),$$

то можно получить следующие соотношения:

$$\begin{aligned} h(p, T) &= h^*(p, T) - \frac{RT^2}{\mathfrak{M}} \int_0^p \frac{\partial \Phi}{\partial T} \frac{dp}{p}, \\ s(p, T) &= s^*(p, T) - \frac{R}{\mathfrak{M}} \int_0^p \left[\Phi - 1 + T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right] \frac{dp}{p} \end{aligned} \quad (3.48)$$

для относительной энтальпии h и энтропии s смеси реальных газов при температуре T и давлении p . Величины, отмеченные звездочкой, относятся к идеальному газу и определяются, как описано выше. Интегралы могут быть точно вычислены для частных форм уравнений состояния.

Если уравнение состояния написано в виде

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{\mathfrak{M}} \Psi(\rho, T),$$

то можно получить следующие соотношения:

$$\begin{aligned} e(\rho, T) &= e^*(\rho, T) - \frac{nRT^2}{M_0} \int_0^\rho \frac{\partial \Psi}{\partial T} \frac{d\rho}{\rho}, \\ s(\rho, T) &= s^*(\rho, T) - \frac{nR}{M_0} \int_0^\rho \left[\Psi - 1 + T \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right] \frac{d\rho}{\rho} \end{aligned} \quad (3.49)$$

для относительного удельного энергосодержания e и удельной энтропии s при температуре T и плотности ρ . Величины, обозначенные с помощью звездочки, даются для идеального газа и определяются, как описано ранее. Интегралы могут быть вычислены точно для частных форм уравнения состояния.

Так как точные выражения для теплоемкости при постоянном давлении или при постоянном объеме очень громоздки, то эти величины легче определить с помощью численных методов. Если вычисление производится для заданного давления, то величина теплоемкости может быть написана в виде

$$c_p(p, T) = c_p^*(p, T) + \frac{\partial}{\partial T} \chi(p, T), \quad (3.50)$$

где c_p^* есть теплоемкость для идеального газа, определенная, как описано выше, и где второе слагаемое выражает влияние отклонений газа от идеального. Функцию χ можно вычислить по формуле

$$\chi(p, T) = h(p, T) - h(p, T_0) - \int_{T_0}^T c_p^* dt, \quad (3.51)$$

где T_0 есть некоторая подходящая начальная температура, а интегрирование производится численно вдоль линии постоянного давления. Оценка влияния отклонения газа от идеального на теплоемкость может быть сделана с помощью применения численного дифференцирования функции χ . Аналогичный метод можно применить для вычисления теплоемкости при постоянном

объеме для определенной плотности. Подобные же методы можно применить к вычислению скорости звука и показателя адиабаты (отношения теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме).

Использование автоматических вычислительных машин. Методы, предложенные для вычисления термодинамических параметров, по природе своей представляют собой последовательные операции; они могут быть выполнены с помощью автоматических счетных машин прямого действия. В тех случаях, когда объем работы сравнительно большой, для этих вычислений можно также с успехом использовать машины с перфорированными картами.

§ 4. Оценка характеристических параметров систем горючее — окислитель. Использование термодинамических данных при построении кривых расширения и при анализе рабочих циклов описано в главе II. Вычисления, основанные на политропических законах расширения, не требуют специального рассмотрения. Результаты вычисления термодинамических параметров для ряда состояний сводятся в таблицу, аналогичную обычной диаграмме Молье, исходя из которой такие таблицы можно легко построить. Таблицей можно непосредственно пользоваться при анализе рабочих циклов точно таким же путем, каким используются такие таблицы [12] при применении численных процессов прямой и обратной интерполяции, аналогичных обычным графическим методам. Методы, использующие машины, работающие с перфорированными картами, описаны в работе [13]; для эффективного и быстрого завершения этих процессов должны употребляться перфорированные карты в виде диаграмм Молье. (В некоторых случаях таблицы для продуктов горения должны дополняться вспомогательными таблицами, такими, как таблицы для воздуха.) Следует заметить, что анализы такого типа свободны от приближений, ограничивающихся, точностью уравнения политропического расширения, так как эти методы используют табличные представления точного теплового уравнения состояния продуктов сгорания.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Brinkley S. R., Jr., J. Chem. Phys. 14, 563—564, 686 (1946).
2. Gibbs J. W., Collected Works, vol. I, Longmans, Green & Co, 1928.
3. Guggenheim E. A., Modern Thermodynamics by the Method of Willard Gibbs. Methuen, London, 1933.
4. Brinkley S. R., Jr., J. Chem. Phys. 15, 113—114 (1947).
5. Brinkley S. R., Jr., Smith R. W., Jr., Proc. Seminar Sci. Computations, 1949; Intern. Business Machines Corp., New York, 1950.
6. Kandiner H. J., Brinkley S. R., Jr., Ind. Eng. Chem. 42, 850—855 (1950).
7. Скарборо Дж., Численные методы математического анализа, ГТТИ, 1934.
8. Brinkley S. R., Jr., Lewis B., US Bur. Mines Rept. Invest. 4806, 1952.
9. Beattie J. A., Chem. Revs. 44, 141—192 (1949).
10. Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, McGraw-Hill, 1923.
11. Brinkley S. R., Jr., Lewis B., Chem. Eng. News 27, 2540—2541 (1949).
12. Hottel H. C., Williams G. C., Satterfield C. N., Thermodynamics Charts for Combustion Processes, Wiley, 1949.
13. Brinkley S. R., Jr., Ind. Eng. Chem. 43, 2471—2475 (1951).
14. Carter J. M., Частное сообщение.
15. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. I, Thermodynamics and Physics of Matter, Ed. F. D. Rossini, Princeton, 1956.

ЧАСТЬ II

*ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
ГОРЕНИЯ*

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Хью С. Тэйлор

§ 1. Введение. Вначале уместно выяснить вопрос о связи, существующей между химической кинетикой и проблемой полетов с большими скоростями. В большинстве двигателей потребление энергии и создание полезной работы связаны с протеканием некоторых химических реакций. В паровой машине и паровой турбине утилизируется тепловая энергия горения каменного угля, нефти или газа. В двигателе внутреннего сгорания с искровым зажиганием и в двигателе Дизеля осуществляется горение предварительно нагретых смесей углеводородных топлив с воздухом. Выделяющаяся при этом энергия может быть преобразована при помощи соответствующего механизма в работу передвижения по земле, воде, или посредством воздушного винта — в движение самолета. В конечном итоге от таких же процессов химического превращения зависят, прямым или косвенным образом, движение транспортных устройств с электрическими двигателями. Использование еще более интенсивных в энергетическом отношении химических процессов, включающих быстрые реакции или взрывы подобранных соответствующим образом веществ, позволило осуществить полеты снарядов и ракет. Значительный прогресс в области реактивного движения стал возможным благодаря усовершенствованию методов превращения энергии химической реакции в тягу, создаваемую газообразными продуктами реакции при высоких температурах, давлениях и скоростях истечения. Обычно для этих целей используются реакции горения или окисления. Горючее вещество называется топливом; окислителями большей частью служат воздух или кислород. За последнее время в связи с поисками решения проблемы полетов с большими скоростями область теоретического и экспериментального исследования была расширена далеко за пределы этих ставших уже обыденными веществ, вследствие чего для создания реактивной тяги потенциально можно считать применимой любую реакцию, сопровождающуюся выделением большого количества энергии. В число этих реакций в настоящее время следует включить также и ядерные реакции, к которым способны некоторые атомные ядра. Однако большой интерес представляют многочисленные реакции, относящиеся к области обычных химических процессов. Например, взаимодействие между анилином или углеводородами и крепкой азотной кислотой, сопровождающееся выделением большого количества энергии, является типичным представителем так называемых реакций с самовоспламенением смеси двух жидкостей. Нитрометан или соединения типа ацетилена и его производных можно отнести к разряду однокомпонентных топлив, которые, разлагаясь с выделением тепла, могут обеспечить получение реактивной тяги.

Пригодность той или иной химической реакции для создания реактивной тяги определяется, до некоторой степени, скоростью ее протекания. Например, медленное горение керосина в фитильной лампе резко отличается в этом отношении от той же самой химической реакции, происходящей в двигателе внутреннего сгорания с искровым зажиганием, в двигателе Дизеля или газотурбинном двигателе. При медленном горении бруска динамита нельзя получить такую же реактивную силу, которая достигается при обычном методе использования динамита в качестве взрывчатого вещества. Скорость протекания химических процессов зависит от температуры, давления и состава реагирующей смеси, от присутствия тех или иных посторонних веществ, в том числе и поверхности сосуда, а также от внешних источников энергии, подводимой к реагирующей системе. Обычно повышение температуры приводит к увеличению скорости реакций. Влияние давления можно проиллюстрировать известным из практики фактом хорошего сгорания топлива при атмосферном давлении и срыве пламени на очень больших высотах. Совершенно сухие смеси окиси углерода с воздухом или кислородом без примесей водородсодержащих веществ горят или взрываются лишь с большим трудом; в присутствии даже малых количеств водяных паров можно получить быстрое или взрывное сгорание окиси углерода. Это указывает на то, что пары воды играют роль как бы посредника, обеспечивающего более быстрый путь протекания последовательного ряда реакций, конечным результатом которых является окисление окиси углерода в двуокись. Воду можно назвать катализатором процесса горения. Каталитический эффект проявляется также на поверхностях, присутствие которых обеспечивает более быстрый путь протекания реакции, ускоряя тем самым данный суммарный процесс. Нагретые до 500°C струи водорода и кислорода при смешении не воспламеняются, однако если ввести, например, в область смешения стержень из двуокиси кремния, то смесь легко воспламеняется. Медленная реакция превращается благодаря воздействию поверхности в быстрый, подобный взрыву, процесс.

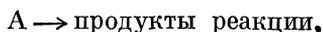
Химическая кинетика является разделом физической химии, в котором учитывается фактор времени, т. е. рассматриваются скорости протекания химических реакций. Основной задачей, стоящей перед химической кинетикой, является определение скоростей химических реакций и их зависимостей от температуры, давления, состава смеси, агрегатного состояния, внешних источников энергии и присутствия катализаторов. Она ставит также своей целью путем изучения факторов, оказывающих влияние на скорость протекания суммарного процесса или его отдельных ступеней, выяснить механизм протекания каждой химической реакции.

§ 2. Общие соображения. Простейшей реакционной системой является такая, в которой протекает одна-единственная реакция, не усложняемая идущими одновременно с ней вторичными реакциями. Такую реакцию мы можем назвать элементарной реакцией. В принципе, а также во всех тех случаях, когда могут быть осуществлены подходящие условия, каждая реакция является обратимой, т. е. реакция, идущая в одном направлении, может сопровождаться одновременно с ней протекающим обратным процессом. Продукты первой реакции могут вступать в дальнейшие реакции, образуя новые продукты. Поэтому обычно изучение кинетики реакций связано со скоростями ряда одновременно протекающих реакций. Задачей химической кинетики является определение скорости каждой элементарной реакции в ряде одновременно или последовательно протекающих реакций.

Каждая элементарная реакция характеризуется порядком реакции или, как его иногда называют, молекулярностью реакции. В реакциях первого порядка, или мономолекулярных, продукты реакции образуются в резуль-

тате химического превращения отдельной молекулы. В реакциях второго порядка, или бимолекулярных, происходит взаимодействие между двумя молекулами, или атомом и молекулой. В реакциях третьего порядка происходит одновременное взаимодействие между тремя частицами. Реакций третьего порядка между молекулами известно очень мало. В реакциях между двумя атомами необходимо участие третьей частицы. Третья частица может также оказаться необходимой для завершения реакций между двумя радикалами или между атомом и радикалом. Во всех этих случаях необходимость в третьих частицах должна устанавливаться особо. Можно считать, что реакций порядка выше третьего не существует вообще. Это объясняется чрезвычайно малой вероятностью одновременного столкновения четырех или более молекулярных частиц. Очевидно, что реакция третьего или более высокого порядка может осуществляться в виде последовательности бимолекулярных реакций (см. § 11).

Порядок элементарной реакции устанавливается по виду математического уравнения, выражающего связь между наблюдаемой скоростью реакции и концентрацией реагентов. Так, для реакции первого порядка, имеющей вид



скорость реакции можно выразить посредством дифференциального уравнения

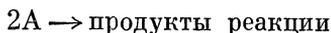
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x), \quad (2.1)$$

где a есть начальная концентрация реагента A , а x — количество A , подвергшееся превращению за время t . Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна первой степени концентрации реагента; k_1 — коэффициент пропорциональности. Это уравнение можно представить в двух эквивалентных друг другу интегральных формах:

$$k_1 t = \ln \frac{a}{a-x}, \quad a - x = ae^{-k_1 t}. \quad (2.2)$$

График изменения логарифма концентрации по времени представляет собой прямую линию, по наклону которой можно определить значение k_1 . Постоянная k_1 является, очевидно, константой скорости реакции (Аррениус, 1887 г.).

Реакции второго порядка вида



соответствует уравнение, в котором скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна квадрату концентрации реагента:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2, \quad (2.3)$$

или, после интегрирования,

$$k_2 t = \frac{x}{a(a-x)}. \quad (2.4)$$

Такое же уравнение получается и в том случае, когда в реакции участвуют два различных вещества A и B с равными начальными концентрациями. В более общем случае, когда начальные концентрации равны соответственно a и b , дифференциальное уравнение имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x), \quad (2.5)$$

или, после интегрирования,

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (2.6)$$

Соответствующие уравнения для реакций третьего порядка имеют вид

$3A \rightarrow$ продукты реакции,

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3, \quad k_3 t = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad (2.7)$$

и

$A + B + C \rightarrow$ продукты реакции,

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)(b-x)(c-x), \quad (2.8)$$

$$k_3 t = \frac{(b-c) \ln \frac{a-x}{a} + (c-a) \ln \frac{b-x}{b} + (a-b) \ln \frac{c-x}{c}}{(a-b)(b-c)(c-a)}. \quad (2.9)$$

Реакция третьего порядка

$2A + B \rightarrow$ продукты реакции

описывается уравнениями

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-2x)^2 (b-x) \quad (2.10)$$

и

$$k_3 t = \frac{1}{(a-2b)^2} \left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right]. \quad (2.11)$$

Если в реакции второго или третьего порядка одно из реагирующих веществ содержится в большом избытке, то, очевидно, его концентрация будет оставаться почти неизменной, тогда как другие компоненты, участвующие в реакции, будут уже израсходованы. Следовательно, кажущийся порядок реакции будет на единицу ниже его действительного значения. Реакция второго порядка становится как бы реакцией первого порядка, реакция третьего порядка — как бы реакцией второго порядка.

§ 3. Полуперод реакции. Интервал времени, необходимый для того, чтобы концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась до половины начальной величины, удобно назвать полупериодом реакции $t_{0,5}$. Согласно только что выведенным уравнениям, для реакций первого порядка полуперод реакции

$$t_{0,5} = \frac{1}{k_1} \ln 2 \quad (3.1)$$

и, следовательно, не зависит от начальной концентрации. Для реакций второго порядка, $2A \rightarrow$ продукты, соответствующее уравнение будет

$$t_{0,5} = \frac{1}{k_2 a}, \quad (3.2)$$

а для реакции третьего порядка, $3A \rightarrow$ продукты, для полупериода реакции имеем выражение

$$t_{0,5} = \frac{3}{2k_3 a^2}. \quad (3.3)$$

Отсюда следует, что в общем случае для реакции n -го порядка, $nA \rightarrow$ продукты реакции,

$$t_{0,5} \sim \frac{1}{a^{n-1}}, \quad (3.4)$$

т. е. вид зависимости полупериода реакции от начальной концентрации характеризует фактически порядок реакции. Для характеристики порядка реакции можно таким же образом использовать любую часть периода реакции, например $t_{0,2}$ и т. п.

§ 4. Порядок одновременно протекающих реакций. Простейшим видом одновременно протекающих реакций является обратимая реакция



Дифференциальное уравнение для скорости такой реакции при равных начальных концентрациях компонентов А и В будет иметь, очевидно, вид

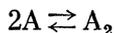
$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 - k'_2x^2, \quad (4.1)$$

где k_2 и k'_2 — константы скоростей реакций для прямого и обратного процессов второго порядка. После интегрирования этого уравнения получим:

$$k_2 = \frac{x_e}{2ta(a-x_e)} \ln \frac{x(a-2x_e) + ax_e}{a(x_e-x)}. \quad (4.2)$$

В этом уравнении через x_e обозначено то значение x , при котором система достигает равновесного состояния. Очевидно, что в этом конкретном случае полупериод реакции обратно пропорционален концентрации реагента. В этом смысле две идущие в противоположных направлениях реакции второго порядка протекают так же, как простая реакция второго порядка. Этот случай был тщательно изучен Боденштейном [1] на реакции водород — йод — йодистый водород. Он определил k_2 , k'_2 , константу равновесия $K = \frac{k'_2}{k_2}$, а также влияние, которое оказывает температура на скорость прямой и обратной реакции и на величину константы равновесия. Эта же реакция в диапазоне давлений 1 — 150 атм изучалась Кистяковским [2], установившим влияние, которое оказывают отклонения свойств реагирующих газов от свойств идеального газа. Результаты Боденштейна были вновь экспериментально проверены Тэйлором и Кристофом [3], которые получили также данные для реакции с йодистым дейтерием; эти данные были проанализированы ими с точки зрения статистики (см. § 8). Результаты этих измерений скоростей реакций считаются в химической кинетике классическими.

Для обобщенной реакции рекомбинации двух радикалов



имеем дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 - k_1x \quad (4.3)$$

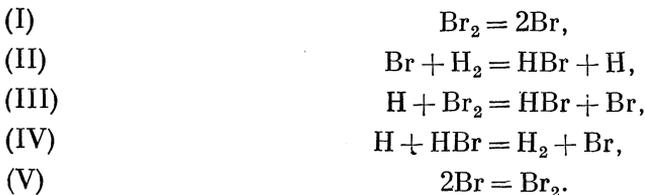
или, в интегральной форме,

$$k_2 = \frac{x_e}{t(a^2-x_e^2)} \ln \frac{x_e(a^2-xx_e)}{a_2(x_e-x)}. \quad (4.4)$$

Здесь также необходимо отметить, что полупериод этой реакции обратно пропорционален концентрации радикала.

Вариации механизмов протекания сложных и последовательных реакций столь многочисленны, что в данном кратком обзоре невозможно дать сколько-нибудь исчерпывающий анализ всех возможностей. Ниже довольно

подробно рассмотрен один хорошо изученный случай последовательно протекающих реакций, который дает представление об общем, нашедшем широкое применение, методе анализа многих сложных реакций. Выбранный пример относится к образованию бромистого водорода из его элементов, — реакции, которая с исчерывающей полнотой была изучена Боденштейном и его сотрудниками. В результате проведенных исследований выяснилось (Кристиансен [4], Поляны [5], Герцфельд [6]), что этот процесс протекает в виде такой последовательности реакций:



Константы скорости этих пяти последовательно протекающих реакций обозначаются через k_1, k_2, \dots, k_5 . Следует также отметить, что реакция (IV) является обратной по отношению к реакции (II), а реакция (V) — по отношению к (I). Решение для такого сложного в кинетическом отношении процесса основано на некоторых соображениях, выдвинутых Боденштейном, который предположил, что в течение короткого промежутка времени после начала реакции система приходит в стационарное состояние, при котором все промежуточные продукты реакции находятся в малых, но постоянных концентрациях. Существование этих стационарных концентраций вытекает из понятия о последовательных ступенях реакций. Таким образом, стационарная концентрация атомов брома определяется следующим уравнением:

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}]^2 = 0. \quad (4.5)$$

Соответствующее уравнение для атомов водорода имеет вид

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0. \quad (4.6)$$

Вычитая из одного уравнения другое, получаем

$$k_1[\text{Br}_2] = k_5[\text{Br}]^2,$$

или

$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.7)$$

что соответствует, как легко убедиться, равновесной концентрации атомов брома в системе $\text{Br}_2 = 2\text{Br}$. Подставив уравнение (4.7) в (4.6), получим выражение для определения стационарной концентрации атомов водорода:

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}. \quad (4.8)$$

Совершенно очевидно, что это значение не равно равновесной концентрации атомов водорода. Скорость образования бромистого водорода определяется из выражения

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}].$$

Подставив сюда значения для $[H]$ и $[Br]$, получим после некоторых упрощений

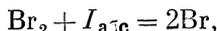
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2 \left(\frac{k_2 k_3}{k_4} \right) \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \quad (4.9)$$

Это уравнение совпадает с эмпирической формулой Боденштейна и Линда [8], которая была получена ранее,

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{m + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \quad (4.10)$$

Величины эмпирических постоянных k и m определяются значениями пяти констант скорости реакций. Дальнейший анализ дает возможность в конечном итоге вычислить значения всех констант скорости. Он показывает, что реакции (III) и (IV) атомов водорода с бромом и бромистым водородом протекают очень быстро (см. § 5). Реакция (II) с атомами брома является очень медленным эндотермическим процессом с тепловым эффектом, равным $-16,4$ ккал, что соответствует минимальной энергии, которая должна быть подведена в процессе столкновения для того, чтобы осуществилась реакция. Поскольку в реакциях (I) и (V) при заданной температуре устанавливается равновесная концентрация атомов брома, то несомненно, что наиболее медленной ступенью этой последовательности реакций будет реакция (II). Скорость протекания этой реакции определяет скорость реакции в целом. Она является «узким местом» данной последовательности реакций.

Равновесная концентрация атомов брома и, следовательно, скорость реакции в целом может быть увеличена при заданной температуре за счет поглощения атомами брома световой энергии, подводимой к системе извне. При соответствующей длине световых волн молекулы брома будут диссоциировать на атомы. Боденштейн и его сотрудники показали, что с помощью облучения может быть получена та же последовательность реакций и с теми же константами скоростей, что и при термической реакции. Принимая во внимание фотодиссоциацию молекулярного брома, которая происходит вследствие поглощения световой энергии $I_{абс}$, измеряемой в квантах $h\nu$,



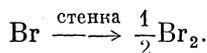
и учитывая, что в данном случае концентрация $[Br]$ равна $\left(\frac{2I_{абс}}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}}$, получим следующее кинетическое уравнение для фотохимической реакции образования бромистого водорода:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2 \left(\frac{k_2 k_3}{k_4} \right) [H_2] \left(\frac{2I_{абс}}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \quad (4.14)$$

Этот пример должен служить иллюстрацией к тому, что химическая кинетика не зависит от природы процесса, с помощью которого образуются участвующие в реакции вещества, будь то процессы, связанные с тепловой или лучистой энергией, рентгеновскими лучами или быстрыми частицами, включая электроны, нейтроны, протоны или α -частицы. Если в реагирующей системе имеется определенный набор промежуточных продуктов реакции, находящихся в стационарном состоянии, то скорости протекания различных реак-

ций не зависят от того, каким путем образуются эти промежуточные продукты. Осторожности ради следует, однако, отметить, что рентгеновские лучи и быстрые частицы вызывают образование таких веществ, главным образом ионов, которые при обычном термическом или фотохимическом возбуждении реакции наблюдаются лишь в пренебрежимо малых количествах.

Иной механизм фотореакции между бромом и водородом имеет место при малой интенсивности света, малых диаметрах реакционных сосудов или низких давлениях. В этих случаях рекомбинация атомов брома происходит не в газовой фазе, а на стенках сосуда в виде реакции первого порядка:



Поскольку $[\text{Br}] = \frac{2I_{\text{абс}}}{k_5}$, то в этом случае энергия поглощенного излучения входит в кинетическое уравнение в первой степени:

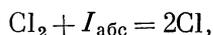
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2[\text{H}_2] \frac{2I_{\text{абс}}}{k_5}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}. \quad (4.12)$$

Во всех реакциях такого типа, в которых в качестве промежуточных продуктов участвуют атомы (или радикалы), влияния реакции на стенках в процессе рекомбинации можно ожидать лишь при малых давлениях или в системах с малыми поперечными размерами. Одним из практических приложений этого «пристеночного эффекта» являются хорошо известные «приспособления для предупреждения взрывов», имеющие вид пористых пробок, устанавливаемых в газовых линиях, по которым транспортируются взрывчатые газовые смеси.

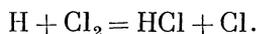
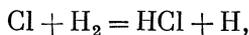
Последовательность реакций, входящих в суммарный процесс получения бромистого водорода, образует реакционную цепь. Зарождение этой цепи начинается с процесса диссоциации молекулы брома на атомы. Далее она поддерживается реакциями (II) и (III), каждая из которых приводит к образованию бромистого водорода и частиц, способных продолжать распространение цепи. Эти две реакции в совокупности образуют единичную реакцию (или звено) цепи, так как в реакции (III) воспроизводятся активные частицы, участвующие в реакции (II). Реакция (IV) препятствует образованию бромистого водорода, так как атомы водорода разрушают конечный продукт реакции. Поскольку, однако, одновременно с этим происходит образование активных частиц $[\text{Br}]$, которые могут поддерживать цепь, то мы относим реакцию (IV) к процессам, тормозящим развитие цепной реакции. Реакция (V), в результате которой из системы удаляются активные частицы, является процессом прекращения, или обрыва, цепи. Число реакций (II), (III) и (IV), протекающих между зарождением цепи (I) и ее обрывом (V), может быть названо длиной цепи. Обычно длина цепи выражается количеством полученных в конечном итоге (нетто) продуктов реакции, отнесенным к числу начатых цепей. В данном случае известно, что реакция (II) протекает медленно, а реакции (III) и (IV)—быстро, поэтому длина цепи зависит, очевидно, от соотношения между скоростями реакций (II) и (V). Поскольку при комнатной температуре скорость реакции (II) очень мала, то пренебрежимо мало и количество образующегося бромистого водорода, а длина цепи близка к нулю. С повышением температуры условия для протекания реакций (II) и (V) изменяются в пользу первой из них, так что при 300° С длина цепи может достигнуть уже величины нескольких сотен.

С помощью подобного же цепного механизма протекает реакция между водородом и хлором. Для цепей, зарождающихся под действием лучистой

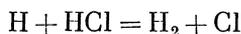
энергии при комнатной температуре,



распространение цепи происходит двумя ступенями:



Торможение цепи хлористым водородом



не имеет существенного значения. Отсюда, если принять во внимание весьма большие скорости обеих ступеней распространения цепи, следует, как впервые показал Боденштейн [7], что в результате поглощения одного светового кванта и образования двух атомов хлора могут образоваться до 10^5 — 10^6 молекул хлористого водорода. Торможение цепи может иметь место не только в результате взаимодействия с продуктами реакции, как в только что указанном случае, но также и с другими молекулярными частицами, находящимися в системе. В реакции водорода с хлором весьма активными ингибиторами являются содержащие азот частицы (альбумены). Эти вещества настолько сильно тормозят реакцию, что до тех пор, пока все такого рода частицы не соединятся с хлором, нельзя получить сколько-нибудь заметных количеств хлористого водорода. В такой цепной реакции наблюдается период индукции. Молекулы кислорода весьма активно захватывают атомы водорода, вследствие чего происходит торможение процесса образования хлористого водорода. Такие ингибиторы, как это было показано для бромистого водорода, входят в знаменатель кинетических уравнений. Так, первоначальное уравнение Боденштейна для фотореакции водорода с хлором в присутствии кислорода имеет вид

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k \frac{I[\text{Cl}_2]}{m+n[\text{O}_2]}. \quad (4.13)$$

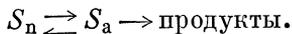
Эффективность ингибиторов зависит не только от их активности по отношению к частицам, обеспечивающим развитие цепной реакции, которые они нейтрализуют, но также от длины цепи, получающейся при их отсутствии. В связи с этим становится понятным, почему минимальные количества кислорода необыкновенно сильно тормозят цепную реакцию образования хлористого водорода, длина цепи которой в чистых газах достигает 10^5 — 10^6 . Хорошо известно также влияние, которое оказывают стенки сосуда на обрыв цепей в этой реакции. Смеси водорода с хлором, которые в больших сосудах взрываются, в капиллярных стеклянных трубках при той же интенсивности облучения вообще практически не реагируют. В этом случае, очевидно, на стеклянных стенках происходит эффективный обрыв цепей.

§ 5. Температура и скорость химической реакции. Зависимость скорости химических реакций от температуры, применимая как к гомогенным реакциям, так и к реакциям, идущим под влиянием облучения, или на поверхностях, была получена эмпирически Аррениусом в 1889 г. Константа скорости реакции k изменяется с температурой согласно уравнению, содержащему две эмпирические константы A и B :

$$k = Ae^{-B/T} = Ae^{-E/RT}. \quad (5.1)$$

График изменения $\ln k$ в зависимости от $1/T$ представляет собой прямую линию, по наклону которой может быть определена энергия активации $E=BR$; пересечение этой прямой с ординатой $\ln k$ дает значение A . Учитывая сходство этой температурной зависимости с зависимостью, полученной для

изменения равновесного состояния с температурой, Аррениус предположил, что в каждой реагирующей системе существует равновесие между нормальными S_n и активированными S_a частицами, причем концентрация последних невелика и они определяют скорость образования продуктов реакции



Траутц [9] в 1914 г., а позднее, более точно, Льюис [10] в 1918 г. определили для случая элементарного бимолекулярного процесса значение эмпирической константы Аррениуса A , выразив его через число столкновений Z_{12} между молекулами 1 и 2, находящимися в реагирующей системе. Из кинетической теории газов следует, что число столкновений выражается уравнением

$$Z_{12} = 2\sqrt{2\pi} n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \sqrt{\frac{kT}{\mu}}, \quad (5.2)$$

где n_1 и n_2 суть числа частиц каждого вида в 1 см^3 , σ_{12} — расстояние между ядрами в момент соударения, а μ — приведенная масса, равная

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Когда соударяющиеся частицы одинаковы, то число столкновений Z_{11} определяется по формуле

$$Z_{11} = 2n^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}}, \quad (5.3)$$

которая может быть получена из выражения для Z_{12} , если положить $n_1 = n_2$ и заметить, что число соударений надо уменьшить в два раза, поскольку при выводе этого выражения учитываются соударения частиц 1 с частицами 2 и частиц 2 с частицами 1, тогда как при одинаковых частицах эти соударения идентичны.

Льюис показал, что данные Боденштейна о скорости распада йодистого водорода могут быть вычислены с достаточной точностью по значениям Z_{11} , полученным из кинетической теории, и опытным значениям энергии активации $E_{\text{изм}}$, определенным по наклону прямой $\ln k = f(1/T)$ с помощью уравнения

$$k_2 = Z_{11} e^{-E_{\text{изм}}/RT}. \quad (5.4)$$

С этой точки зрения величина $e^{-E/RT}$ представляет собой отношение числа эффективных столкновений к полному числу столкновений и является поэтому мерой эффективности процесса столкновений. Для реакции разложения йодистого водорода $E_{\text{изм}} = 43,7 \text{ ккал}$ при температуре 730° К и величина этой эффективности имеет порядок $e^{-30} \simeq 10^{-12}$.

Анализ цепной реакции бромистого водорода, приведенный Кристиансенем, Полянью и Герцфельдом, показал, что экзотермические реакции (III) и (IV) (см. § 4) между атомами и молекулами идут в среднем с эффективностью столкновений порядка от 0,1 до 1, т. е. $k_2 \sim Z_{12}$. В эндотермических реакциях для соударения требуется энергия, равная по меньшей мере теплу, поглощаемому в реакции; следовательно, для реакции (II) § 4, $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$, при $\Delta H = 16,4 \text{ ккал}$ скорость реакции не может превысить величины

$$k_2 = Z_{12} e^{-16,4/RT}.$$

В действительности из опытов Иоста [11] следует, что наилучшее значение для этой константы скорости дает следующее выражение:

$$\ln k_2 = -\frac{17600}{4,57T} + 0,5 \ln T + 12,308.$$

Второе слагаемое в правой части учитывает влияние температуры на число

столкновений Z , которое выражается зависимостью $Z \sim T^{0,5}$. Из этого уравнения следует, что энергия активации для реакции (II) составляет 17,6 ккал; так как тепловой эффект этой эндотермической реакции равен 16,4 ккал, то энергия активации обратного процесса (реакция (IV) в § 4) $\text{H} + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}$ должна составлять $E_4 = 17,6 - 16,4 = 1,2$ ккал. Экспериментально можно показать, что для фотореакции при изменении температуры от комнатной до 200° С отношение k_3/k_4 не зависит от температуры. Отсюда, очевидно, следует, что энергии активации этих двух реакций должны быть очень близки между собой, т. е. $E_3 \cong 1,2$ ккал.

Если теперь сравнить экспериментально найденную величину скорости реакции (II) с произведением числа столкновений Z_{12} на коэффициент эффективности столкновений, вычисленный для значения энергии активации 17,6 ккал, то обнаружится расхождение между этими величинами приблизительно на множитель 0,1. Чтобы объяснить это расхождение, раньше предполагали, что может играть роль стерический фактор, т. е. один из способов сближения двух реагирующих друг с другом частиц может оказаться более благоприятным по сравнению с другими геометрическими схемами столкновения. Тогда уравнение для скорости реакции, выраженное через число столкновений, приняло бы вид

$$k = PZ_{12}e^{-E/RT}, \quad (5.5)$$

где через P обозначена величина стерического фактора. В реакции получения бромистого водорода значения P равны 0,1, 1 и 0,1 для реакций (II), (III) и (IV) соответственно. Если рассматривать столкновение лишь с геометрической точки зрения, то такие величины для P являются вполне вероятными. Когда, однако, было найдено, что для полного спектра «быстрых» и «медленных» реакций величины P лежат в диапазоне от 10^6 до 10^{-8} , то стала очевидной необходимость в другом истолковании значения коэффициента P в уравнении (5.5). В связи с этим необходимо более подробно рассмотреть все члены этого уравнения. Число столкновений Z является величиной условной, так как его вычисление базируется на лежащем в основе кинетической теории представлении о столкновении упругих шаров, диаметры которых могут быть определены, например, по вязкости. Энергия активации является величиной экспериментальной, причем для ее определения необходимо произвести измерения скорости реакции по меньшей мере при двух значениях температуры. Энергия активации характеризует минимальный уровень энергии, которым должны обладать сталкивающиеся частицы, чтобы произошла реакция; при этом относительное число столкновений с энергией, превышающей E , выражается для систем с двумя степенями свободы величиной $e^{-E/RT}$. Для сложных молекул, у которых необходимая энергия активации может распределяться на n степеней свободы, выражение для определения относительного числа столкновений с энергией, превышающей E , имеет вид (см. Хиншельвуд [11а, стр. 53])

$$\frac{e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT}\right)^{\frac{n}{2}-1}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!}. \quad (5.6)$$

Это выражение приводится к простейшей форме при числе степеней свободы $n=2$.

§ 6. Потенциальные энергии двух-, трех- и четырехатомных систем. Теоретический подход к понятию энергии активации стал возможным после развития идей, относящихся к потенциальной энергии систем, состоящих из двух или более атомов.!

Изменение потенциальной энергии системы, которая состоит из двух атомов, образующих двухатомную молекулу, в зависимости от расстояния между ядрами может быть представлено с помощью рис. 6. За нулевое значение потенциальной энергии на оси ординат можно принять величину потенциальной энергии, которой обладают два атома, находящиеся на бесконечно большом расстоянии друг от друга. По мере уменьшения этого расстояния начинают вступать в действие силы притяжения, в результате чего увеличивается кинетическая энергия сближения и соответствующим образом уменьшается потенциальная энергия. При малых расстояниях между атомами все большее значение приобретают силы отталкивания, которые в конце концов начинают преобладать. Вследствие этого потенциальная энергия проходит через минимум, после чего она начинает возрастать и достигает очень больших положительных величин.

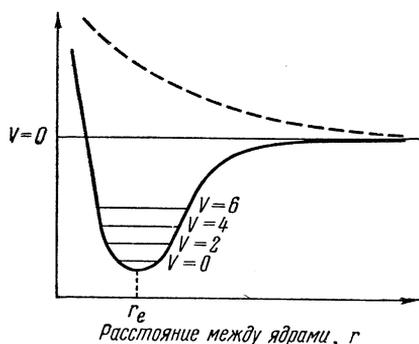


Рис. 6. Изменение потенциальной энергии двухатомной системы в зависимости от расстояния между ядрами; состояния притяжения и отталкивания.

соответственно $v=1, 2, 3, 4$ и т. д. С каждым колебательным уровнем связаны уровни вращательной энергии, характеризующиеся своим собственным квантовым числом J . Движение колеблющейся молекулы, находящейся на самом низком уровне колебательной энергии, описывается участком кривой потенциальной энергии, расположенным вблизи минимума. Это движение близко к гармоническому. Кинетическая энергия молекулы, находящейся в наинизшем колебательном состоянии, равна нулю в точках пересечения прямой $v=0$ с кривой потенциальной энергии. В точке минимума молекула обладает наибольшей кинетической энергией, вследствие чего время пребывания молекулы в состоянии, определяемом расстоянием r_e , минимально. На более высоких колебательных уровнях движение все больше и больше отклоняется от гармонического, пока, наконец, не приводит к полному разделению обоих атомов.

Такие кривые изменения потенциальной энергии могут быть построены по данным спектроскопических исследований, когда эти данные имеются. Однако Морс [12] предложил весьма удобное эмпирическое уравнение, описывающее кривые потенциальной энергии двухатомных молекул:

$$V = D_e [e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}]. \quad (6.1)$$

D_e есть значение V , соответствующее точке минимума на кривой потенциальной энергии и равно сумме теплоты диссоциации ΔH молекулы и нулевой энергии:

$$D_e = \Delta H + \frac{1}{2} h\nu_0 = \Delta H + \frac{1}{2} hc\omega_e, \quad (6.2)$$

где ν_0 и ω_e — частоты осциллятора, выраженные в сек^{-1} и см^{-1} соответственно. Постоянная a выражается через частоту ω и величину D_e в виде $a = 0,1227\omega \times \sqrt{\mu/D_e}$, где μ — приведенная масса молекулы ($= \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$). Если ω выраже-

но в волновых числах (см^{-1}), то D_e , которая обычно выражается в калориях или электронвольтах, должна быть также выражена с помощью соответствующих переводных коэффициентов в единицах обратной длины (352 волновых числа $= 1$ ккал; 8100 волновых чисел $= 1$ эв). При таких значениях ω и D_e постоянная a получается в ангстремах (10^{-8} см), в которых обычно и выражаются величины r_e . Исследование уравнения Морса сразу же показывает, что оно удовлетворяет двум граничным условиям, а именно: $V=0$ при больших r и $V=-D_e$ при $r=r_e$.

Два сближающихся друг с другом атома могут также находиться в состоянии постоянного взаимного отталкивания, показанном на рис. 6 пунктирной линией. В квантовой механике интерпретация этих двух зависимостей основывается на представлении энергии связи P системы из двух атомов в виде суммы или разности двух величин: энергии A классического кулоновского взаимодействия электрических зарядов системы и энергии квантовомеханического взаимного обмена (или просто энергии обмена) α :

$$P = A \pm \alpha. \quad (6.3)$$

На диаграмме потенциальной энергии состояние, которое приводит к устойчивой молекуле, дается выражением $P=A+\alpha$; состояние отталкивания возникает при $P=A-\alpha$. Очевидно, что обменные силы α по величине превосходят силы кулоновского взаимодействия A .

Три одновалентных атома X, Y, Z могут образовать только атомно-молекулярные системы вида X+YZ, Y+ZX, Z+XY. В такой системе при химической реакции происходит перенос валентной связи с одной пары атомов на другую:



Потенциальная энергия системы, состоящей из трех атомов, при любом линейном или треугольном их расположении была выражена Лондоном [12а] через три величины $A \pm \alpha$, $B \pm \beta$ и $C \pm \gamma$, представляющие собой энергии связи трех возможных пар атомов между собой. При треугольном расположении, показанном на рис. 7, энергия связи трехатомной системы может быть представлена с помощью выражения

$$P_{XYZ} = A + B + C + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \alpha\beta - \beta\gamma - \gamma\alpha}, \quad (6.4)$$

в котором первые три слагаемых в правой части являются аддитивными кулоновскими членами, тогда как величина под знаком квадратного корня представляет обменные члены. Эту величину можно получить графически, если α , β и γ представить отрезками, пропорциональными величине рассматриваемой энергии и расположенными последовательно под углами в 60° один к другому. Отрезок, соединяющий концы этой, составленной из трех отрезков, фигуры, по свойству равносторонних треугольников равен обменным членам в уравнении (6.4).

В четырехатомной системе WXYZ, в которой насчитывается шесть межатомных расстояний, соответствующее уравнение для определения энер-

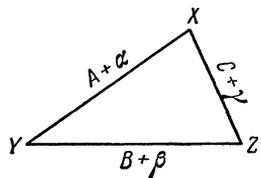


Рис. 7. Энергии связи при треугольном расположении трех атомов XYZ.

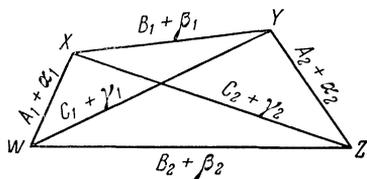


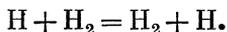
Рис. 8. Энергии связи при расположении четырех атомов в плоскости XYZW.

гии связи имеет вид

$$P_{WXYZ} = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + C_1 + C_2 + [(\alpha_1 + \alpha_2)^2 + (\beta_1 + \beta_2)^2 + (\gamma_1 + \gamma_2)^2 - (\alpha_1 + \alpha_2)(\beta_1 + \beta_2) - (\beta_1 + \beta_2)(\gamma_1 + \gamma_2) - (\gamma_1 + \gamma_2)(\alpha_1 + \alpha_2)]^{1/2}. \quad (6.5)$$

Значения величин A_1 , A_2 , α_1 , α_2 и т. д. указаны на рис. 8.

§ 7. Потенциальная энергия и энергия активации. Понятие об энергии активации непосредственно вытекает из представлений о потенциальной энергии двух-, трех- и четырехатомных систем. Это может быть проиллюстрировано на примере системы из трех атомов водорода, в которой может идти реакция



Эта реакция может быть экспериментально изучена на примере превращения ортоводорода в параводород, которое может происходить как в результате нагрева до $\sim 500^\circ \text{C}$, так и фотохимическим образом при комнатной температуре, когда атомарный водород образуется с помощью фотосенсибилизации парами ртути, возбуждаемыми резонансной линией $\lambda = 2536,7 \text{ \AA} = 112 \text{ ккал}$.

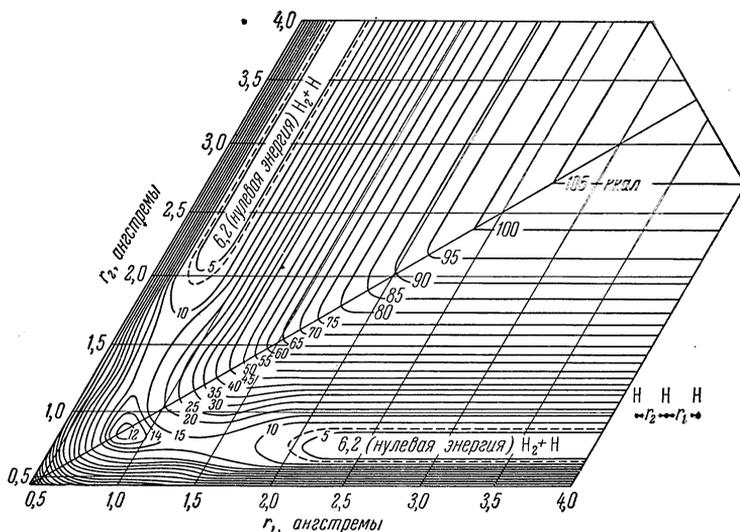


Рис. 9. Поверхность потенциальной энергии для случая линейного расположения трех атомов водорода.

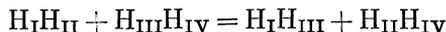
Эйринг и Поляны [14], используя формулу Лондона, показали, что для системы трех атомов наиболее низкий уровень потенциальной энергии получается в том случае, когда атом приближается к молекуле вдоль линии, совпадающей с ее осью. Потенциальные энергии систем с линейным расположением трех атомов водорода $\text{H}_I - \text{H}_{II} - \text{H}_{III}$ при различных расстояниях r_1 и r_2 между ними могут быть представлены с помощью диаграммы рис. 9, на которой нанесены эквипотенциальные кривые. По этой диаграмме можно проследить за процессом взаимодействия между атомом и молекулой от начального состояния (в правой нижней «долине» диаграммы), характеризуемого значением $r_2 = 0,75 \text{ \AA}$ для молекулы $\text{H}_{II} - \text{H}_{III}$ и большой величиной r_1 , до конечного состояния, расположенного подобным же образом, но в левом верхнем углу при $r_1 = 0,75 \text{ \AA}$ и большой величине r_2 . Тогда изменение энергии трехатомной системы, происходящее при сближении атома с молекулой, т. е. при уменьшении r_1 , можно представить посредством точки, перемещающейся

по диаграмме из начального состояния в конечное. Наиболее легким является путь по дну «долины» через седло, расположенное в точке $r_1=r_2=0,9 \text{ \AA}$ в левом углу диаграммы, и далее вдоль второй энергетической «долины» до конечного состояния. Этот переход от начального до конечного состояния можно представить также с помощью графика (рис. 10), на котором отложено изменение энергии в зависимости от степени развития реакции, характеризуемой «путем реакции». Небольшая величина углубления в седле указывает на незначительный уровень минимума потенциальной энергии в трехатомной системе. Максимумом потенциальной энергии обладает образующийся в процессе «активированный комплекс»



Разность потенциальных энергий начального состояния системы и активированного комплекса и представляет собой энергию активации прямой реакции. Исходя из этого, Эйринг и Поляnyi, а в более поздней работе Эйринг и его ученики вычислили для данной реакции с тремя атомами водорода величину энергии активации, которая оказалась равной 7 ккал. Это значение находится в хорошем согласии с найденной опытным путем величиной 7,25 ккал. Проблема создания теоретического метода расчета в принципе была, таким образом, разрешена, хотя этот метод и включает большое число эмпирических приближений.

Аналогичными методами можно показать, что в системе с четырьмя атомами водорода вычисленная теоретически для указанного бимолекулярного процесса столкновения



энергия активации превышает 90 ккал. Если исходить из такого высокого значения энергии активации процесса бимолекулярного столкновения, то становится ясным, почему взаимодействие между двумя молекулами водорода фактически осуществляется двумя ступенями



Вследствие того, что в системе устанавливается равновесная концентрация атомов водорода, энергия активации равна половине теплоты диссоциации, $\frac{103}{2} = 51,5 \text{ ккал}$. Что касается ступени (II), то вычисленное и найденное из опыта значение энергии активации равно 7,25 ккал. Суммирование этих энергий показывает, что в энергетическом отношении этот путь значительно легче, по крайней мере на 30 ккал, чем простое бимолекулярное столкновение.

Для реакций водорода с галоидами Эйринг [15] теоретически показал, что бимолекулярное столкновение водорода с молекулами йода осуществляется в энергетическом отношении легче, чем с атомами, тогда как для реакций с бромом, хлором и фтором в энергетическом отношении предпочтителен путь реакции через атомы галоидов. Этот результат подтверждается опытом. Эйринг смог также теоретически показать, что бимолекулярная реакция водорода с фтором протекает медленно, хотя это противоречило известным тогда опытным данным. Теперь известно, что на результаты ранних



Рис. 10. Изменение потенциальной энергии в зависимости от пути реакции.

экспериментальных исследований этой системы оказывала, по-видимому, влияние недостаточная чистота фтора.

§ 8. Статистическая теория активированного комплекса. Представим себе в обобщенном виде реакцию между веществами А и В, которая идет через активированный комплекс М' с образованием продуктов реакции:



Скорость образования продуктов должна, очевидно, определяться концентрацией активированного комплекса М' на вершине потенциального барьера, отделяющего исходные вещества от продуктов, а также частотой, с которой комплекс проходит через барьер:

$$\text{скорость реакции} = \frac{c^* \bar{u}}{\delta}, \quad (8.1)$$

где \bar{c}^* есть число комплексов в единице объема, находящихся на длине δ , которая характеризует активированное состояние на вершине барьера, а \bar{u} — средняя скорость перехода через барьер.

Эйринг [16] указал, что во всех отношениях, кроме одного, активированный комплекс можно рассматривать как обыкновенную молекулу со всеми ее обычными термодинамическими и статистическими свойствами. Одна из степеней свободы, которая у нормальной молекулы была бы колебательной, в активированном комплексе заменена поступательным движением в направлении пути реакции, ведущем к разложению комплекса и образованию продуктов реакции. Эйринг подчеркнул, что такие активированные комплексы статистически могут рассматриваться также как нормальные молекулы, но при условии замены одной из колебательных степеней свободы на поступательное движение вдоль пути реакции. Таким образом,

$$\bar{c}^* = c^* \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2} \delta}{h}. \quad (8.2)$$

В этом выражении второй множитель представляет собой функцию распределения¹⁾ для одной поступательной степени свободы. Здесь m^* есть масса активированного комплекса, а c^* — концентрация, получаемая из функций распределения для всех остальных степеней свободы комплекса. Так как средняя скорость \bar{u} перехода через барьер равна $(kT/2\pi m^*)^{1/2}$, то уравнение скорости реакции приводится к виду

$$\text{скорость реакции} = c^* \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2} \delta}{h} \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\delta} = c^* \frac{kT}{h}. \quad (8.3)$$

Это уравнение показывает, что эффективная скорость перехода через энергетический барьер представляет собой универсальную частоту kT/h , умноженную на концентрацию c^* , определение которой было дано ранее. Сравнивая это выражение с выражением, в которое входят константа скорости реакции k' и концентрации исходных веществ c_A и c_B :

$$\text{скорость реакции} = k' c_A c_B,$$

мы видим, что

$$k' = \frac{kT}{h} \frac{c^*}{c_A c_B} = \frac{kT}{h} K^*, \quad (8.4)$$

где K^* есть константа равновесия процесса



¹⁾ В нашей литературе эту величину принято называть статистической суммой, так как термин «функция распределения» в физической кинетике употребляется в совсем другом смысле. (Прим. перев.)

При этом необходимо учитывать указанный выше смысл величины c^* и иметь это в виду при определении K^* . Поскольку термодинамически константа равновесия определяется из выражения $\Delta F^* = -RT \ln K^*$, то можно написать

$$k' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT}, \quad (8.5)$$

или, используя известное соотношение

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S, \\ k' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S^*/R}, \quad (8.6)$$

где термодинамические величины ΔF^* , ΔH^* и ΔS^* представляют собой свободные энергии, теплосодержания или энтальпии и изменения энтропии, которые входят в величину K^* , определенную выше. Эти величины мы можем назвать изменениями свободной энергии, теплосодержания или энтальпии и энтропии, сопровождающими процесс активации этой реакции.

Поскольку принятый здесь равновесный процесс $A+B \rightleftharpoons M'$ может быть также рассмотрен методами статистической механики, то константу скорости реакции k' можно также выразить через соответствующие функции распределения¹⁾

$$k' = \frac{kT}{h} K^* = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}, \quad (8.7)$$

где E_0 есть разность между нулевой энергией комплекса и суммой нулевых энергий для реагирующих веществ. Зависимость скорости реакции от нулевых энергий реагирующих веществ объясняет существование различных процессов разделения изотопов вследствие разности в скоростях реакций между «легкими» и «тяжелыми» изотопами. Хиршфельдер, Эйринг и Топли [17] вычислили скорости реакции изотопов атомов водорода с изотопными молекулами водорода при температуре 1000°K и сравнили полученные результаты с экспериментальными данными А. Фаркаша и Л. Фаркаша [18]. А. Х. Тэйлор и Крист [3] изучали разложение и синтез йодистого водорода и йодистого дейтерия и нашли, что при 700°K константа скорости для йодистого водорода в 1,6 раза больше, чем для йодистого дейтерия. Отношение скоростей синтеза достигало величины 1,93. Вычисления, проведенные Уилером, Топли и Эйрингом, дали для этих двух отношений более высокие значения, а именно 1,92 и 2,34 соответственно.

Приведенные здесь различные уравнения для определения константы скорости реакции k' в принципе можно вывести, исходя только из термодинамических и статистических свойств участвующих в реакциях молекул. Эти уравнения лежат в основе той теории, которую Эйринг назвал теорией абсолютных скоростей в химической кинетике.

§ 9. Теория абсолютных скоростей и теория столкновений. Их сравнение. Обе эти теории, если они справедливы, должны были бы давать для любого процесса одинаковые значения констант скорости. Интересно отметить, однако, что обе они приводят к одинаковым выражениям только в одном случае, а именно при соединении двух атомов А и В. В этом случае активированный комплекс АВ напоминает двухатомную молекулу Q^* , с той лишь разницей, что колебательная степень свободы заменена поступательной. В функцию распределения²⁾ входят поэтому величины, характеризующие

¹⁾ Статистические суммы. (Прим. перев.)

²⁾ Статистическую сумму. (Прим. перев.)

поступательные степени свободы и одну вращательную степень свободы:

$$Q^* = \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \quad (9.1)$$

Момент инерции I комплекса по определению дается выражением

$$I = \sigma_{AB}^2 \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}.$$

Функции распределения¹⁾ для атомов А и В содержат величины, характеризующие только поступательные степени свободы вида $Q_A = (2\pi m_A kT)^{3/2} / h^3$. Подстановка этих величин в уравнение (8.7) дает для k' выражение

$$k' = \sigma_{AB}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (9.2)$$

которое можно представить в виде $Z_{AB} e^{-E_0/RT}$. Теория абсолютных скоростей дает более четкое определение величины σ_{AB} . Эта величина строго определяется как межъядерное расстояние в комплексе, находящемся на вершине потенциального барьера. Вообще говоря, это расстояние несколько меньше того, которое используется в теории столкновений и которое выводится из кинетической теории газов, главным образом из данных по вязкости.

Применительно к молекулам выражение для $Q^*/Q_A Q_B$ становится значительно более сложным, чем для атомов, и число столкновений уже не получается. Это равносильно тому, что немодифицированная теория столкновений применима только к реакциям между твердыми сферическими атомами, обладающими только поступательными степенями свободы. Для более сложных систем, обладающих вращательными и большим числом колебательных степеней свободы, простейшая теория столкновений является лишь грубым приближением, которое пытаются улучшить, вводя коэффициент вероятности, или стерического фактора P . Сравнение теории абсолютных скоростей, которая выражается уравнением (8.6), с уравнением, полученным из теории столкновений $k' = PZe^{-E/RT}$, показывает, что существование «быстрых» или «медленных» скоростей должно зависеть от величины $e^{\Delta S^*/R}$. При отрицательной величине ΔS^* процесс будет протекать медленно, при положительной — быстро. Так, при полимеризации этилена, когда активированный комплекс очень близок к молекуле бутена, можно ожидать, что изменение энтропии активации будет отрицательным. Действительно, данные показывают, что изменение энтропии составляет в этом случае $-30,1$ ккал/град, а скорость реакции в 1000 раз меньше, чем следовало бы ожидать, исходя из числа столкновений и экспериментальной величины энергии активации. Разложение циклопарафина с образованием бирадикала должно сопровождаться увеличением энтропии, поэтому следует ожидать, что эта реакция будет протекать быстро. Замыкание цепи полиметилена с образованием циклопарафина должно сопровождаться уменьшением энтропии, поэтому следует ожидать, что этот процесс будет идти медленно. Эти выводы подтверждаются на опыте. Сопер [19] указывает на то, что для ряда реакций значение фактора P изменяется параллельно суммарному изменению энтропии. Так, для реакции между диметиланилином и йодистым метилом $P=0,5 \cdot 10^7$, тогда как $e^{\Delta S^*/R}=0,9 \cdot 10^{-8}$. При изомеризации раствора цианокислого аммония $P=1$, а $e^{\Delta S^*/R}=0,1$.

В наиболее сложных процессах, когда активированный комплекс образуется в результате столкновения двух многоатомных молекул А и В, мы будем иметь следующие числа функций распределения²⁾ q : для А 3 поступатель-

¹⁾ Статистические суммы. (Прим. перев.)

²⁾ Статистические суммы. (Прим. перев.)

ных, 3 вращательных и 3 n_A — 6 колебательных функций распределения, для В — то же число поступательных и вращательных функций распределения и 3 n_B — 6 колебательных функций. Для активированного комплекса будут иметь место 3 поступательных, 3 вращательных и 3 ($n_A + n_B$) — 7 колебательных функций распределения, так как одна из колебательных степеней свободы превращается теперь в поступательную степень свободы вдоль пути реакции. Если мы допустим приближительное равенство некоторых из поступательных, вращательных и колебательных функций распределения (соответственно) и выделим из частного величину Z , полученную ранее для двухатомной реакции, т. е. q_V^2/q_T^2 , то для определения фактора P остается частное от деления произведения пяти колебательных членов на произведение пяти вращательных членов

$$P = \frac{q_V^5}{q_T^5}.$$

Так как значения q_V при комнатной температуре по величине мало отличаются от единицы, а величины q_T могут быть порядка от 10 до 100, то значения фактора P могут иметь порядок от 10^{-5} до 10^{-10} . Чем сложнее сталкивающиеся молекулы, тем больше величины q_T и, соответственно, меньше фактор P . Эти соображения объясняют, почему теория столкновений вполне применима для реакций между атомами и двухатомными молекулами и неприменима для более сложных систем, в которых не оправдываются допущения, принятые в простейшей теории столкновений.

Наконец, уравнение теории абсолютных скоростей в форме, представленной уравнением (8.5)

$$k' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT},$$

показывает, что поскольку величина kT/h , являясь фактором частоты, остается постоянной, то скорость любой реакции определяется величиной свободной энергии процесса активации при данной температуре, независимо от

инством такого метода изучения процессов, протекающих с определенной скоростью, является то, что он применим не только к химическим реакциям, но в равной степени может быть использован и для исследования различных физических процессов, таких, например, как движение вязких жидкостей, диффузия, электропроводность, перенапряжение при электродных процессах, криз металлов, движение ледников, горообразование и влияние давления и температуры на биологические процессы, особенно на процессы, протекающие в присутствии энзимов и сопровождающиеся холодным свечением.

В ряде реакций, включающих последовательность промежуточных состояний между исходными веществами и продуктами, суммарная скорость процесса определяется свободной энергией активации комплекса, обладающего наибольшей величиной потенциальной энергии. Этот факт приводит к выводу, что по скорости суммарной реакции можно лишь в весьма отдаленной степени судить о всей последовательности ее ступеней. Их может быть и много и мало, однако это не окажет влияния на кинетику процесса, если состояние одного из активированных комплексов находится на кривой, представляющей собой зависимость изменения потенциальной энергии от пути реакции, значительно выше других комплексов (рис. 11).

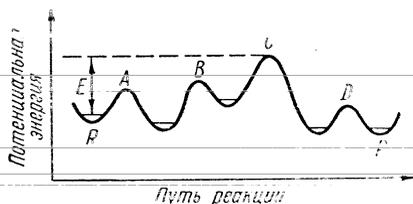


Рис. 11. Кривая потенциальной энергии для системы последовательных реакций, в результате которых исходные вещества R превращаются в продукты реакции P .

Согласно теории абсолютных скоростей роль катализатора сводится к установлению такого пути протекания одно- или многоступенчатой реакции, при котором потенциальная энергия комплекса, определяющая скорость этой новой последовательности реакций, будет меньше потенциальной энергии активированного комплекса в реакции, протекающей без катализатора.

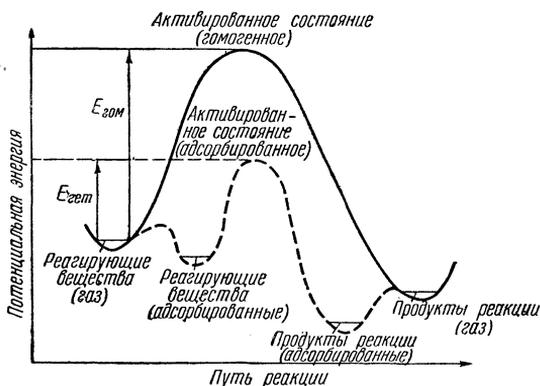
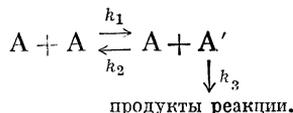


Рис. 12. Изменение потенциальной энергии для гомогенной реакции и для той же реакции, но протекающей каталитически через адсорбированные частицы.

По скорости каталитической реакции ничего нельзя сказать о деталях ее механизма. Представление о них можно получить только с помощью измерений скорости протекания предполагаемых ступеней реакции или посредством логического анализа, как было показано в § 4 на примере реакции водорода с бромом. Каталитическое влияние поверхности на протекание реакции иллюстрируется графиком потенциальной энергии, изображенным на рис. 12.

§ 10. Теория процессов первого порядка. Вначале теория процессов первого порядка основывалась на предположении о

взаимодействии между исходным веществом и попадающим в систему излучением, главным образом инфракрасным. Это ошибочное представление было исправлено Линдеманом [20], указавшим на то, что уравнение реакции первого порядка может быть получено из рассмотрения процесса бимолекулярного столкновения с образованием активированного комплекса, который, прежде чем распасться на продукты реакции, существует в течение определенного интервала времени. В течение этого интервала времени комплекс может участвовать в дезактивирующих столкновениях. Схематически этот процесс можно изобразить следующим образом:



В стационарном состоянии скорости образования и исчезновения активированного комплекса A' определяются из выражения

$$\frac{d[A']}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A'][A] - k_3[A'] = 0,$$

откуда

$$[A'] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}.$$

Скорость образования продуктов реакции определяется величиной $k_3[A']$, откуда следует, что

$$\frac{d[\text{продукты}]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}.$$

Для протекания реакции по первому порядку необходимо, очевидно, соблюдение условия $k_2[A] \gg k_3$. В этом случае

$$\frac{d[\text{продукты}]}{dt} \cong \frac{k_1 k_3}{k_2} [A].$$

Наоборот, если $k_3 \gg k_2[A]$, то будет протекать прямая бимолекулярная реакция, так что

$$\frac{d[\text{продукты}]}{dt} \cong k_1[A]^2.$$

Поскольку это последнее условие имеет место при больших значениях k_3 , или при малых концентрациях $[A]$, то можно ожидать, что реакции со сложными молекулами, для которых велик интервал времени, необходимый для сосредоточения энергии активации на связи, подлежащей разрыву, должны протекать по уравнению первого порядка и что при низкой концентрации $[A]$ может произойти переход от реакции первого порядка к реакции второго порядка.

Разложение пятиоксида азота, изученное впервые Даниэльсом и Джонстоном [21], является примером реакции первого порядка, который остается неизменным вплоть до давлений 0,02 мм; это же наблюдается и в жидких системах, когда реагирующее вещество находится в растворе. В некоторых других реакциях разложения первого порядка переход к реакции второго порядка происходит при давлениях, близких к 100 мм или выше. Реагирующее вещество может быть заменено посторонним газом, молекулы которого, сталкиваясь с молекулами А, будут поддерживать тем самым уровень концентрации активированных комплексов. Эффективность этих столкновений определяется природой подмешиваемого газа. Эта эффективность зависит, очевидно, от доли энергии, передаваемой при столкновении. Теория этих процессов является одной из тех областей химической кинетики, которые находятся еще в самой начальной стадии развития. В связи с этим представления о факторах, влияющих на протекание этих процессов, являются пока весьма примитивными.

Теория абсолютных скоростей дает простую формулу для определения скорости реакций первого порядка. Полагая, что между исходным веществом и активированным комплексом существует равновесие, можно записать уравнение скорости реакции в виде

$$k' = \frac{kT}{h} \frac{Q'}{Q} e^{-E_0/RT}.$$

Если отношение Q'/Q практически близко к единице, или если $\Delta S^* = 0$, что равнозначно, то

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-E_0/RT}.$$

Величина kT/h имеет порядок 10^{13} сек^{-1} . Поляньи и Вигнер [22] показали, что в большинстве реакций первого порядка фактор частоты по величине отличается от этого значения не более чем на один порядок. Большие отклонения могут быть объяснены тем, что процессы разложения протекают «неадиабатически», т. е. требуют перехода с одной потенциальной поверхности на другую. Действию именно этого фактора приписывается медленное разложение N_2O , скорость которого примерно в 10^3 раз ниже указанной.

§ 11. Теория реакций третьего порядка. Из рассмотрения кривой потенциальной энергии для двухатомной системы следует, что столкновение двух атомов, обладающих избыточной кинетической энергией, не может привести к образованию устойчивой двухатомной молекулы. Система будет перемещаться по кривой потенциальной энергии вверх в сторону участка, на котором происходит отталкивание, до тех пор, пока ее энергия не превысит $V=0$, после чего она распадется, т. е. атомы разойдутся на бесконечно большое расстояние; при этом они будут иметь ту же кинетическую энергию.

какой они обладали при сближении друг с другом. Для образования устойчивой молекулы необходимо, чтобы избыточная энергия рекомбинации и кинетическая энергия сближения были отведены из системы с помощью третьей частицы. Процесс между тремя частицами, атомами А и В и третьей частицей М, можно представить, таким образом, в виде



Это — реакция третьего порядка, так как активированный комплекс состоит из трех исходных веществ. Если $A = B$, то мы имеем дело с рекомбинацией атомов, приводящей к образованию молекул с одинаковыми атомами. Этот процесс был изучен экспериментально Рабиновичем и Вудом [23] на примере рекомбинации атомов йода и брома. Приведенная ниже таблица показывает, что эффективность действия третьей частицы может быть различной.

Таблица 5

Величины k_3 при рекомбинации атомов
 $-\frac{dX}{dt} = k_3 [X]^2 [M]; k_3 (\text{см}^3/\text{моль})^2 \text{сек}^{-1} \times 10^{12}.$

M=	He	A	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆
X=Br	0,76	1,3	2,2	2,5	3,2	3,6	5,4	—
X=J	1,8	3,8	4,0	6,6	10,5	12	18	100

Теория не может удовлетворительно объяснить причины различной эффективности частиц М во всех этих реакциях с тремя частицами. Концепция о тройном столкновении является недостаточно определенной. Обычно принято считать, что отношение числа двойных столкновений Z_{11} к числу тройных столкновений Z_{112} равно отношению среднего пути свободного пробега к диаметру молекулы. Иначе говоря, тройное столкновение может произойти в пределах того интервала времени, в течение которого две сталкивающиеся между собой частицы находятся на расстоянии, не превышающем диаметра молекулы. Поскольку диаметры имеют порядок 10^{-8} см, а средняя длина свободного пробега при давлении 1 атм имеет порядок 10^{-5} см, то отношение двойных столкновений к тройным должно равняться приблизительно 1000.

Реакции окиси азота с кислородом, хлором, бромом, водородом и дейтерием являются молекулярными процессами, подчиняющимися кинетическому уравнению третьего порядка. Эти реакции, в согласии с результатами наблюдений за тройными столкновениями, протекают относительно медленно. Следует, однако, заметить, что все они могут быть представлены также в виде двух последовательно протекающих бимолекулярных процессов, например:

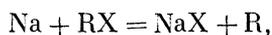


Если в первой реакции установилось равновесие, то $[(NO)_2] = K [NO]^2$. Тогда из второй реакции следует, что

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2 [(NO)_2] [O_2] = k_2 K [NO]^2 [O_2].$$

При такой интерпретации становится понятным, почему скорость этой реакции третьего порядка уменьшается при увеличении температуры. Боденштейн [24] объясняет это тем, что теплота образования (NO_2) равна $\frac{1}{2}$ ккал, тогда как энергия активации бимолекулярного процесса (II) равна 2 ккал. Та же реакция (I) при том же значении K может быть использована для объяснения причины, почему скорости реакций окиси азота с хлором и бромом, в отличие от реакции с кислородом, с увеличением температуры возрастают. Для этого достаточно, чтобы энергии активации реакции (II), но с хлором и бромом, были хотя бы несколько больше 4 ккал. Водород реагирует только при повышенных температурах. Для этой реакции энергия активации составляет 47 ккал. Скорость реакции с дейтерием составляет 0,7 от скорости реакции с водородом.

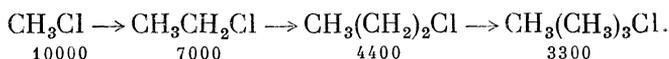
§ 12. Реакции молекул с атомами или радикалами. Как теория, так и эксперимент показывают, что реакции атом — молекула и радикал — молекула требуют значительно меньших энергий активации, чем реакции между двумя различными молекулами. Изучая элементарные процессы, которые в общем виде могут быть представлены уравнением



Полянский [26] систематически исследовал влияние, которое оказывает на эти процессы природа самой молекулы. Полянский показал, что эффективность столкновений в реакции атомов натрия с CH_3X монотонно убывает, если X последовательно заменять на J, Br, Cl, F. В то время как в реакции с CH_3J эффективным является каждое столкновение, CH_3F требует энергии активации 25 ккал. Полянский систематизировал результаты своих исследований о влиянии природы радикала R в виде следующей сводки (цифры указывают на число столкновений, необходимых для протекания одного акта реакции).

Увеличение скорости реакции вызывается:

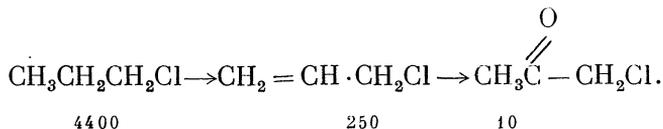
1. Удлинением углеродной цепочки



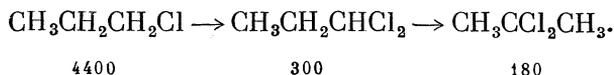
2. Переходом связи углерод — галоген от первичного к вторичному и третичному атомам углерода



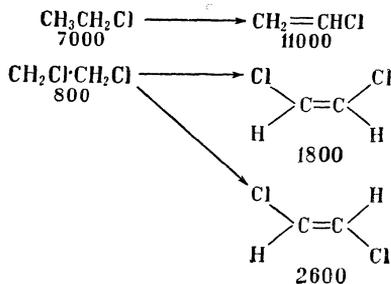
3. Наличием двойной связи у соседнего атома углерода



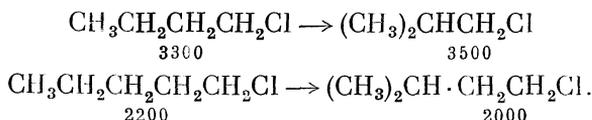
4. Переходом от моногалогидных к полигалогидным соединениям



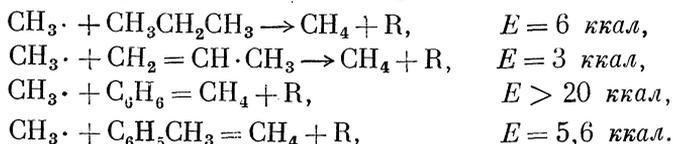
Если атом галоида находится при одном из атомов углерода, образующих двойную связь, то скорость реакции уменьшается



Разветвление углеводородной цепи не оказывает влияния на скорость реакции



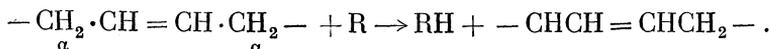
Как подчеркнул Поляни, «эти закономерности являются чрезвычайно простыми и ясными». Столь же понятными являются закономерности, управляющие реакциями между радикалами и углеводородами. Так, например, данные Смита и Тэйлора [27] показывают, что энергия активации для реакции метильных радикалов с водородом в предельных углеводородах уменьшается в следующем порядке: E первичного CH $>$ E вторичного CH $>$ E третичного CH . Энергия активации заметно увеличивается, если атом галоида находится у атома углерода с двойной связью. Наличие двойной связи у соседнего атома углерода уменьшает энергию активации. Так, например,



Последние более точные измерения [28] дали несколько иные абсолютные значения этих величин, однако общие соотношения между ними остались без изменения. Полученные данные или указывают на изменение энергии связи, или же могут быть объяснены на основе теории резонанса. В случае толуола следует принять: или что энергия резонанса бензильного радикала равна 24,5 ккал (Шварц [29]), или что энергия отрыва атома водорода от группы CH_3 в толуоле равна 78 ккал по сравнению с величиной, превосходящей 90 ккал, для группы CH_3 в предельных углеводородах.

Результаты, полученные для этих простых систем, могут быть распространены и на более сложные системы:

1. Атомы водорода в α -метиленовых группах ненасыщенных соединений обладают высокой реакционной способностью



2. Мономеры с α -метиленовыми атомами водорода с трудом полимеризуются по радикальному механизму. Алилацетат, 1-октен, пропилен, изобутилен и изопропилацетат полимеризуются с трудом, причем образуются соединения с низким молекулярным весом.

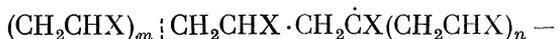
3. Реакционная способность свободных радикалов зависит от резонансной стабилизации. Стабилизированные радикалы обладают меньшей активностью, чем радикалы, не стабилизированные резонансом.

4. Такого рода стабилизация играет важную роль в механизме передачи цепи и в значительной степени определяет влияние растворителя при реакциях в растворах.

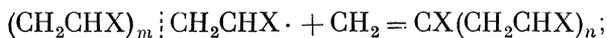
5. Эти данные имеют отношение и к механизму пиролиза. Так, при пиролизе толуола, при котором могут образовываться (I) $C_6H_5 \cdot + CH_3 \cdot$, (II) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot + H \cdot$ или (III) $C_6H_5CH_2 \cdot + H \cdot$, важной является только третья реакция. Продуктами пиролиза являются водород и дибензил.

6. Эти же правила, как было указано Ф. О. Райсом и К. К. Райсом [30], в равной степени применимы и к реакции диспропорционирования радикалов при пиролизе.

Виниловый радикал



расщепляется в месте, указанном вертикальной пунктирной чертой, причем образуется радикал



этот радикал в свою очередь распадается в месте, указанном вертикальной пунктирной чертой, и дает новый радикал



который опять распадается, образуя другую молекулу мономера. При этом процесс деполимеризации представляет собой точное обращение цепной реакции присоединения мономера к радикалу в процессе полимеризации. Благодаря низкой энергии активации реакций между молекулами и радикалами оба эти процесса — полимеризации и деполимеризации — являются цепными. Эта точка зрения на процессы полимеризации — деполимеризации была высказана Тэйлором и Тобольским [31] и экспериментально подтверждена Грассье и Мельвилем [32]. Аналогичные закономерности справедливы и для взаимодействия молекул с поверхностями. Как отметил Поляньи [33], благодаря наличию на поверхностях свободных связей они оказывают такое же действие, как и свободные атомы и радикалы.

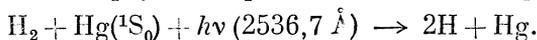
Таким образом, дегидроциклизация *n*-октана приводит скорее к образованию *o*-ксилена путем удаления вторичных водородов от 2,7 атома углерода с замыканием кольца, чем к образованию этилбензола в результате отщепления водорода от одной вторичной и одной первичной СН-связи в соединении. Подобным же образом на данном катализаторе дегидратация, или дегидрирование, вторичного спирта протекает легче, чем первичного спирта.

В то время как многие реакции типа атом — молекула характеризуются малыми по сравнению с реакциями типа молекула — молекула энергиями активации, вследствие чего они протекают при низких температурах, имеются и такие реакции атом — или радикал — молекула, которые обладают значительными энергиями активации. Ранее уже указывалось на реакцию $Na + CH_3F$, для которой $E = 25$ ккал. Для горения большое значение имеет низкая реакционная способность атомов кислорода. Как показали Кистяковский, а также Хартек и Коппи [34, 34а], атом кислорода медленно реагирует как с водородом, так и с окисью углерода, причем энергии активации соответственно равны 7 ± 2 и больше 8 ккал.

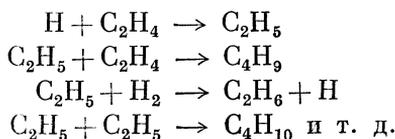
§ 13. Механизмы цепных реакций. Протекание многих химических процессов обусловлено механизмами, включающими в себя как взаимодействия с радикалами или атомами, так и последовательность реакций, образующих цепь. К этим процессам относятся процессы термического и фото-

химического разложения, процессы полимеризации и деполимеризации под воздействием тепла и света, а также различные реакции окисления и соединения с галогенами, в результате которых могут возникать пламена или взрывы.

Такие цепи может инициировать атомарный водород, образующийся при фотосенсибилизации ртутью с резонансной линией ртути, $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$:

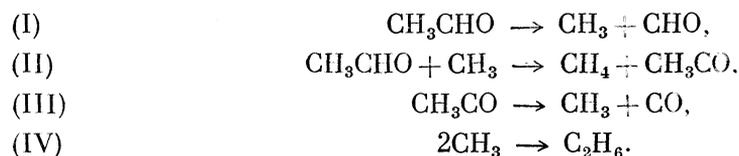


В присутствии этилена может происходить его полимеризация, или образование более тяжелых насыщенных углеводородов [35], например



При пиролизе или фотопиролизе металлалкилы образуют свободные радикалы, которые могут инициировать аналогичные последовательности реакций [36, 37].

Пиролиз сложных органических молекул может также происходить вследствие образования свободных радикалов и цепей. Так, пиролиз ацетальдегида может протекать в виде такой последовательности реакций:



Очевидно, что в реакции (I) происходит зарождение цепи, реакции (II) и (III) являются ее ступенями, а (IV) представляет собой реакцию обрыва цепи. Райс и Герцфельд [38] показали, что цепные реакции такого типа в зависимости от характера цепи и процессов ее обрыва могут быть процессами порядков первого, второго или 3/2. Если бы реакции (II) и (III) в приведенном примере протекали с большими скоростями и давали при этом длинные цепи, то роль первичного распада (I) могла бы быть незначительной. Так как радикалы CH_3 , удаляемые в реакции (II), воспроизводятся в реакции (III), то кинетика предложенного механизма пиролиза вытекает из условия постоянства концентрации радикалов CH_3

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4 [\text{CH}_3]^2$$

или

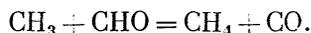
$$[\text{CH}_3] = \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{1}{2}}.$$

Тогда скорость образования метана будет равна

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3] [\text{CH}_3\text{CHO}] = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}.$$

Экспериментальные данные не позволяют с достаточной ясностью установить, имеет ли эта реакция порядок 3/2 или является реакцией первого порядка, которая при низких давлениях переходит в реакцию второго порядка. Длина ее цепи может быть оценена двумя способами. Лирмейкер [39] нашел, что при фоторазложении ацетальдегида длина цепи достигает 200 мо-

лекул на один квант света, поглощенный при 300° С. Аллен и Сикмэн [40] вызывали индуцированное разложение ацетальдегида при температурах более низких, чем температура его термического разложения, посредством разложения азометана в присутствии ацетальдегида при 300° С. Отношение числа распавшихся молекул альдегида к числу распавшихся молекул азометана увеличивается с ростом отношения $P_{\text{альд}}/P_{\text{азомет}}^2$. Таким способом были получены значения длин цепей от 22 до 500. Очевидно, что при таких значениях длин цепей основными продуктами разложения будут CH_4 и CO с небольшой примесью C_2H_6 . Другим возможным процессом обрыва цепи мог бы быть процесс



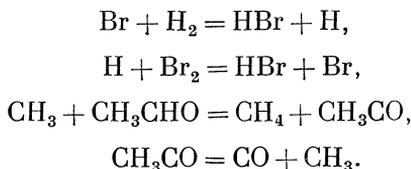
Проведенные в последнее время спектроскопические исследования фоторазложения ацетальдегида указывают [41] на присутствие в углеводородах, образованных при 125° С, некоторого количества этана.

Подтверждением радикально-цепного механизма некоторых из этих реакций могут служить результаты исследования влияния, которое оказывают на них ингибиторы. Для этой цели полезным агентом является окись азота. Присутствие NO в концентрации, соответствующей парциальному давлению 2 мм рт. ст., уменьшает скорость разложения диэтилового эфира до величины, составляющей менее 30% от нормальной скорости. Доля цепной реакции, измеренная с помощью окиси азота, уменьшается по мере увеличения числа атомов углерода в эфире. Влияние, которое оказывает окись азота на торможение реакций термического разложения предельных углеводородов, изучалось Эчолсом и Пизом [42], Стейси и Фолкинсом [43] и позднее Стаббсом и Хиншельвудом [44]. Небольшие количества окиси азота вызывают заметное уменьшение начальной скорости разложения [42, 44]. По мере увеличения количества окиси азота начальная скорость уменьшается до некоторой постоянной предельной величины, не зависящей от концентрации окиси азота в широком диапазоне ее изменения. Стейси и Фолкинсы предполагали, что предельная низкая скорость определяется первичной реакцией, с которой обычно начинается цепной процесс. Эчолс и Пиз предположили, что устанавливается стационарное состояние, при котором распад комплексов, образующихся вследствие взаимодействия окиси азота с радикалами, дает ровно такое же число радикалов, какое уничтожается ингибитором. Стаббс и Хиншельвуд приписывают существование предельной скорости одновременному протеканию внутримолекулярной реакции, не имеющей цепного характера, в результате которой вследствие перемещения атома водорода образуется более легкий предельный углеводород и олефин. Основываясь на результатах проведенных ими экспериментов, они отвергают все предложенные ранее объяснения.

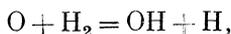
Эффективными являются и другие ингибиторы. Пропилен задерживает разложение предельных углеводородов несколько хуже окиси азота. Для пентана при давлении 100 мм и температуре 530° С концентрация окиси азота, соответствующая давлению 1 мм рт. ст., эквивалентна по своему воздействию в качестве ингибитора концентрации пропилена, соответствующей давлению 12,5 мм рт. ст. Несмотря на такое соотношение, оба эти ингибитора в случае пентана дают, однако, одну и ту же предельную величину скорости, равную приблизительно 14% от начальной скорости при отсутствии ингибитора. Сложность этого явления обусловлена тем, что в количественном отношении оно зависит от состояния стеклянных поверхностей сосуда, например от того, промыты они или нет хлористым калием. В ряде предельных углеводородов от пропана до *n*-декана кажущаяся длина цепи при 530° С и 100 мм давления изменяется от 10 до 3. Эти данные служат, в соответствии с принятым Стабб-

сом и Хиншельвудом механизмом, для определения количественного соотношения между цепной реакцией и внутримолекулярным процессом. Решающее влияние, согласно Эчолсу и Пизу, оказывают материал и состояние поверхности стенок, а потому эти факторы должны учитываться в любой претендующей на полноту теории этого несомненно сложного явления.

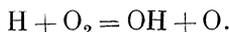
§ 14. Разветвляющиеся цепи и взрывы. В предыдущих параграфах во всех приведенных примерах цепных реакций исчезновение одной из активных частиц всегда сопровождалось образованием другой активной частицы:



Цепные реакции такого типа можно назвать «простыми цепями». Очевидно, однако, что в некоторых ступенях реакции исчезновение одного атома или радикала может привести к образованию двух или более активных частиц. Простейшим примером этого является реакция атомов кислорода с молекулами водорода

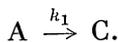


в которой кислород дает две активные частицы: гидроксил и атом водорода, каждый из которых может продолжать развитие цепного процесса. В реакции H с O_2 в тех случаях, когда она происходит, также образуются две активные частицы:

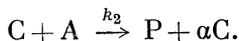


Этот процесс размножения активных частиц известен под названием разветвления цепей. В рассмотренном только что частном случае, когда размножение характеризуется коэффициентом 2, очевидно, что первичный атом кислорода может дать две активные частицы, каждая из которых может создать еще две, и т. д. При таком размножении от одной активной частицы через десять поколений возникнет 1024 активных частицы; через 20 поколений их число превысит 10^6 , а через 30 поколений число активных частиц может превысить 10^9 .

Влияние, которое оказывает разветвление цепи на кинетику, может быть показано и в общем виде. Положим, что исходное вещество создает активную частицу С, способную поддерживать цепную реакцию



Положим, далее, что в ступени цепной реакции, дающей разветвление цепи, из одной активной частицы образуются αC активных частиц вместе с продуктом реакции Р



Активные частицы тем или иным способом уничтожаются со скоростью k_3



В стационарном состоянии

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = 0 = k_1[\text{A}]^n - k_2[\text{C}][\text{A}] + \alpha k_2[\text{C}][\text{A}] - k_3[\text{C}].$$

Следовательно, в стационарном состоянии концентрация активных частиц выражается так:

$$[C] = \frac{k_1 [A]^n}{k_2 [A] (1-\alpha) + k_3}. \quad (14.1)$$

Процесс обрыва цепи, характеризующийся константой k_3 , может происходить в газовой фазе (k_g) или на стенках сосуда (k_w). Поэтому можно записать, что

$$[C] = \frac{k_1 [A]^n}{k_2 [A] (1-\alpha) + k_g + k_w}. \quad (14.2)$$

В простых, или неразветвляющихся, реакциях, в которых значение α никогда не превышает единицы, концентрация $[C]$ всегда будет величиной конечной, зависящей от скоростей образования и уничтожения активных частиц. В тех случаях, однако, когда α по величине превысит единицу, первый член знаменателя, будучи отрицательным, может стать по величине равным сумме $k_g + k_w$; в этот момент знаменатель обратится в нуль, а концентрация активных частиц резко возрастет до бесконечности. Скорость реакции, которая при конечном значении $[C]$ поддается измерению, в этом случае быстро возрастает до бесконечности. В результате получается так называемый цепной взрыв.

Цепные взрывы необходимо отличать от взрывов тепловых, возникновение которых объясняется тем, что вследствие экзотермичности реакции и трудностей, связанных с отводом выделившегося тепла, температура системы возрастает настолько быстро, что может привести к чрезвычайно резкому увеличению скорости реакции и взрыву. Тепловой взрыв такого типа может иметь место даже при значениях α , меньших единицы, и в случае простых цепных реакций. В реакциях с разветвленными цепями взрыв происходит даже в том случае, когда в системе поддерживаются изотермические условия; для этого достаточно лишь, чтобы соблюдалось равенство $k_2 [A](1-\alpha) = k_g + k_w$.

Где бы ни происходил обрыв цепи — в газовой фазе или на стенке, — для разветвленной цепной реакции при любой температуре должны существовать два предельных давления, между которыми находится область взрывного протекания реакции; вне этой области скорость реакции будет иметь конечную величину. Значения обоих этих пределов зависят от величин k_g и k_w . При низких давлениях преобладающее влияние оказывают стенки и, следовательно, величины k_w . При высоких давлениях уничтожение активных частиц происходит в результате двойных или тройных соударений в газовой фазе. Этот верхний предел обычно весьма чувствителен к изменению температуры, с увеличением которой он возрастает. В значительно меньшей степени изменение температуры оказывает влияние на величину нижнего взрывного предела. Зависимость взрывных пределов от температуры и давления для системы водород—кислород представлена на рис. 13. Более подробно эти пределы рассмотрены в главе V.

§ 15. Реакции на стенках. Необходимо оценить влияние, которое оказывают стенки сосуда на скорости всех процессов. Это влияние может быть существенным даже в молекулярных реакциях. В газовой фазе этилен при комнатной температуре с трудом реагирует с парами брома. Наблюдающаяся

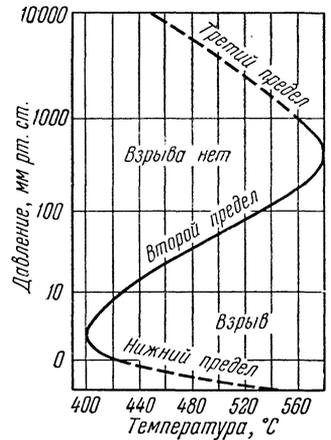


Рис. 13. Взрывные пределы в системе водород—кислород.

быстрая реакция происходит на стеклянных стенках сосуда. Если стенки покрыть парафином, то скорость реакции упадет до пренебрежимо малой величины, причем и в этом случае процесс происходит, по-видимому, только потому, что в покрытии имеются дефекты. Скорости реакций зависят от состояния поверхности сосуда. Поверхности, покрытые стеариновой кислотой, обладают большей активностью, чем стеклянные, которые более активны, чем покрытые цетиловым спиртом, а эти последние в свою очередь обладают большей активностью, чем поверхности, покрытые парафином. Влияние поверхности или реакции на стенке можно иногда определить при кинетических исследованиях с помощью изменения отношения величины поверхности к объему газа.

В цепных процессах и реакциях, в которых происходит рекомбинация атомов и радикалов, стенки могут играть роль регулятора скорости процесса. Атомы водорода прочно удерживаются стеклянными поверхностями, на которых происходит быстрая рекомбинация. Покрытие стеклянной поверхности фосфорной кислотой приводит к заметному замедлению процесса рекомбинации. Атомы хлора и брома быстро реагируют на стеклянных поверхностях. По этой причине в стеклянных капиллярных трубках невозможно осуществить взрыв даже весьма взрывчатых смесей хлора с водородом. Действие различных устройств, применяемых для предупреждения взрывов в заполненных взрывчатыми смесями газопроводах, обязано, по крайней мере частично, влиянию, оказываемому стенками на процесс рекомбинации атомов и радикалов, которое приводит к обрыву реакции цепного взрыва. Не менее важным может быть также охлаждающее влияние стенок.

На стенках сосудов происходит не только обрыв цепных реакций, но и их зарождение. Пропуская водород, содержащий примеси кислорода, через платинированный асбест, можно получить атомы водорода. Наличие последних может быть обнаружено при помощи реакции между атомами водорода и серой, наблюдаемой на некотором расстоянии за платиной [45]. Стекло при высоких температурах химически адсорбирует водород [46], причем, вероятно, в виде атомов, которые могут обладать повышенной реакционной способностью в горючих газовых смесях. Влияние поверхностей на цепные процессы такого рода было продемонстрировано Альеа и Габером, которые показали, что два сталкивающихся между собой потока нагретого водорода и кислорода не воспламеняются до тех пор, пока в место слияния струй не будет введен кварцевый стержень. После этого взрыв происходит немедленно. О важной роли поверхностей в развитии цепных реакций можно судить также по опытам Пиза и Чезборо, исследовавших окисление углеводорода в сосуде, стенки которого покрывались слоем хлористого калия [48].

Атомы и радикалы, образующиеся в объеме газа, должны, вообще говоря, благодаря диффузии достичь стенок сосуда. Это зависит как от расстояния, которое должно быть ими преодолено, так и от величины среднего пути свободного пробега λ . Смолуховский показал, что число столкновений n , которое претерпевает частица на пути l , определяется формулой

$$n = \frac{3\pi l^2}{4\lambda^2}. \quad (15.1)$$

Можно показать также, что среднее число столкновений, испытываемых частицей на пути до одной из двух параллельных стенок, находящихся на расстоянии d друг от друга, равно

$$\bar{n} = \frac{\pi d^2}{16\lambda^2}. \quad (15.2)$$

Если в каждой из ступеней цепного процесса, как это имеет место в реакции водорода с хлором, образуются активные частицы, например H и Cl, и если

для того, чтобы атом вступил в реакцию, необходимо в среднем g столкновений, то длина цепи ν равна

$$\nu = \frac{\pi d^2}{16g\lambda^2}. \quad (15.3)$$

Из этой формулы ясно, почему в капиллярных трубках не могут осуществляться длинные цепи.

Скорость протекания цепных процессов зависит также от того, имеются ли в реакционной системе инертные газы, так как последние влияют на величину среднего пути свободного пробега. Семенов [49] показал, что скорость цепного окисления фосфора зависит от квадрата диаметра сосуда, от квадрата средней длины свободного пробега, а также от парциального давления p_1 инертных газов. Для цилиндрического сосуда длина цепи дается выражением

$$\nu = \frac{6\pi d^2}{4\lambda^2} p_{P_4} p_{O_2} \left(1 + \frac{p_1}{p_{P_4} + p_{O_2}} \right). \quad (15.4)$$

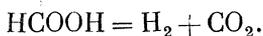
Более углубленные исследования влияния размеров реакционного сосуда на скорость протекания цепных реакций могут дать дополнительные сведения о природе процессов зарождения и обрыва цепей. Льюис и Эльбе [49а, стр. 16, 17] эту мысль выразили следующим образом:

«Если будет обнаружено, что протекание цепной реакции не зависит от диаметра, то возможны два случая: зарождение и обрыв цепи на стенках и зарождение и обрыв цепи в газовой фазе. В последнем случае скорость реакции будет оставаться независимой от размеров сосуда при любых диаметрах, тогда как в первом случае разветвление цепей должно привести, в конечном счете, к увеличению скорости с ростом диаметра. Если, наоборот, будет обнаружено, что скорость реакции зависит от размера сосуда, то уменьшение диаметра приведет к необходимости выбора между зарождением и обрывом цепи на стенке и двумя другими возможностями, а именно, зарождением цепи в газовой фазе и обрывом на стенке и обратным процессом — зарождением цепи на стенке и обрывом в газовой фазе.

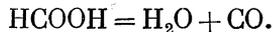
Для неразветвленной цепной реакции, в которой зарождение и обрыв цепи происходят на стенке, использование, в качестве критерия для определения механизма, зависимости скорости реакции от диаметра не позволяет отличить эту реакцию от цепной разветвленной или неразветвленной реакции, в которой инициирование и обрыв цепи происходят в газовой фазе. В этом случае, однако, могут быть использованы другие критерии, в частности то, что скорость реакции, отнесенная к единице поверхности, и эффективность обрыва цепей на стенках зависят от природы поверхностей. Во всех других случаях разветвленных и неразветвленных реакций в качестве критерия может быть использован диаметр сосуда.

По всей видимости, нет других, столь же определенных, как зависимость от диаметра сосуда, критериев для установления различия между возможными случаями разветвленных и неразветвленных цепных реакций».

§ 16. Газовые реакции на поверхностях. Общие принципы. Приведенный выше пример реакции этилена с бромом указывает на специфическое влияние поверхности на протекание химической реакции. Варьируя поверхности, можно различным образом расщеплять молекулу. Так, муравьиная кислота на металлических поверхностях разлагается на водород и двуокись углерода:



На некоторых окислах, например на окиси алюминия, в результате разложения образуются вода и окись углерода:



На стеклянных поверхностях, а также на поверхностях, покрытых некоторыми окислами, наблюдаются реакции обоих типов, причем соотношение между ними зависит от состава стекла и температуры. Взаимодействие между реагирующим веществом и поверхностью носит специфический характер. Оно включает в себя силы химической связи.

На активных поверхностях реакция может протекать даже в тех случаях, когда в окружающей газовой среде она практически не может быть обнаружена. В этих случаях объем газовой фазы не оказывает существенного влияния на химический процесс, который локализуется в малом элементе объема у поверхности. Поскольку в этом процессе принимают участие силы химической связи, а последние действуют лишь на очень близких расстояниях, то Лэнгмюр [50] пришел к заключению, что элемент объема определяется площадью поверхности и размером реагирующей молекулы, или, иначе, реакция происходит на активной поверхности в мономолекулярном слое реагирующего вещества. Мономолекулярный слой удерживается на поверхности силами адсорбции.

§ 17. Адсорбция. В настоящее время можно говорить о двух видах адсорбции: 1) физической, или ван-дер-ваальсовской, адсорбции, при которой молекулы удерживаются на поверхности на расстояниях порядка 3 \AA силами ван-дер-Ваальса, подобными по своей природе силам взаимодействия между молекулами газа, и 2) химической адсорбции, при которой молекулы или продукты их диссоциации удерживаются на поверхности на расстояниях порядка 1 \AA силами химического взаимодействия, подобными по своей природе силам валентной связи, действующим между атомами в молекулах. Обычно протекание химических реакций на поверхностях обусловлено адсорбцией именно этого последнего типа. Благодаря адсорбции ван-дер-Ваальса реакции возникают лишь в тех редких случаях, когда их протеканию способствуют сжатие или сжижение реагирующих веществ. Этот вид адсорбции используется также для определения площади поверхностей [61, стр. 1—28].

Химическая адсорбция может протекать очень быстро, как, например, она протекает на некоторых металлах, особенно на никеле, железе, платине и вольфраме. На никелевых пленках, полученных осаждением паров, быстрая химическая адсорбция водорода наблюдается даже при 20° K [51]. В некоторых случаях, однако, процесс химической адсорбции может протекать медленно, как, например, в случае адсорбции азота на полученных осаждением паров пленках железа или адсорбции метана на таким же образом полученных пленках никеля. В отличие от водорода метан заметно химически адсорбируется никелевыми пленками только при температурах выше 100° K . На поверхностях технических катализаторов скорость химической адсорбции значительно меньше, чем на металлических пленках, полученных осаждением паров соответствующих металлов. Так, например, скорость химической адсорбции азота на восстановленном железном катализаторе для синтеза аммиака достигает заметной величины лишь в интервале температур $200\text{--}400^\circ \text{ C}$ [52]. На различных оксидных поверхностях, включая ZnO , Cr_2O_3 , $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} - \text{MoO}_x$, Al_2O_3 и SiO_2 , скорость химической адсорбции водорода была измерена в интервале температур $0\text{--}600^\circ \text{ C}$. Изменение скорости адсорбции с температурой может быть выражено [53] уравнением того же типа, что и уравнение Аррениуса: скорость $= ke^{-E/RT}$, где E есть энергия активации, определяемая по наклону прямой

на графике изменения логарифма измеренной скорости в зависимости от величины $1/T$. В настоящее время известно, что наблюдаемые при медленной адсорбции величины скоростей на несколько порядков меньше числа молекул, которые соударяются в единицу времени с поверхностью и обладают энергией, равной или большей энергии активации, наблюдаемой в опытах. В наиболее современных работах [54, 55, 56] объяснение этого факта связывают с предположением о том, что наблюдаемая в опытах энергия активации фактически составляется из двух количеств: $E_{\text{набл}} = E + u$, где E — минимальная энергия ударяющихся о поверхность молекулы газа, а u — энергия, необходимая для активирования некоторого участка твердой поверхности; при этом число таких участков с ростом температуры увеличивается пропорционально $e^{-u/RT}$. Для водорода величина E незначительна (во всяком случае при адсорбции металлами), а величина u пренебрежимо мала. Для окислов величина u может быть большой. Значение величины E зависит, вообще говоря, от рода газа; для водорода при адсорбции его металлами и некоторыми окислами оно невелико, однако для других поверхностей, таких, например, как углерод, величина E уже поддается измерению. Для азота, метана и насыщенных углеводородов энергия активации, которой должны обладать молекулы газа для того, чтобы они могли быть адсорбированы металлическими пленками или техническими катализаторами, может достигать многих килокалорий.

Скорость адсорбции зависит от давления и степени заполнения поверхности. Уравнение вида

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a e^{-g\theta},$$

где g — постоянная, а θ — степень заполнения поверхности, дает, по-видимому, удовлетворительное совпадение с результатами многочисленных измерений [57, 58, 59]. Очевидно, что при высоких степенях заполнения оно становится непригодным, так как при $\theta = 1$ производная не обращается в нуль.

§ 18. Адсорбционное равновесие. Изотерма адсорбции. Лэнгмюр [50] разработал теорию адсорбции, в основе которой лежит представление о периоде задержки между конденсацией газа на поверхности и его испарением с поверхности. При равновесии скорости обоих этих процессов равны

$$a_1(1 - \theta)p = b_1\theta e^{-\Delta H/RT}, \quad (18.1)$$

где θ — степень заполнения поверхности при давлении p , a_1 и b_1 — коэффициенты пропорциональности для процессов конденсации и испарения соответственно, а ΔH — теплота адсорбции, отнесенная к одному молю. Согласно Лэнгмюру, который считал коэффициент аккомодации равным единице, конденсация происходит всякий раз, когда молекулы ударяются о еще незаполненную часть поверхности $(1 - \theta)$ адсорбента. Из уравнения (18.1) можно получить выражение для определения степени заполнения поверхности:

$$\theta = \frac{\frac{a_1}{b_1} e^{\Delta H/RT} p}{1 + \frac{a_1}{b_1} e^{\Delta H/RT} p}. \quad (18.2)$$

При постоянных ΔH и температуре из этого выражения следует, что

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}, \quad (18.3)$$

где $b = \frac{a_1}{b_1} e^{\Delta H/RT}$. Нетрудно заметить, что при низких давлениях ($1 \gg bp$) степень заполнения поверхности пропорциональна давлению, т. е. $\theta = bp$.

При высоких давлениях ($bp \gg 1$, $\theta=1$) поверхность, согласно Лэнгмюру, будет полностью заполнена слоем газа толщиной в одну молекулу. Это объясняется тем, что в случае химической адсорбции действие сил валентной связи простирается лишь на очень малые расстояния. Теория Лэнгмюра содержит допущения о том, что поверхность адсорбента однородна, адсорбированная молекула занимает лишь один адсорбирующий центр и между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие. Изменения в теории, учитывающие неоднородность поверхности, взаимодействие между адсорбированными молекулами, а также зависимость коэффициента аккомодации от степени заполнения требуют специального рассмотрения; см., например, [50, 60, 61, стр. 1—28].

§ 19. Десорбция. Поскольку адсорбция во всех случаях является процессом экзотермическим, то десорбция газа будет происходить всегда медленнее адсорбции при соответственно равных площадях заполненной и незаполненной поверхностей. Если скорость адсорбции описывается уравнением $v_a = k'e^{-E/RT}$, то соответственно скорость десорбции будет равна $v_d = k''e^{-(E+\Delta H)/RT}$, где ΔH — теплота адсорбции. Если $+d\theta/dt = k_a e^{-g\theta}$, то скорость десорбции, выраженную через степень заполнения, можно записать в виде $-d\theta/dt = k_d e^{-h\theta}$. Это уравнение также не может быть использовано во всем диапазоне изменения θ , так как скорость десорбции не обращается в нуль при $\theta=0$. Приведенное уравнение было предложено Лэнгмюром [62]; оно удовлетворительно описывает результаты ряда измерений. Для случая неоднородных поверхностей и взаимодействия между адсорбированными частицами в это уравнение необходимо ввести изменения.

§ 20. Кинетика химических реакций на поверхности. Легко показать, что любую реакцию на твердой поверхности можно подразделить на следующие пять стадий:

- 1) перенос реагирующих веществ к поверхности;
- 2) химическую адсорбцию реагирующих веществ поверхностью;
- 3) химическую реакцию между реагирующими веществами, адсорбированными на поверхности, или между адсорбированным веществом и соударяющейся с поверхностью молекулой;
- 4) десорбцию продуктов реакции с поверхности;
- 5) отвод продуктов реакции от поверхности.

Очевидно также, что наиболее медленный из этих пяти процессов будет определять скорость всего процесса в целом.

Кинетические уравнения для поверхностных реакций, при условии, что определяющей является стадия 3) химической реакции и, следовательно, стадии 1), 2), 4) и 5) протекают значительно быстрее, были выведены Лэнгмюром [63]. Он постулировал, что скорость реакции пропорциональна степени заполнения поверхности θ реагирующим веществом. Если в реакции принимает участие одно реагирующее вещество, то этот постулат приводит к следующим кинетическим уравнениям:

$$v = \frac{dp}{dt} = k\theta = k_1 p \quad \text{при малом заполнении,}$$

$$v = \frac{dp}{dt} = k\theta = k \quad \text{при большом заполнении.}$$

Для промежуточных заполнений скорость будет пропорциональна дробной степени p . Примеры, соответствующие первому случаю малого заполнения поверхности, довольно многочисленны, однако классическим считается реакция разложения фосфина на стекле, изучавшаяся Вант-Гоффом и Коои. Разложение йодистого водорода на золоте является примером реакции,

соответствующей случаю большого заполнения поверхности. Скорость этой реакции в широком диапазоне изменения давления остается постоянной! Аналогичным образом протекает разложение аммиака на вольфрамовых нитях. Зависимость скорости реакции от давления в дробной степени была обнаружена Штоком и Боденштейном для реакции разложения сурьмянистого водорода на пленке из сурьмы:

$$v = k p_{\text{SbH}_3}^{0,6}.$$

При двух реагирующих веществах А и В степень заполнения поверхности этими веществами определяется по формулам Лэнгмюра, имеющим вид

$$\theta_A = \frac{b p_A}{1 + b p_A + b' p_B}, \quad \theta_B = \frac{b' p_B}{1 + b p_A + b' p_B}. \quad (20.1)$$

Вид кинетических уравнений будет зависеть от значений, которые принимают величины b и b' . Используя в качестве примера реакцию $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$, Пиз нашел, в согласии с постулатами Лэнгмюра, что на неактивном медном катализаторе при 200°C и слабой адсорбции этилена и водорода

$$v = k p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4}. \quad (20.2)$$

На активном медном катализаторе, работающем при 0°C , большая часть поверхности заполнена адсорбированным этиленом. Водород может достигнуть поверхности $(1 - \theta)$ только в местах, оставшихся незаполненными этиленом. При постоянной температуре и величине θ , близкой к единице, уравнение равновесия между конденсацией и испарением

$$k_1 p (1 - \theta) = k_2 \theta$$

можно заменить приближенным равенством

$$k_1 p (1 - \theta) = k_2,$$

или

$$1 - \theta = \frac{k_2}{k_1 p}.$$

Величина незаполненной поверхности обратно пропорциональна давлению сильно адсорбированного газа. Для этого случая Пиз нашел, что при 0°C

$$v = \frac{k p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4}}. \quad (20.3)$$

Если величины b и b' для обоих газов сравнимы по величине, то для определения θ_A и θ_B следует использовать уравнения Лэнгмюра (см. Юнгерс [64]). При этом в знаменателе кинетического уравнения появляются члены, соответствующие или отравляющим катализатор ядам, которые являются хорошо адсорбируемыми веществами, или различным примесям. Так, для окисления двуокиси серы кислородом на поверхности платины вид кинетического уравнения

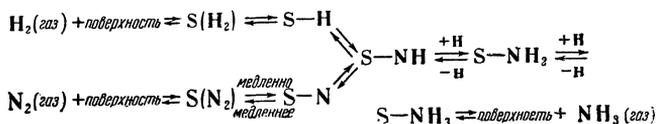
$$v = k \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_3}^{0,5}}. \quad (20.4)$$

указывает на сильную адсорбцию продукта реакции сернистого ангидрида, пропорциональную квадратному корню из давления.

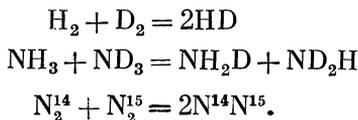
Отсутствие в кинетическом уравнении для реакции гидрирования этилена члена, соответствующего продукту реакции — этану, объясняется плохой адсорбируемостью этого газа, который сразу же после образования покидает поверхность меди. Вследствие этого его концентрацией на поверх-

ности, пропорциональной значению $b''r_{C_2H_6}$, можно пренебречь. Кислород играет незначительную роль в кинетике окисления двуокиси серы, что объясняется главным образом тем, что поверхность платины всегда покрыта атомами кислорода, связанными в виде PtO.

§ 21. Адсорбция и десорбция как процессы, определяющие скорость реакции. Синтез и разложение аммиака на железном катализаторе, состоящем из железа с небольшими примесями K_2O и Al_2O_3 , являются классическими примерами химических газовых реакций на поверхности, скорости которых определяются процессами адсорбции и десорбции соответственно. Суммарный процесс осуществляется в виде ряда обратимых ступеней, которые можно представить в виде реакций между поверхностью S и адсорбированными газами и промежуточными радикалами:



Хорошо известно, что все ступени приведенной выше последовательности протекают быстро по сравнению с медленным процессом адсорбции азота при реакции синтеза и еще более медленной его десорбцией при реакции разложения. Измерения скорости химической адсорбции азота показывают, что полученные величины действительно соответствуют скорости синтеза [65]. Это было подтверждено результатами измерений скоростей изотопных реакций



На железном катализаторе первые две реакции, включающие создание и обрыв связей $N-H$ и $H-H$, протекают быстро даже при комнатной температуре [66, 67]. Третья реакция протекает только при температурах синтеза и со скоростями, сравнимыми с величинами, которые требуются для синтеза [65].

Изучение кинетики процесса разложения на катализаторе $Fe-K_2O-Al_2O_3$ дает следующее интересное выражение для скорости реакции:

$$-\frac{d[NH_3]}{dt} = k \frac{P_{NH_3}^{0,6}}{P_{H_2}^{0,9}}. \quad (21.1)$$

Как показали Темкин и Пыжев [68], а также Брунауэр, Ляв и Кинан [69], вид этого выражения можно полностью объяснить, если принять, что процессом, определяющим скорость реакции, является десорбция азота и что поверхностные реакции, в результате которых образуются $S-N$, $S-H$, $S-NH$ и $S-NH_2$, всегда подчиняются уравнению равновесия

$$K = \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}}{P_{NH_3}^2}.$$

Скорость реакции можно тогда приближенно выразить соотношением

$$-\frac{d[NH_3]}{dt} = K [N_a]^2,$$

где $[N_a]$ — концентрация адсорбированных атомов азота $S-N$. Эммет и Брунауэр показали, что концентрация химически адсорбированного азота

изменяется пропорционально корню шестой степени из молекулярной концентрации азота в газовой фазе. Скорость разложения аммиака должна быть поэтому пропорциональна $[N_2(g)]^{0,33}$ или, при наличии упоминавшегося выше равновесия, пропорциональна, как было установлено и экспериментально, $[NH_3]^{0,66}/[H_2]^{0,9}$.

Необходимо подчеркнуть, что кинетическая схема Лэнгмюра уже неприменима к реакциям, скорость которых определяется процессами адсорбции и десорбции. Согласно теории Лэнгмюра, из уравнения (21.1) следует, что разложение аммиака происходит на небольших участках поверхности, не занятой водородом, который сильно адсорбируется. Опыт показывает, что это представление противоречит фактам. Водород при температуре реакции 400—500° С слабо адсорбируется железным катализатором, применяемым для синтеза аммиака. Напротив, в этом диапазоне температур происходит сильная адсорбция азота, который не входит в кинетическое уравнение. Теория Лэнгмюра в данном случае не применима, так как стадия 3) — химическая реакция на поверхности — не является определяющим процессом. Наблюдаемый в действительности вид кинетического уравнения объясняется тем, что определяющими для синтеза и разложения являются процессы адсорбции и десорбции соответственно, т. е. стадии 2) и 4) предыдущего параграфа.

§ 22. Подвод и отвод вещества от поверхности как ступени, определяющие скорость реакции. В чисто газовых реакциях процессы подвода и отвода вещества от поверхности становятся существенными в одном специальном случае. При очень больших скоростях химической реакции на поверхности, которые имеют место, например, при высоких температурах и в проточных системах, может оказаться, что скорость суммарной реакции будет определяться скоростью подвода реагирующих веществ к этой поверхности. Скорость реакции, которая при низких температурах определяется кинетическим механизмом Лэнгмюра, при более высоких температурах может зависеть от скорости подвода или отвода вещества от поверхности. Такого рода условия нередко создаются при попытках ускорить процессы горения путем введения раскаленных поверхностей.

Процессы подвода и отвода реагирующих веществ и продуктов реакции могут стать определяющими и в другом классе поверхностных реакций. В том случае, когда процесс подвода реагирующих веществ к поверхности включает в себя медленную диффузию через слой конденсированной фазы¹⁾, окружающий поверхность реакции, скорость реакции будет определяться скоростью этого медленного процесса. Например, обменная реакция $H_2(g) + HDO(g) \rightleftharpoons HD(g) + H_2O$, если все реагирующие вещества находятся в газовой фазе, протекает с большой скоростью на самых различных металлических поверхностях. Если же этот процесс протекает при температуре ниже точки росы для водяного пара или же на катализаторе, погруженном в воду, то скорость обменной реакции становится на несколько порядков меньше. Очевидно, что в этом случае скорость реакции определяется скоростью диффузии газа — водорода — через водяную пленку, окружающую катализатор. Как только газ достигает поверхности катализатора, реакция происходит так же быстро, как это имело место в газовой фазе.

Даже и в газовых системах скорость реакции часто зависит от характера течения в экспериментальной установке. При ламинарном обтекании поверхности на ней образуется стационарный газовый слой, сквозь который реагирующие вещества должны продиффундировать, чтобы достичь поверх-

¹⁾ Конденсированными фазами в физической химии называются твердые и жидкие тела в противоположность газообразным. (Прим. перев.)

ности. В этом случае ступень процесса, определяющая скорость реакции, опять будет зависеть от соотношения между скоростями диффузии и собственно химической реакции на поверхности. При турбулентном течении толщина пограничного слоя уменьшается и вместе с ней уменьшается время, необходимое для диффузии реагирующих веществ к поверхности. Подобные явления оказывают влияние на скорости реакции и в гомогенных газовых системах, в которых диффузионное смещение двух газовых потоков также зависит от того, является ли течение ламинарным или турбулентным.

§ 23. Кинетика реакций в твердых и твердо-газовых системах. Для создания реактивной тяги может быть использован ряд процессов разложения твердых веществ. Примером этого является применение двухкомпонентных топлив или смесей окислителей с топливами, как, например, смеси перхлоратов с полимерами.

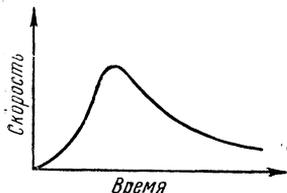
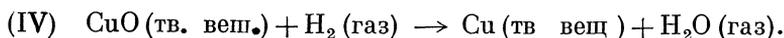
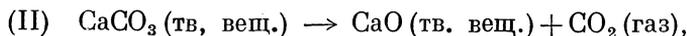
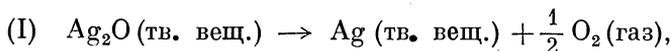


Рис. 14. Изменение во времени скорости реакции на поверхности раздела двух твердых фаз.

Кинетика химических процессов, степенями которых являются реакции разложения твердых веществ или реакции между газами и твердыми веществами, разработана в значительно меньшей степени, чем кинетика других химических процессов. Однако существует область, в которой факторы, управляющие скоростями происходящих процессов, одинаковы. Эта область охватывает такие процессы, в которых продуктами разложения твердого вещества являются газ и некоторое другое твердое вещество, а также процессы, в которых реакция между газом и твердым веществом завершается образованием нового газа и отдельной твердой фазы. Типичными для этих двух случаев являются следующие реакции:



Характерным для всех этих примеров, в согласии с правилом фаз, является то, что равновесие однозначно определяется давлением газа (I) $K = p_{\text{O}_2}$,

(II) $K = p_{\text{CO}_2}$, (III) $K = p_{\text{H}_2\text{O}}$ и (IV) $K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$. С кинетической точки зрения

все эти реакции являются поверхностными, так как они локализованы на поверхностях раздела двух твердых фаз. Впервые это было замечено Фарадеем, а затем вновь подчеркнуто Лэнгмюром [70]. Эти реакции возникают в группах атомов, расположенных в местах образования обеих этих фаз. С увеличением этих групп атомов площадь поверхности раздела начинает возрастать, проходит через максимум и затем начинает уменьшаться по мере превращения исходного вещества в продукт реакции. Поскольку скорость реакции пропорциональна площади поверхности раздела, кривая скорости вначале возрастает, а затем, после прохождения через максимум, соответствующий максимальному значению площади поверхности раздела, начинает монотонно падать, приближаясь к нулю (рис. 14). Впервые это было показано Льюисом [71] на примере разложения окиси серебра; в настоящее время известны и другие многочисленные примеры реакций такого типа. Пизом и Тэйлором [72] была подробно изучена протекающая на поверхности раздела реакция (IV).

Применительно к горению реакцией такого рода является низкотемпературное разложение перхлората калия



исследованное Фрайем и Отто [73].

Необходимо подчеркнуть, что величина поверхности раздела выступает в качестве фактора, определяющего скорость процесса, лишь при соблюдении ряда определенных условий, в частности, вероятно, только при малых скоростях протекания этих реакций. В быстрых реакциях стадиями, определяющими их скорость, становятся процессы отвода продуктов реакции или подвода энергии.

Процессы разложения твердых и жидких взрывчатых веществ принадлежат к классу быстрых реакций, дающих газообразные продукты распада. Многие из исследованных случаев характеризуются, как оказалось, высокими значениями энергий активации и факторов частоты. Для таких веществ, как тринитротолуол, пикриновая кислота, тетрил, нитроцеллюлоза и нитроглицерин, величины энергий активации лежат в пределах 48—60 ккал, а факторы частоты изменяются от 10^{18} до 10^{27} (ср. с величинами для мономолекулярных процессов, составляющими обычно 10^{13}). Высокие значения энергии активации указывают на большую стабильность этих веществ при комнатных температурах, тогда как высокие значения фактора частоты говорят о быстром развитии неустойчивого состояния с увеличением температуры. Семенов [74], детально проанализировавший эти реакции, пришел к заключению, что все они являются реакциями с разветвляющимися цепями. Эти представления были получены им из анализа данных Гарнера и его сотрудников, относящихся к стифнату свинца, азиду бария и гремучей ртути.

Более поздние работы Гарнера и Магса [75], а также Вишина [76], посвященные фотохимическому и термическому разложению азидов бария и стронция, послужили Мотту [77] основанием для создания теории разложения металлических азидов, которая может иметь и более общее значение для объяснения кинетического механизма реакций на поверхностях раздела, в том числе и твердых веществ. Эти авторы ставят под сомнение возможность использования теории цепных реакций для объяснения этих реакций главным образом потому, что высокими значениями факторов частоты и энергий активации характеризуются наряду с взрывчатыми веществами эндотермические реакции разложения пентагидрата сернистой меди и углекислого серебра.

При фотохимическом и термическом разложении азидов бария можно проследить за формированием зародышей и измерить скорость увеличения их размеров и числа по времени. Радиусы зародышей увеличиваются пропорционально первой степени, а их число — пропорционально третьей степени интервала времени. Энергия активации для роста зародышей составляет 23,5 ккал, а энергия активации для их образования равна 74 ккал. Эти наблюдения за ростом размеров и числа зародышей приводят к выводу о том, что реакция разложения должна сопровождаться увеличением давления, пропорциональным шестой степени интервала времени. Оценка величины n в выражении $p = \text{const} \cdot t^n$ приводит к значениям n , лежащим между 6 и 8, т. е. указывает, по-видимому, на то, что увеличение числа зародышей пропорционально времени в четвертой степени.

Мотт считает, что при комнатной температуре азид бария представляет собой ионный проводник, причем ионы металла подвижны и занимают в решетке при термическом равновесии промежуточные положения. При этом предполагается, что ионы N_3^- неподвижны. Под влиянием ультрафиолетового облучения электроны вырываются из ионов азидов и попадают в полосу проводимости кристалла. Положительные «дырки», остающиеся в заполненной

полосе, соответствующей ионам N_3^- , обладают подвижностью и диффундируют к поверхности. Когда «дырки» достигают поверхности, радикалы N_3 могут освободиться, образуя молекулярный азот. Электрон беспорядочно двигается по полосе проводимости до тех пор, пока не будет захвачен зернами металлического бария. Возникающее электрическое поле воздействует на ионы металла, занимающие место между узлами решетки; зерно растет вследствие электролиза. При нагреве с поверхности происходит потеря азота; остающиеся в избытке атомы металла входят в твердый раствор и вследствие ионизации увеличивают как концентрацию междурешеточных ионов, так и число свободных электронов. Тепловая энергия вызывает переход электронов из ионов азидов в металл, благодаря чему образуются радикалы азидов. Последние, находясь внутри соли, не могут распасться, однако, захватив от соседнего иона электрон, могут вызвать диффузию «положительной дырки» из зародыша на поверхность, где она и разлагается, превращаясь в азот. Мотт показывает, что процесс роста зародыша напоминает процесс, происходящий в галоидном зерне фотоэмульсии [78]. Если исходить из предположения, что для образования устойчивого зародыша необходимы два электрона, то количественное рассмотрение этого процесса приводит к выводу, что скорость роста пропорциональна третьей степени интервала времени. При этом условия зародыш с двумя электронами и, следовательно, один междурешеточный ион бария являются устойчивыми или могут инициировать термическое разложение. Несколько иная интерпретация этих данных была недавно предложена Томасом и Томпкинсом [79].

При таком подходе к этой проблеме снижается роль поверхности раздела между твердыми фазами как места развития ускоряющейся реакции. Здесь важная роль в кинетике реакций, протекающих в твердо-твердо-газовых системах, приписывается свойствам структур с дефектами кристаллической решетки.

§ 24. Быстрые реакции: введение. В предыдущих параграфах изложены основные принципы и рассмотрены типичные примеры той части физической химии, которую можно было бы назвать классической кинетикой реакций. В основном эти принципы и примеры, на которых проверялась их действительность, относились к реакциям, медленно развивающимся в направлении равновесного состояния. Интересно отметить, например, что в реакции водорода с бромом, детально изученной Боденштейном и Линдом [8], наибольшие скорости реакции наблюдались этими авторами в их классическом исследовании в течение 25 минут. Очевидно, что такие медленные процессы представляют реальный интерес для реактивной техники, где время протекания химических реакций измеряется миллисекундами, только в том случае, если выводы, следующие из классической кинетики медленных процессов, непосредственно применимы к химической кинетике быстрых реакций¹⁾. Вопрос о том, в какой мере накопленные по кинетике медленных реакций данные могут быть экстраполированы без каких-либо изменений на область процессов, протекающих с большими скоростями, должен стать предметом дальнейшего изучения и исследования. Коротко говоря, необходимо выяснить, можно ли закон Аррениуса или другие закономерности классической кинетики применять в тех случаях, когда время реакции измеряется долями секунды, а не минутами и часами? Имеются ли факторы, несущественные

¹⁾ Этот обзор, посвященный быстрым реакциям, содержит идеи, высказанные группой ученых, которые разрабатывают основы кинетики быстрых реакций в исследовательском центре им. Джемса Форрестала в Принстонском университете. В связи с этим автор выражает благодарность Р. Н. Пизу, Ф. Дж. Лонгу, Д. Гарвину и М. Дж. Боударту.

в медленных процессах, но оказывающие доминирующее влияние на развитие быстрых процессов? Следующие параграфы посвящены рассмотрению этих вопросов.

§ 25. Скорости быстрых реакций. Некоторые стороны этой проблемы мы можем рассмотреть на примере бимолекулярной реакции $A+B \rightarrow$ продукты, кинетическое уравнение которой при равных концентрациях исходных веществ имеет вид

$$-\frac{dA}{dt} = k[A][B].$$

Для такой реакции полупериод $t_{0,5} = k^{-1} \cdot A_0^{-1}$, где A_0 есть начальная концентрация A . В таблице 6 приведены величины полупериодов реакций в зависимости от констант скорости реакций, максимальное значение которых принимается равным $k = 10^{14} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. В ней также даны соответствующие значения энергии активации E и стерического фактора P , изменяющегося от единицы до 10^{-4} для двух значений начального давления компонента A , а именно, $A_0 = 2,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{молей}}{\text{см}^3}$ и $A_0 = 2,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{молей}}{\text{см}^3}$, что соответствует начальным парциальным давлениям для A_0 , равным 0,5 и $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$ при нормальной температуре и давлении.

Таблица 6

Полупериоды быстрых реакций

k	P	$\frac{E}{RT}$	$t_{0,5}$ сек (0,5 атм)	$t_{0,5}$ сек ($0,5 \cdot 10^{-3}$ атм)
10^{14}	1	0	$4 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-7}$
10^{11}	10^{-3}	0	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$
10^{11}	1	7	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$
10^8	10^{-4}	4,6	$4 \cdot 10^{-4}$	0,4
10^8	1	13,8	$4 \cdot 10^{-4}$	0,4
10^5	10^{-4}	11,5	0,4	400
10^5	1	20,7	0,4	400
10^3	10^{-4}	16,1	400	—
10^3	1	25,3	400	—

Очевидно, что при малой или нулевой энергии активации бимолекулярная реакция практически в любом диапазоне концентраций протекает со скоростью, соизмеримой со скоростью детонации. Между этим пределом и скоростями, доступными теории и практике классической химической кинетики, располагается широкий диапазон возможных скоростей реакций. Обычно время затухания возбужденных атомов не превышает 10^{-8} сек . Рекомбинации ионов происходят в интервале времени порядка 10^{-6} сек . В детонационной волне, перемещающейся со скоростью 2000 м/сек , при толщине зоны реакции в 1 см , время реакции составляет $10^{-5} - 10^{-6} \text{ сек}$. В обычных бунзеновских пламенах, в которых эффективная толщина зоны горения достигает нескольких десятых миллиметра, время реакции при линейной скорости течения газа, равной 100 см/сек , будет находиться в пределах от 10^{-3} до 10^{-4} сек . В обычных каналах предельная скорость течения воздуха, ограниченная скоростью распространения звука, составляет при 25° C около $3,5 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$. В такой системе путь в 1 см будет пройден потоком за $3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$. Отсюда следует, что в обычных каналах можно, по-видимому, экспериментально изучать процессы, длительность которых лежит, скажем, в пределах от 1 до 10^{-3} сек .

§ 26. Экспериментальные методы. Общие соображения. При исследовании быстрых реакций методика эксперимента приобретает особенно важное значение, по крайней мере, в трех отношениях: 1) нагрев реагирующих

веществ до температуры реакции, 2) смешение реагирующих веществ и 3) замораживание и анализ продуктов реакции.

Обычный поточный метод. Преимуществом этого метода является главным образом его простота, так как другие методы требуют создания специальной аппаратуры и способов измерения. В связи с этим, по крайней мере для исследовательских целей, он может быть использован для изучения реакций, время протекания которых укладывается в пределах от 1 до 10^{-2} сек. При этом необходимо обеспечить полное перемешивание реагирующих веществ. Так как нормальные процессы молекулярной диффузии протекают слишком медленно даже в газообразных системах, то они должны быть ускорены путем создания в потоке интенсивной мелкомасштабной турбулентности и, следовательно, быстрого турбулентного перемешивания потоков. Вследствие небольших размеров аппаратов, применяемых в обычной лабораторной практике, течение в них, как правило, сохраняется ламинарным. В двухмиллиметровом капилляре при температуре 850°C и расходе газа 1 л/мин течение воздуха еще не турбулентное. Отсюда следует, что весьма желательным является предварительное, перед введением в зону горения, перемешивание реагирующих веществ. Для перемешивания используются следующие методы: (1) пропускание реагирующих веществ через слой, плотно заполненный сферическими частицами, или через пластинку, полученную спеканием мельчайших шариков (последняя может использоваться также в качестве нагревательного элемента); такого рода смесители легко изготовить и проверить на эффективность действия; (2) соударение струи с газовыми потоками при больших числах Рейнольдса или перемешивание в цилиндрическом смесителе струи одного компонента, втекающей по оси, с потоком второго компонента, поступающим через кольцевую щель между первой струей и стенками цилиндра (в этом случае, как показали Александер, Бэрон и Камингс [80], полное перемешивание осуществляется на длине, равной 6—7 диаметрам цилиндра), и (3) смесители циклонного типа, экспериментально исследованные Шефердом и Лэплом [81]. Циклонный смеситель, объем которого значительно меньше, чем объем цилиндрического, может оказаться более удобным для осуществления гомогенной реакции. Эффективность предложенного Джонстоном и Иостом [82] дискового смесителя (метод 4) была проверена на опытах по изучению кинетики быстрых реакций. Он представляет собой плоский диск объемом $0,2\text{ см}^3$, диаметром 18 мм и толщиной 1 мм, по окружности которого расположены четыре тангенциальных канала. Выход газа осуществляется через капилляр диаметром 2 мм, расположенный по оси диска. Опыты показали, что полнота смешения, равная 99,5%, достигается в течение 0,01 сек. Если по каким-либо соображениям предварительное перемешивание недопустимо, то можно применять пропеллерную или механическую мешалку (метод 5), устанавливаемую непосредственно в зоне реакции.

В тех случаях, когда основную роль играют лучистые потоки тепла (при температурах выше 750°C), нагрев газа происходит быстро и может осуществляться в капиллярах, в которых среднее расстояние молекул от излучающих или поглощающих стенок относительно невелико. Сказанное выше в равной степени применимо как для предварительного нагрева, так и для охлаждения газов в конце процесса. При более низких температурах реакций, когда приобретают значение процессы конвекции и теплопроводности, проблема теплоотдачи к газам становится подобной только что рассмотренной проблеме их перемешивания.

Анализ газовых смесей осуществляется 1) методами оптического поглощения, 2) методами, основанными на измерении коэффициента теплопроводности, 3) масс-спектрографическими методами и 4) гравиметрическими и волюметрическими методами. Гравиметрические методы, основанные на взвешивании предварительно поглощенных продуктов реакции, обладают просто-

той и достаточной точностью, вследствие чего могут быть рекомендованы, по крайней мере на предварительных стадиях исследовательской работы.

Осциллографический метод. Джонстон и Иост [82] при изучении быстрых реакций с окислами азота применяли метод, в котором отбиралась проба только что перемешанных реагирующих веществ, а затем, используя поглощение света, они наблюдали за изменением концентрации одного из компонентов. Исходные вещества смешивались и пропускались с большой скоростью через тонкую длинную реакционную ячейку; скорость течения подбиралась таким образом, чтобы среднее время пребывания смеси в ячейке составляло от 0,01 до 0,05 сек. По достижении стационарного состояния эта ячейка с помощью запорного клапана изолировалась от остальной системы. Далее, измеряя поглощение света заданной длины волны в зависимости от времени, можно было получить данные об изменении концентрации одного из компонентов смеси. Прерывистый свет пропускался через ячейку и попадал на фотоумножитель, который включался в цепь катодного осциллографа. Анализ фотографий переходных процессов, фиксируемых в соответствующем масштабе времени на осциллографе, позволяет получить данные о химическом превращении.

Метод инфракрасной спектрографии с быстрой разверткой. Описанный только что метод может быть усовершенствован, если использовать инфракрасный спектрограф, предложенный Кроуфордом и Кауэном [83] и некоторыми промышленными фирмами. Этот прибор снабжается детектором с постоянной времени, равной $\sim 0,002$ сек. С помощью такого прибора можно было бы следить одновременно за изменением концентрации нескольких компонентов.

Масс-спектрографический метод. В этом методе для быстрого анализа проб из находящихся в стационарном состоянии реакционных систем используется масс-спектрометр, который позволяет устанавливать присутствие в таких системах промежуточных веществ. Эльтентону [84] удалось применить этот метод для исследования разложения углеводородов. Применение этого метода будет расширяться по мере усовершенствования масс-спектрометров [85].

Метод диффузионного пламени. Для изучения быстрых, но простых реакций, для которых число эффективных столкновений не превышает 10^5 , может быть использован предложенный Полянью [26, 86] метод диффузионного пламени или один из его вариантов. Реагирующее вещество В, разбавленное инертным газом, вводится в цилиндрический реактор, в котором поддерживается низкое давление и постоянная концентрация вещества В. Второе реагирующее вещество А, также разбавленное инертным газом-носителем, вводится в В с меньшим молярным расходом, но с большей линейной скоростью, через небольшое сопло, расположенное по оси реактора. Скорость реакции при этом определяется местными значениями концентраций А и В. В равновесном состоянии скорости диффузии и реакции становятся равными, причем вещество А находится в зоне примерно сферической формы, расположенной у центра сопла; внутри этой зоны концентрация А высокая, а на границе она практически равна нулю. Кинетический анализ проводится путем изучения тех или иных свойств для стационарного состояния. Так, согласно Полянью, реакции между атомами натрия и галоидными соединениями можно изучать по изменению концентрации атомов Na, измерение которой осуществляется путем наблюдения за резонансным излучением атомарного натрия или путем облучения светом с длиной волны, соответствующей линии D натрия.

В одном из вариантов этого метода, использованном Полянью, смешение обоих исходных веществ при низких давлениях происходило вследствие

взаимной диффузии, причем за протеканием стационарной реакции можно было следить по отложению твердых продуктов реакции на стенках реакционной трубки. Первый вариант этого метода применялся Гарвином и Кистяковским [87], которые изучали стационарное состояние по «полям температуры» в зоне реакции.

Наиболее удобная, с экспериментальной точки зрения, область полупериодов протекания реакций лежит между $5 \cdot 10^{-5}$ и 10^{-2} сек.

Метод мгновенного фотолиза. Образующиеся в термических реакциях промежуточные вещества, обеспечивающие протекание быстрой реакции, могут быть также получены при более низких температурах и в поддающихся контролю количествах с помощью фотолиза. Этот способ был применен Портером [88] и Норришем при разработке ими метода мгновенного фотолиза. Высокая концентрация промежуточных веществ может быть получена в течение интервалов времени, равных микросекундам или даже их долям, с помощью искрового разряда большой интенсивности и малой длительности. Для этого пользуются разрядной трубкой, заполненной инертным газом, и соответствующим образом подобранными конденсаторами. Кинетику реакций, которые возникают вслед за вспышкой, можно наблюдать спектроскопическим методом, фотографируя спектр поглощения веществ, находящихся в реакционной трубке. В качестве источника света с непрерывным спектром используется другая небольшая импульсная лампа. В этом случае в течение опыта получают один фотоснимок, который соответствует определенному состоянию системы. В более поздних работах благодаря применению фотоумножителей оказалось возможным проследить за протеканием во времени собственно фотолиза и таким образом подойти к изучению кинетики быстрых реакций, в которых принимают участие промежуточные вещества [89].

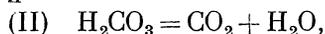
Метод быстрого сжатия. В этом методе реагирующие вещества смешиваются при низких температурах, при которых реакция протекать не может, а затем, вследствие быстрого сжатия и соответствующего адиабатического нагрева, температура их поднимается до желательного в данном опыте уровня. Для этой цели используются или высокооборотные двигатели внутреннего сгорания [90, 91], или машины однократного сжатия [92]. Для анализа кинетики реакций данные, полученные обоими этими способами, оказываются недостаточными. Зельдович [93] для определения пределов воспламеняемости смесей кислорода с сероуглеродом использовал статический метод, состоявший в том, что смесь, находившаяся вначале при давлении, меньшем атмосферного, подвергалась внезапному сжатию, которое осуществлялось посредством быстрого открытия крышки реакционного сосуда (труба длиной 1,5 м и внутренним диаметром 20 мм). Врывающийся в сосуд атмосферный воздух создает волну давления, в предельном случае — ударную волну сжатия, обеспечивающую нагрев реагирующих веществ до температуры, величина которой зависит от характеристик газа. Для наблюдения за развитием реакции во времени это сжатие должно сопровождаться быстрым гашением реакции, например посредством быстрого переноса реагирующей смеси в эвакуированный сосуд, и, следовательно, быстрого охлаждения продуктов реакции. Вариант этого статического метода сжатия может быть также разработан для изучения кинетики реакций. Дэвидсон и его сотрудники для изучения быстрых реакций использовали ударные волны [94].

Жидкие системы. Рафтоу с сотрудниками удалось измерить скорости реакций в жидких системах, наблюдая в интервале времени от 0 до 0,01 сек за изменением теплового эффекта реакции. При этом суммарное изменение температуры не превышало $0,01^\circ$ [95, 96, 97]. Применив свой метод для изучения кинетики и термодинамики быстрых реакций с угольной кислотой, Рафтон измерил повышение температуры, обусловленное протеканием химической реакции между соляной кислотой и раствором углекислого натрия, на

расстояниях 2, 5, 8 и 11 см от отверстия смесительной камеры, в которую поступают реагирующие вещества. Ему удалось таким способом выделить две ступени этой реакции:



и



а также определить константу скорости для реакции (II) в интервале температур от 0 до 37° С. Эта реакция играет большую роль в регулировании скорости выделения углекислого газа при дыхании млекопитающих. Первая реакция практически происходит мгновенно, так как время ее протекания не превышает 0,001 сек. Следующая за ней реакция (II) протекает в интервале времени до 0,05 сек.

Скорости детонации. Кистяковский и его сотрудники [98] недавно провели экспериментальное исследование скорости распространения детонации во взрывчатых смесях различной концентрации как при наличии, так и при отсутствии газообразных примесей. Стационарные детонационные волны в кислородно-водородных смесях различного состава с примесями и без примесей аргона и гелия наблюдались в трубах двух диаметров. Детонационные волны в цилиндрических трубах диаметром 1,2 и 10 см регистрировались с помощью пьезоэлектрических датчиков давления и соответствующей электронной аппаратуры. Доказано, что наблюдаемые в опытах отклонения от теории могут явиться следствием того, что теплоемкости многоатомных газов в располагаемые интервалы времени не могут достигнуть своих равновесных значений.

Столкновение плоских ударных волн с детонирующими газовыми смесями сопровождается рядом явлений, зависящих от интенсивности ударных волн. Слабые волны проходят через эти смеси, вызывая лишь медленное разложение. С увеличением интенсивности волн наблюдается небольшое увеличение скорости. Волны очень большой интенсивности немедленно вызывают детонацию. Кистяковский, Найт и Малина [99] измерили скорости детонации циана с кислородом при различных давлениях в трубах нескольких диаметров. Полученные этими авторами результаты позволили им вычислить величины теплот диссоциации азота и окиси углерода, которые оказались равными 9,76 и 11,41 эв соответственно, т. е. верхним пределам возможных значений этих величин, если последние определяют спектроскопическим методом, методом электронной бомбардировки или другими методами. Эти авторы отклоняют все возражения, основывающиеся на теории детонационных волн или на существовании систематических ошибок, связанных с мгновенными неравновесными условиями протекания реакции. Согласно Бауэру [100, стр. 95—123] их предположение о равновесии системы «весьма сомнительно». Для проверки гипотезы о том, что суммарная энергия реакции не полностью передается детонационной волне или что некоторые из внутренних степеней свободы не могут быть возбуждены в пределах располагаемого интервала времени, Кистяковский и его сотрудники провели опыты с добавлением к детонирующей смеси аргона. Подмешивание аргона привело к ожидаемому изменению скорости детонации, что, по мнению авторов, и опровергает эти гипотезы.

Методы, основанные на поглощении звука. Использование измерений скорости распространения звука для определения скорости протекания быстрых реакций в газах было предложено Нернстом и Кейтелем [101] в 1910 г. Ричардс [102] в 1939 г. критически рассмотрел некоторое число экспериментальных попыток применения этого метода. Отклонения газов от идеального состояния осложняют вычисления и затрудняют измерения при низких давлениях.

Измерения времени релаксации. Кантровиц [103] обратил внимание на то, что наблюдаемое при применении методов, основанных на поглощении звука, отставание теплоемкости в многоатомных газах может быть также обнаружено при изучении истечения газов из ударной трубы. Этот метод основан на измерении небольшой разности давлений между соответствующим образом подобранной пробой газа и газом, вытекающим из ударной трубы. Бауэр показал [100, стр. 95—123], что этот метод применим в большей степени к случаю, когда отставание теплоемкости обусловлено протеканием химической реакции, чем к случаю медленного достижения равномерного распределения энергии между различными степенями свободы, и дал глубокий теоретический анализ этой проблемы. Совместно с Густавсоном он исследовал применимость этого метода к реакции $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$. Используемая ими методика была критически рассмотрена Кантровицем [103] и Гриффитом [104].

§ 27. **Неравновесные системы и системы с неравномерным распределением энергии по степеням свободы в быстрых реакциях.** Уравнение Аррениуса — Эйринга для скорости химической реакции

$$v = Ae^{-B/T} = PZe^{-E/RT} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E/RT}$$

справедливо лишь при некоторых допущениях, а именно, что: 1) реакция является адиабатической, т. е. протекает на одной потенциальной поверхности, 2) на этой поверхности имеется область существования активированного комплекса, 3) существует равновесие между реагирующими веществами и активированными комплексами и 4) трансмиссионный коэффициент постоянен и для классических адиабатических реакций мало отличается от единицы.

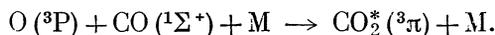
Для многих быстрых реакций одно или несколько из этих предположений могут оказаться несправедливыми. Так, первое предположение, по-видимому, никогда не оправдывается в горячих пламенах, в которых, как указывают Лейдлер и Шулер [105], реакции с участием атомов и радикалов часто протекают неадиабатически. Второе предположение не удовлетворяет реакциям ассоциации радикалов, которые должны играть определенную роль в кинетике высокотемпературных реакций. Третье предположение несправедливо для пламен, в которых, как показали спектроскопические наблюдения, имеются промежуточные вещества с аномальными температурами. Несоблюдение предположений обычно корректируется введением в уравнение для скорости реакции универсального трансмиссионного коэффициента κ . Обычно, если нет доказательств обратного, этот коэффициент принимается равным единице. Делались попытки определить действительную величину κ [106], однако они не дали существенных результатов. Вычисления, проведенные недавно де Вогелааром и Бударом [107] применительно к быстрым реакциям, протекающим при высоких температурах, для которых значения E/RT малы, показали, что для реакции типа $X + X_2 = X_2 + X$ величины κ могут стать отличными от единицы при значениях критических энергий $E_{ct} \cong 1,5E_s$, где E_s — энергия, соответствующая седловине на потенциальной поверхности. Вычисления предсказывают неупругие столкновения при высоких значениях энергии столкновений и низком значении коэффициента κ . Будар нашел подтверждение высказанной им точки зрения в проведенном недавно Шварцем, Виллиамсом и Хамиллом [108] исследовании аномальной кинетики «горячих» атомов, образующихся при фотолизе йодистого водорода, которая существенно отличается от нормальной кинетики, если только горячие атомы не замедляются благодаря добавке инертных газов до тепловых скоростей.

Недавно Шулер [109] подробно рассмотрел вопрос о происхождении неравновесных распределений в пламенах. Он напомнил об указании Эйринга

га, Уолтера и Кимбала [110] о том, что в химических реакциях, в которых происходит перераспределение энергии между различными степенями свободы, скорости реакции для каждого уровня энергии конечного состояния будут различными. Распределение продуктов по уровням энергии, полученное суммированием скоростей для каждого из уровней, в общем случае будет поэтому неравновесным. Голден и Пейзер [111], выполнившие такого рода вычисления для реакции $\text{Br} + \text{H}_2$, по-видимому, подтверждают это предположение. Равновесное распределение продуктов устанавливается посредством столкновений после завершения реакции.

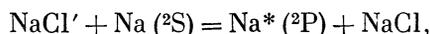
Шулер составил нижеследующий перечень элементарных процессов, которые вызывают неравновесные распределения в пламенах.

1. Электронные неравновесные распределения возникают в тех случаях, когда в результате адиабатической химической реакции образуются продукты, находящиеся главным образом в возбужденном, а не в основном электронном состоянии. В качестве примера он приводит пламя смеси окиси углерода с кислородом, в котором CO_2 образуется в возбужденном электронном $\text{CO}_2^*(^3\pi)$ -состоянии,



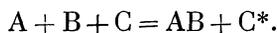
Реакции, ведущие к образованию CO_2 в основном электронном состоянии, «запрещены» принципом сохранения спина, установленным Вигнером, и происходят лишь при более низких скоростях. Наличие избыточных, по сравнению с ожидаемыми для термических реакций, количеств CO_2^* было подтверждено [112] экспериментально.

Электронное возбуждение атомов, радикалов или молекул может происходить вследствие перехода колебательной энергии в энергию электронного возбуждения при неупругих столкновениях. Гашение электронно-возбужденных частиц связано с возбуждением колебательной энергии гасящих молекул. Возможным является, следовательно, и обратный процесс. Возбуждение натрия молекулами хлористого натрия, в колебательно-возбужденном состоянии наблюдавшееся Полянью в опытах с диффузионным пламенем



недавно было рассмотрено Мэги [113].

Электронное возбуждение возникает также вследствие перехода энергии реакции к третьей частице



Известным примером такого процесса являются возбуждение атомов ртути при рекомбинации атомов водорода и обратный процесс гашения возбужденных атомов ртути молекулами водорода. Электронное возбуждение таких металлов, как Fe, Pb и Tl, наблюдавшееся в пламенах Фейдоном и Вольфхардом [114], было отнесено Томасом [115] к этому же типу процессов. Линии железа с энергией, эквивалентной 170 ккал, наблюдались только в условиях протекания весьма энергичного процесса ассоциации, для которого постулируются реакции $\text{C}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CO}$, или $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$.

2. Неравновесное распределение энергии между колебательными степенями свободы может быть обусловлено как переходом энергии от находящихся в возбужденном электронном состоянии продуктов реакции, концентрация которых превышает равновесное значение, так и неупругими соударениями. В качестве возможного примера такого рода Шулер приводит радикалы $\text{OH}(^2\Sigma^+)$, находящиеся в зоне между внутренним и внешним конусами кислородно-ацетиленового пламени, для которого колебательная «температура» достигает, по-видимому, величины 3750° K по сравнению с величиной

3000° К, соответствующей вращательной и адиабатической температуре пламени. Перераспределение начальной избыточной колебательной энергии, гасящей частицы вследствие столкновений, может привести к некоторому виду равновесного состояния, для которого характерно неравномерное распределение энергии по степеням свободы, наблюдавшееся в кислородно-ацетиленовых пламенах.

В цитированной ранее работе Голдена и Пейзера [411] высказывается предположение, что промежуточные вещества и продукты химических реакций образуются вначале с неравномерным распределением энергии между колебательными степенями свободы. Вообще говоря, на распределение энергии между колебательными (и вращательными) степенями свободы могут оказывать влияние преддиссоциации, переходы, не сопровождаемые излучением, различные возмущения. Хотя указанные явления сами по себе не вызывают неравновесных распределений, однако их можно использовать для обнаружения неравновесных состояний. Так, работа Дюри [416] показала, что в пламени по мере приближения условий к термическому равновесию преддиссоциация для ${}^2\Sigma^- - {}^2\Pi$ системы СН исчезает. Преддиссоциация $\text{OH}({}^2\Sigma^+)$ и $\text{OH}({}^2\Sigma^-)$ в совокупности с избыточной концентрацией атомов водорода или кислорода сами по себе указывают на колебательное неравновесное распределение $\text{OH}({}^2\Sigma^+)$ во внутренних конусах кислородно-водородного, а также кислородно-ацетиленового пламен.

3. Вращательное неравновесное распределение может возникнуть как непосредственно в ходе химической реакции, так и при физическом гашении электронно-возбужденных частиц. Кроме того, нетермическим вращательным возбуждением и распределением могут обладать осколки многоатомных молекул, распад которых происходит в результате соударения с частицами, имеющими большие энергии. Это явление могло бы проявиться в спектре в том случае, если одновременно с делением молекул происходило бы электронное возбуждение. Именно этому механизму часто приписывают аномальное вращательное возбуждение, наблюдаемое в пламенах.

4. Нет сомнения в том, что в процессе протекания быстрых реакций возникают также и поступательные неравновесные распределения. Однако экспериментальные трудности, связанные с определением поступательных распределений, требуют для демонстрации этого утверждения крайне тонких опытов [417].

В связи с проблемой неравновесного распределения продуктов реакции интересно, по-видимому, напомнить о работе, проведенной Одюбером перед второй мировой войной. В этой работе присутствие неравновесных продуктов обнаруживалось с помощью фотонных счетчиков, в частности с помощью фотоэлектрического счетчика из CuI . Одюбер [418, стр. 263] признает, что применявшиеся им счетчики вели себя весьма капризно, вследствие чего сами исследования оказались «весьма неблагоприятными». Этим объясняется, почему до сих пор так мало физико-химиков берутся за такого рода исследования. Тем не менее Одюбер считает, что большинство химических реакций сопровождается испусканием ультрафиолетового излучения с энергиями в 150—160 ккал, что не просто объяснить, основываясь на данных классической химической кинетики. В числе исследованных реакций были реакции окисления углерода и диссоциации азотисто-водородной кислоты и ее солей. В последнем случае были обнаружены возбужденные молекулы азота, средняя продолжительность жизни которых при нормальном давлении составляла $2 \cdot 10^{-3}$ сек и повышалась до $5 \cdot 10^{-2}$ сек при давлении в 2 см рт. ст. Из этой работы следует, что, принимая во внимание наблюдавшееся за последние годы успехи в развитии фотонных счетчиков, было бы весьма желательно вновь вернуться к этому методу изучения химических реакций, особенно быстрых химических реакций.

§ 28. Устойчивость неравновесных состояний. Устойчивость неравновесного состояния зависит, согласно Шулеру, от: 1) величины и типа отклонения от равновесного распределения, возникающего в процессе протекания химической реакции, а также характера последующих процессов передачи энергии, 2) числа и эффективности столкновений, дающих равновесное состояние и 3) взаимодействия этих двух факторов.

Что касается влияния числа столкновений, то о нем можно судить по влиянию, которое оказывает на процессы горения давление. Опыты Гейдона и Вольфхарда [119], а также Шулера и Бройда [120] показывают, что в кислородно-ацетиленовом пламени вращательная «температура» радикалов $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ постепенно падает с 9000°K при давлении 1,5 мм рт. ст. до температур, близких к адиабатической температуре в 3320°K при давлениях 760 мм рт. ст. Данные о влиянии других факторов чрезвычайно бедны.

Шулер [109] предпринял попытку создать теорию неравновесного стационарного состояния в пламенах, которые схематически можно считать однородно-непрерывной открытой системой. Такая модель процесса, в которой принята неизменность концентраций компонентов во времени и пространстве, существенно облегчает теоретическое рассмотрение вопроса. В теории стационарного состояния Боденштейна принимается, что время существования радикалов и атомов мало по сравнению с временем протекания реакции, а поэтому $\frac{d[R]}{dt} = 0$, где [R] — стационарная концентрация промежуточного вещества. В открытых реакционных системах стационарное состояние действительно характеризуется инвариантностью концентрации по времени для всех частиц, вследствие чего в основу теоретического анализа могут быть положены уравнения сохранения массы для всех частиц, вступающих в реакцию. Шулер продемонстрировал применимость своей теории на простейшем примере определения изменения неравновесного электронного распределения в зависимости от давления.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Bodenstein M., Z. physik. Chem. 13, 56 (1894); 22, 1 (1897); 29, 295 (1898).
2. Kistiakowsky G. B., J. Am. Chem. Soc. 50, 2315 (1928).
3. Taylor A. H., Crist R. H., J. Am. Chem. Soc. 63, 1377 (1941).
4. Christiansen J. A., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd., 1, 14 (1919).
5. Polanyi M., Z. Elektrochem. 26, 50 (1920).
6. Herzfeld K. F., Ann. Physik 57, 635 (1919); Z. Elektrochem. 25, 301 (1919).
7. Bodenstein M., Z. physik. Chem. 85, 329 (1913).
8. Bodenstein M., Lind S. C., Z. physik. Chem. 57, 168 (1907).
9. Trautz M., Z. anorg. u. allgem. Chem. 102, 81 (1919).
10. Lewis W. C., McC., J. Chem. Soc. London 113, 471 (1918).
11. Jost W., Z. physik. Chem. B3, 95 (1929).
- 11a. Hinshelwood C. N., Kinetics of Chemical Change, Oxford Univ. Press, 1940.
12. Morse P. M., Phys. Rev. 34, 57 (1929).
- 12a. London F., Z. Elektrochem. 35, 552 (1929).
13. Altar W., Eyring H., J. Chem. Phys. 4, 661 (1936).
14. Eyring H., Polanyi M., Z. physik. Chem. B12, 279 (1931).
15. Eyring H., J. Am. Chem. Soc. 53, 2537 (1931); 54, 3191 (1932); Chem. Revs. 10, 103 (1932).
16. Eyring H., J. Chem. Soc. 3, 107 (1935).
17. Hirschfelder J. O., Eyring H., Topley B., J. Chem. Phys. 4, 170 (1936).
18. Farkas A., Farkas L., Proc. Roy. Soc. London A152, 124 (1935).
19. Soper F. G., J. Chem. Soc. 138, 1393 (1935).
20. Lindemann F. A., Trans. Faraday Soc. 17, 598 (1922).
21. Daniels F., Johnston E. H., J. Am. Chem. Soc. 43, 53 (1921).
22. Polanyi M., Wigner E., Z. physik. Chem. 139, 439 (1928).
23. Rabinowitch E., Wood W. C., Trans. Faraday Soc. 32, 907 (1936); J. Chem. Phys. 4, 497 (1936).

24. Bodenstein M., *Helv. Chim. Acta* 18, 743 (1935).
25. Hinshelwood C. N., Mitchell J. W., *J. Chem. Soc.* 139, 378 (1936).
26. Polanyi M., *Atomic Reactions*, Williams and Norgate, London, 1932.
27. Smith J. O., Taylor H. S., *J. Chem. Phys.* 7, 390 (1939); 8, 543 (1940).
28. Trotman-Dickenson A. F., Burchard L. R., Steacie E. W. R., *J. Chem. Phys.* 19, 163—169 (1951).
29. Szwarc M., *J. Chem. Phys.* 16, 128 (1948).
30. Rice F. O., Rice K. K., *The Aliphatic Free Radicals*, John Hopkins Univ. Press, 1935.
31. Taylor H. S., Tobolsky A. V., *J. Am. Chem. Soc.* 67, 2063 (1945).
32. Grassie N., Melville H. W., *Proc. Roy. Soc. London A*199, 1—14 (1949).
33. Polanyi M., *Z. Elektrochem.* 35, 561 (1929).
34. Kistiakowsky G. B., *J. Am. Chem. Soc.* 52, 1868 (1930).
- 34a. Harteck P., Kopsch U., *Z. physik. Chem.* B12, 327 (1931).
35. Jungers L. C., Taylor H. S., *J. Chem. Phys.* 6, 325 (1938).
36. Taylor H. S., Jones W. H., *J. Am. Chem. Soc.* 52, 111 (1930).
37. Taylor H. S., Jungers J. C., *Trans. Faraday Soc.* 33, 1353 (1937).
38. Rice F. O., Herzfeld K. F., *J. Am. Chem. Soc.* 56, 284 (1934).
39. Leermakers J. A., *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1899 (1934).
40. Allen A. O., Sickman D. V., *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2031 (1934).
41. Dodd R. E., *Trans. Faraday Soc.* 47, 56 (1951).
42. Echols L. S., Pease R. N., *J. Am. Chem. Soc.* 61, 208, 1024 (1939).
43. Steacie E. W. R., Folkins H. O., *Can. J. Research B*17, 105 (1939); B18, 1 (1940).
44. Stubbs F. J., Hinshelwood C. N., *Proc. Roy. Soc. London A*200, 458 (1950); A201, 18 (1950); with Ingold K. U. A203, 486 (1950).
45. Mitchell A. E., Marshall A. L., *J. Chem. Soc. London* 123, 2448 (1923).
46. Alyea H. N., *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1324 (1931).
47. Alyea H. N., Haber F., *Z. physik. Chem.* B10, 193 (1930).
48. Pease R. N., Cheseboro P., *Proc. Natl. Acad. Sci. US* 14, 472 (1928).
49. Semenov N., *Z. physik. Chem.* 46, 109 (1927).
- 49a. Lewis B., von Elbe G., *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, 1951.
50. Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361 (1918).
51. Beeck O., *Advances in Catalysis*, vol. 11, Academic Press, 1950; *Discussions Faraday Soc.* 8, 118 (1950).
52. Emmett P. H., Brunauer S., *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1732 (1940).
53. Taylor H. S., *Trans. Faraday Soc.* 38, 137 (1932).
54. Волькенштейн Ф. Ф., *Журн. физ. химии* 21, 163 (1947); 23, 917 (1949).
55. Волькенштейн Ф. Ф., *Журн. физ. химии* 22, 311 (1948).
56. Boudart M., *Thesis. Princeton Univ.*, 1950.
57. Зельдович Я. Б., *Acta Physicochim. URSS* 1, 449 (1934).
58. Рагинский С., Зельдович Я. Б., *Acta Physicochim. URSS* 1, 554—575 (1934).
59. Taylor H. A., Thon N., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4169 (1952).
60. Halsey G., Taylor H. S., *J. Chem. Phys.* 15, 624 (1947).
61. Taylor H. S., *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, Interscience, 1949.
62. Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2798 (1932).
63. Langmuir I., *Trans. Faraday Soc.* 17, 607—621 (1922).
64. Jungers J. C. et al., *Bull. soc. Chim. belge* 54, 303 (1945); 55, 160 (1946); 57, 618 (1948); 56, 210, 246 (1949); *J. chim. phys.* 47, 139 (1950).
65. Куммер J. Т., Emmett P. H., *J. Chem. Phys.* 19, 289 (1951).
66. Taylor H. S., Jungers J. C., *J. Am. Chem. Soc.* 57, 660 (1935).
67. Куммер J. Т., Emmett P. H., *Brookhaven Conf. Rept.* 2, 1 (1949).
68. Темкин М., Пыжев В., *Acta Physicochim. URSS* 12, 327 (1940).
69. Brunauer S., Love K. S., Keenan R. G., *J. Am. Chem. Soc.* 64, 751 (1942).
70. Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2263 (1916).
71. Lewis G. N., *Z. physik. Chem.* 52, 310 (1905).
72. Pease R. N., Taylor H. S., *J. Am. Chem. Soc.* 43, 2179 (1921).
73. Fry H. S., Otto C. E., *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1138 (1923).
74. Семенов Н. Н., *Цепные реакции*, Госхимтехиздат, 1934.
75. Garner W. E., Maggs J., *Proc. Roy. Soc. London A*172, 299 (1939).
76. Wischin A., *Proc. Roy. Soc. London A*172, 314 (1939).
77. Mott N. F., *Proc. Roy. Soc. London A*172, 325 (1939).
78. Gurney R. W., Mott N. F., *Proc. Roy. Soc. London A*164, 151 (1938).
79. Thomas J. G. N., Tompkins F. C., *Proc. Roy. Soc. London A*209, 550 (1951).

80. Alexander L. G., Baron T., Comings E. W., Transport of momentum, mass and heat in turbulent jets. Contract N6-ori-71 Tech. Rept. 8, Urbana, 1950.
81. Sheiferd C. B., Lapple C. E., *Ind. Eng. Chem.* **31**, 972—984 (1939); **32**, 1246 (1940).
82. Johnson H. S., Yost D. C., *J. Chem. Phys.* **17**, 386 (1949).
83. Crawford B. R., Cowan G. R., *Nav. Ord. Contract 10346 Progress Rept. Univ. Minn., Jan. 1952.*
84. Eltenton G. C., *J. Chem. Phys.* **15**, 455, 465, 474 (1947).
85. Lossing F. P., Tickner A. W., *J. Chem. Phys.* **20**, 907 (1952); Ingold K. U., Lossing F. P., *Can. J. Chem.* **31**, 30 (1953).
86. Bawn C. H. E., *Ann. Repts. on Progress Chem., Chem. Soc. London* **39**, 36 (1942).
87. Garvin D., Kistiakowsky G. B., *J. Chem. Phys.* **20**, 105 (1952).
88. Porter G., *Proc. Roy. Soc. London A200*, 284 (1950); *Discussions Faraday Soc.* **9**, 60 (1950).
89. Porter G., Wright F. J., *Z. Elektrochem.* **56**, 782 (1952).
90. Retailiau E., Ricardo H. A., Jones M. K. C., *Am. Scientist* **39**, 656 (1951).
91. Walcutt C., Rifkin E. B., *Ind. Eng. Chem.* **43**, 2844 (1951).
92. Taylor C. F. et al., *S.A.E. Quart. Trans.* **4**, 231 (1950).
93. Гершанк, Зельдович и Розловский, *Журн. физ. химии* **24**, 85 (1950).
94. Carrington T., Davidson N., *J. Chem. Phys.* **19**, 1313 (1951).
95. Hartridge H., Roughton F. J. W., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **22**, 426 (1924).
96. Bateman J. B., Roughton F. J. W., *Biochem. J. London* **29**, 2622 (1935).
97. Roughton F. J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2930 (1941).
98. Beretz D. J., Greene E. F., Kistiakowsky G. B., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1080—1086 (1950).
99. Kistiakowsky G. B., Knight H. T., Malina M. E., *J. Chem. Phys.* **20**, 876 (1952).
100. Bauer S. H. L., Farkas Memorial Volume. Research Council Special Publication 1. Jerusalem, 1952.
101. Keutel F., *Inaug. Dissertation, Univ. Berlin*, 1910.
102. Richards W. T., *Revs. Mod. Phys.* **11**, 36 (1939).
103. Kantrowitz A., *J. Chem. Phys.* **14**, 150 (1946); Huber P. W., Kantrowitz A., *J. Chem. Phys.* **15**, 275 (1947).
104. Griffith W. C., Ph. D. Dissertation, Harvard Univ., 1949; *J. Appl. Phys.* **21**, 1319 (1950).
105. Laidler K. J., Shuler K. E., *Chem. Revs.* **48**, 153 (1951).
106. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, 1941.
107. De Vogelaare R., Boudart M., *Неопубликованные исследования, Forrestal Research Center, Princeton*, 1952.
108. Schwarz H. A., Williams R. R., Hamill W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6007 (1952).
109. Shuler K. E., *J. Phys. Chem.* **57**, 396 (1953).
110. Eyring H., Walter J., Kimball G. E., *Quantum Chemistry*, Chap. XVI, Wiley, 1944.
111. Golden S., Peiser A. M., *J. Chem. Phys.* **17**, 630 (1949).
112. Кондратьева Е., Кондратьев В., *Acta Physicochim. URSS* **4**, 547 (1936); **6**, 625, 748 (1937).
113. Magee J. L., *J. Chem. Phys.* **8**, 687 (1940).
114. Gaydon A. G., Wolfhard H. G., *Proc. Roy. Soc. London A205*, 118 (1951).
115. Thomas N., *J. Chem. Phys.* **20**, 899 (1952).
116. Durie R. A., *Proc. Roy. Soc. London A65*, 125 (1952).
117. Prigogin I., Chronet E., *Physica* **15**, 913 (1949); Prigogin I., Mahieu M., *Physica* **16**, 51 (1950); Takayanagi K., *Progress Theoret. Phys. Japan* **6**, 486 (1951).
118. Audubert R., *Contribution to the Study of Molecular Structure*. Desoer, Liege, 1947.
119. Gaydon A. G., Wolfhard H. G., *Proc. Roy. Soc. London A194*, 169 (1948).
120. Shuler K. E., Broida H. P., *J. Chem. Phys.* **20**, 1383 (1952); Broida H. P., Lalos G. T., *J. Chem. Phys.* **20**, 1466 (1952); Kane W. R., Broida H. P., *J. Chem. Phys.* **21**, 347 (1953).

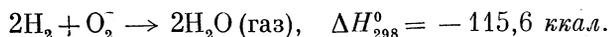
КИНЕТИКА НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

Роберт Н. Пиз

Наряду с установлением общих характеристик процессов, зависящих от скоростей протекания реакций, а также методов, с помощью которых получают опытные данные, интересно описать с некоторыми подробностями поведение различных индивидуальных систем¹⁾.

В связи с этим необходимо сказать следующее. Несмотря на то, что изучение горения в условиях, которые неизбежно приводят к высоким температурам и скоростям, представляет значительный интерес, почти все физико-химические исследования горения выполнены при сравнительно низких температурах, когда скорости реакций весьма невелики и имеется возможность производить наблюдения. Это имеет то преимущество, что реакции развиваются в течение значительного периода времени. Недостаток же подобных исследований заключается в том, что преобладающие элементарные реакции могут значительно отличаться от реакций, управляющих процессами, которые протекают при высоких температурах. Вследствие этого возникает вопрос об определении роли химической кинетики в пламенах и взрывах по сравнению с ролью макро- и микроскопических процессов переноса (диффузия, теплопроводность, конвекция, турбулентность и др.). Кроме того, имеет значение то обстоятельство, что детали даже простейших реакций еще не вполне изучены. Таким образом, материал, который будет изложен ниже, должен рассматриваться скорее как изложение современной точки зрения на протекание процессов горения, чем как система окончательных утверждений.

§ 1. Реакция водорода с кислородом. Первая реакция, которая будет описана, производит обманчивое впечатление простой реакции между двумя элементарными газами: водородом и кислородом. Так как конечным продуктом реакции является вода, то легко написать следующее уравнение этой реакции [12]:



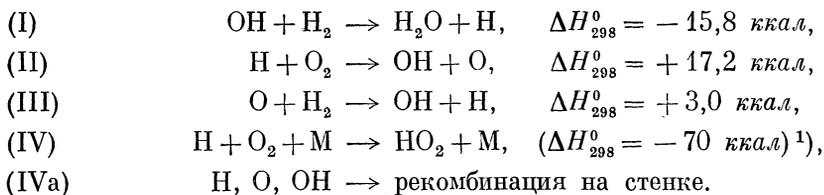
В таком представлении реакция будет тримолекулярной (или реакцией третьего порядка), и в действительности первоначально она так и характеризовалась. Однако, как это будет видно из последующего, она протекает гораздо более сложно. Была предложена целая дюжина индивидуальных стадий (элементарных реакций), входящих в общий процесс [2, 3, 4].

¹⁾ В монографии Льюиса и Эльбе [1] можно найти более подробное рассмотрение этих реакций, чем это возможно сделать в данной работе.

Реакция показывает, что она представляет собой разветвленную цепь, в которой активными центрами являются атомы водорода и кислорода, гидроксильные радикалы и квазимолекулы HO_2 . Существеннейшей характеристикой такой реакции является существование предельной области, внезапно обрывающейся при больших давлениях, впервые открытой Хиншельвудом [4]. Дальнейшие исследования установили существование соответствующего предела при низком давлении и, кроме того, третьего предела при высоких температурах и давлениях.

Общее течение процесса лучше всего можно понять из рассмотрения рис. 15, который иллюстрирует пределы воспламенения смеси $2\text{H}_2 : 1\text{O}_2$ в кварцевом реакционном сосуде. Три предела, обозначенных как нижний, верхний и тепловой, носят также названия первого, второго и третьего пределов. *Верхний*, или *второй*, предел может быть достигнут после первой подачи водорода в реакционный сосуд при давлении (в основном), большем предельного, рассчитанного по кислороду. Если откачка сосуда производится медленно, то при достижении предела происходит взрыв. Подобным же образом может быть достигнут *нижний*, или *первый*, предел: реагирующая смесь медленно впускается в эвакуированный сосуд до тех пор, пока взрыв не будет отмечен пульсацией давления и слабой вспышкой.

Возможность разветвления цепей впервые была обнаружена Христиансеном и Крамером [5]. Это понятие было применено Семеновым [6] к окислению фосфора при низком давлении, а также Хиншельвудом [4, 7] к воспламенению водородо-кислородных смесей, также при низком давлении. В последнем случае принятый механизм включал следующие реакции [1]:



Разветвление идет через реакции (II) и (III), дополненные реакцией (I). Вследствие этого число атомов, а поэтому и скорость реакции имеют стремление возрастать в геометрической прогрессии. Противоположными этим процессам являются два процесса (IV) и (IVa), которые поглощают атомы и соответствуют второму и первому пределам. Заметим, что первоначальная реакция, производящая атом, является неопределенной. В действительности любой случайный процесс будет подходящим, например ионизация посредством остаточной радиоактивности или посредством космических лучей. Принципиально необходимо только, чтобы был произведен один атом.

Второй предел. Что касается второго, или верхнего, предела по давлению то нужно отметить, что реакция (IV) представляет собой замену реакции (II) в реакции $\text{H} + \text{O}_2$. В присутствии третьего тела М, которым может быть

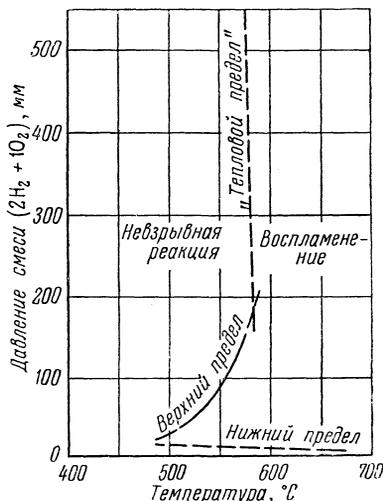
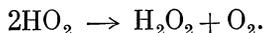


Рис. 15. Пределы воспламенения для углеводородо-кислородных смесей ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$).

¹⁾ Основываясь на реакции $2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\Delta H_{298}^0 = -138,0 \text{ ккал}$.

любая другая молекула, тримолекулярное соударение допускает стабилизацию комплекса HO_2 . Предполагают, что эта квазимолекула обладает достаточной стабильностью, что дает ей возможность достигать стенки и вступать в реакцию с другими подобными же молекулами, чтобы образовать воду или перекись водорода¹⁾, т. е.



Так как реакция (IV) имеет более высокий порядок, то ее скорость возрастает вместе с давлением по отношению к реакции (II) и в конце концов останавливает разветвление.

Анализ этого механизма с помощью обычно принимаемых допущений о стационарности производится следующим образом. В невзрывной области, непосредственно над вторым пределом, скорости разветвления цепей (II) и (III) и скорость отрыва цепи (IV) равны,

$$k_2 [\text{H}] [\text{O}_2] + k_3 [\text{O}] [\text{H}_2] = k_4 [\text{H}] [\text{O}_2] [\text{M}].$$

Далее, скорости образования и расходования атомов кислорода в реакциях (II) и (III) также примерно равны

$$k_2 [\text{H}] [\text{O}_2] = k_3 [\text{O}] [\text{H}_2],$$

так что

$$2k_2 [\text{H}] [\text{O}_2] = k_4 [\text{H}] [\text{O}_2] [\text{M}],$$

откуда

$$2k_2 = k_4 [\text{M}],$$

что принимается в качестве условия, определяющего второй предел. Взрыв здесь получается тогда, когда $k_4 [\text{M}]$ становится меньше, чем $2k_2$. Это происходит в том случае, когда общее давление, и следовательно $[\text{M}]$, устанавливается ниже предельной величины²⁾.

Этот вывод можно сопоставить с экспериментальными данными следующим образом. Каждый вид молекулы M будет иметь собственную величину k_4 , зависящую от ее поперечного сечения при соударении, средней скорости и удельной активности при стабилизации HO_2 . Если только присутствуют водород и кислород, то величина $k_4 [\text{M}]$ может быть разбита на две составляющие $k_{\text{H}_2} [\text{H}_2]$ и $k_{\text{O}_2} [\text{O}_2]$. Таким образом,

$$2k_2 = k_{\text{H}_2} [\text{H}_2] + k_{\text{O}_2} [\text{O}_2],$$

откуда

$$[\text{H}_2] = \frac{2k_2}{k_{\text{H}_2}} - \frac{k_{\text{O}_2}}{k_{\text{H}_2}} [\text{O}_2].$$

График зависимости $[\text{H}_2]$ от $[\text{O}_2]$ для различных предельных смесей представляет собой прямую линию. Наклон этой прямой определяется отношением относительных эффективностей двух видов стабилизирующих молекул. Этот график, приведенный на рис. 16, взят из работ Фроста и Элиа [10] и выражается уравнением

$$p_{\text{H}_2} = 28,9 - 0,304 p_{\text{O}_2}.$$

Величину $k_{\text{O}_2}/k_{\text{H}_2} = 0,304$ можно сравнить с значением 0,42, вычисленным на основании кинетической теории соударений (таблица 7).

¹⁾ Перекись водорода получается в качестве продукта невзрывной реакции [8,9].

²⁾ Величины k представляют собой константы скорости реакций, соответствующих индексам. Квадратные скобки означают концентрацию.

Этот метод можно распространить на молекулы М других типов, входящие в качестве третьих тел, если написать:

$$2k_2 = k_{\text{H}_2} [\text{H}_2] + k_{\text{O}_2} [\text{O}_2] + k_{\text{M}} [\text{M}],$$

$$[\text{H}_2] + \frac{k_{\text{O}_2}}{k_{\text{H}_2}} [\text{O}_2] = \frac{2k_2}{k_{\text{H}_2}} - \frac{k_{\text{M}}}{k_{\text{H}_2}} [\text{M}].$$

Зная величину $k_{\text{O}_2}/k_{\text{H}_2}$ и график зависимости $[\text{H}_2] + k_{\text{O}_2}/k_{\text{H}_2} [\text{O}_2]$ от $[\text{M}]$, мы можем получить отношение $k_{\text{M}}/k_{\text{H}_2}$, которое представляет собой эффективность добавляемого газа М по отношению к водороду. Поступая таким образом, Эльбе и Льюис [2], так же как и другие исследователи, сравнивали эффективности ряда газов с водородом. Результаты приведены в таблице 7. Вычисленные отношения получены сравнением произведений квадратов средних диаметров молекул и приведенных масс для HO_2 и данного газа.

Заметим, что CO_2 и H_2O обладают большей эффективностью, чем можно было бы ожидать, исходя только из соударений, т. е. эти газы подавляют взрыв при парциальных давлениях более низких, чем вычисленные. Такой результат можно объяснить более высокими теплоемкостями CO_2 и H_2O или некоторым специфическим химическим взаимодействием.

Таблица 7

Сравнение газов, служащих в качестве третьих тел для подавления взрыва водородо-кислородных смесей. Второй предел

Газовая смесь	Опыт	Вычисление
O_2/H_2	0,35	0,42
N_2/H_2	0,43	0,46
CO_2/H_2	1,47	0,43
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	14,3	0,6—0,9
He/A	1,80	1,60

эвакуированного кварцевого сосуда, в случае такого же сосуда, заполненного длинными кварцевыми трубками, а также в случае фарфорового сосуда для смеси $2\text{H}_2 : 1\text{O}_2$ при 500°C . С другой стороны, данные Фроста и Элиа (рис. 16) указывают на то, что такие смеси с отношением 2 : 1 расположены снаружи области воспламенения при 500°C , хотя они тесно примыкают к переходной зоне между первым и вторым пределами. Существенная разница в двух сериях экспериментов обуславливается тем фактом, что Фрост и Элиа применяли реакционный сосуд, который был покрыт хлористым калием, что подавляло невзрывную реакцию над вторым пределом [11]. Непостоянство данных для переходной зоны между первым и вторым пределами действитель-

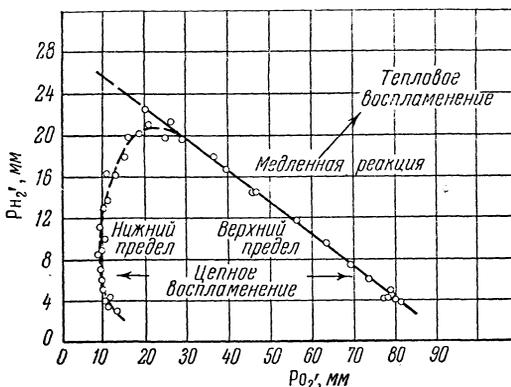


Рис. 16. Пределы воспламенения водородо-кислородных смесей при 500°C (Фрост и Элиа).

нось можно объяснить более высокими теплоемкостями CO_2 и H_2O или некоторым специфическим химическим взаимодействием. Высокая эффективность водяных паров особенно существенна, так как вода является продуктом реакции.

Приведенные выше формулы подразумевают отсутствие влияния поверхности на второй предел, так как реакции (I)—(IV) протекают в газовой фазе; реакция (IVa), которая представляет потерю атомов на поверхности, сохраняется для первого предела при гораздо более низких давлениях. Такая независимость от поверхности была указана в первоначальных опытах Томпсона и Хиншельвуда [4], которые нашли, по существу, те же пределы в случае

но доказано результатами исследований Эльбе и Льюиса [2], установивших влияние размеров сосуда и материала покрытия (рис. 17). Основываясь на данных Фроста и Элиа (рис. 16), было бы желательно произвести такие сравнения влияния поверхности для смесей, богатых кислородом, или по крайней мере подтвердить то, что условия в действительности соответствуют второму пределу.

Дальнейшие данные о втором пределе можно получить из температурной зависимости. Уравнение

$$[H_2] = \frac{2k_2}{k_{H_2}} - \frac{k_{O_2}}{k_{H_2}} [O_2]$$

дает возможность определить отношения $2k_2/k_{H_2}$ и k_{O_2}/k_{H_2} . Данные Фроста и Элиа указывают на то, что последнее отношение имеет почти постоянную величину, равную 0,30, в интервале температур 480—540°. Как уже указывалось, эта величина близка к величине 0,42, полученной на основании механизма соударения для реакции (IV), и так как при этом учитывается только квадратный корень из T , то нельзя ожидать влияния температуры. Графическое определение величины $2k_2/k_{H_2}$ дает значения 20 мм для 480°, 30 мм для 500°, 44 мм для 520° и 62 мм для 540° С. График зависимости $\ln 2k_2/k_{H_2}$ от $1/T$, построенный на основании уравнения Аррениуса

$$\ln k = -\frac{E_A}{2,3RT} + \text{const},$$

дает чистую энергию активации, равную 23 000 калорий. Эта величина равна разности $(E_2 - E_{H_2})$ между энергиями активаций реакций (II) и (IV); последняя относится к водороду, как к стабилизирующей молекуле. Если теперь считать энергию активации реакции (IV) близкой к нулю, что можно предположить, имея в виду, что связи в процессе не разорваны и что реакция, вероятно, экзотермическая, то эта энергия активации применима в значительной степени к реакции (II).

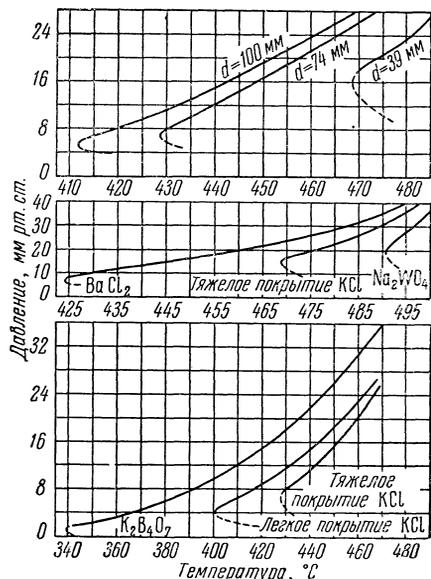
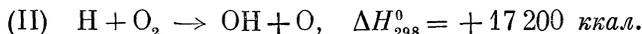


Рис. 17. Воспламенение водородо-кислородных смесей. Пересечение первого и второго пределов воспламенения в результате воздействия диаметра сосуда и поверхности облицовки (по Льюису и Эльбе). Вверху: различные диаметры сосуда d . Тяжелое покрытие KCl. В середине: различные материалы облицовки. Диаметр сосуда 3,9 см. Внизу: различные облицовки, соли калия. Диаметр сосуда 7,4 см.

Из термодинамических данных для реакции (II) имеем [12]:



Энергия активации для этого эндотермического процесса должна быть равна этой величине или превышать ее. Эти условия выполняются, если $E_2 = 23\,000 \text{ ккал.}$ Таким образом, по всем расчетам предполагаемый механизм оказывается самосогласующимся.

Первый предел. Имея в виду первый, или нижний, предел, можно допустить, что цепи обрываются благодаря адсорбции активных центров (H, O, OH) на стенках с последующим взаимным разрушением под действием рекомбинации (IVa). Этот процесс должен, очевидно, облегчаться благодаря умень-

шению давления, которое увеличивает коэффициенты диффузии активных центров, или вследствие уменьшения диаметра сосуда, который также будет зависеть от эффективности самой стенки. Благодаря последней причине оказалось трудным получить повторяющиеся результаты. Не только данная поверхность требует точного выдерживания условий, но также различные поверхности стенок определяют совершенно различные пределы. Это уже иллюстрировалось наблюдениями Льюиса и Эльбе (рис. 17). Дальнейшее подтверждение было получено из опытов Семеновой, Байрона и Налбандяна [13], которые нашли, что при применении реакционного сосуда из свежесплавленного пирекса нижний предел (50%-ная смесь, 515° С) был порядка 0,2 мм, тогда как для кварцевого сосуда он был близок к 10 мм.

Эффективной поверхностью является такая поверхность, которая нейтрализует большинство атомов или радикалов при одном соприкосновении, т. е. такая поверхность, для которой отражаемость мала.

При этих условиях устанавливается градиент концентраций и требуются относительно высокие давления реагентов или добавляемых инертных веществ для того, чтобы вызвать взрыв. Это очевидно для случая кварцевых поверхностей и пирекса с покрытием из KCl (Фрост и Элиа). С другой стороны, если много или большинство активных центров отражается, то их градиенты концентрации стремятся выравняться и критические концентрации для взрыва могут быть достигнуты при значительно более низких давлениях реагентов (литой пирекс). Благодаря этому для кварца можно ожидать «влияния инертного газа» ($p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2}$ понижается при добавлении инертного газа), а для литого пирекса это влияние выражено менее резко. Это следует из результатов Байрона и Налбандяна. При температуре 515° С литой пирексовый сосуд дает нижний предел, равный 0,15 мм, на который не действует добавление аргона с давлением 0,15 мм (полное давление 0,30 мм), тогда как в случае кварца нижний предел, равный 11,2 мм, понижается до 7,3 мм при добавлении аргона с давлением 14,5 мм. Подобное влияние инертного газа для кварца предварительно было обследовано Хиншельвудом и Мальвин-Хьюгом [14]. Таким образом, в качественном отношении зависимость нижнего предела от поверхности подтверждается.

Дальнейшее доказательство существенного влияния поверхности было получено при изучении влияния диаметра сосуда на нижний предел давления. При прочих равных условиях можно ожидать, что взрыв будет легче вызвать (предел будет ниже) в сосуде большего диаметра, так как в этом случае отношение поверхности к объему будет меньше. Это может быть положено в основу количественных определений величин пути, по которому активные центры в конце концов достигают стенки. Очевидно, что если даже малая доля соударений между активными центрами и реагирующей молекулой химически эффективна, т. е. если реакция имеет заметную энергию активации, то активные центры могут достигать стенки и быть нейтрализованы перед тем, как разовьются разветвленные цепи. Согласно соотношению Эйнштейна — Смолуховского среднее перемещение x молекулы или атома за время t можно определить из соотношения [15]

$$\bar{x}^2 = \frac{4}{3\pi} \bar{u} \lambda t,$$

где \bar{u} есть средняя скорость и λ — средняя величина свободного пробега молекулы. Так как число соударений Z' , которое претерпевает молекула или атом за время t , равно

$$Z' = \frac{\bar{u} t}{\lambda}.$$

то

$$Z' = \frac{3\pi}{4} \frac{\bar{x}^2}{\lambda^2}.$$

Это — среднее число соударений, которое претерпевает молекула на пути \bar{x} .

Предположим теперь, что \bar{x} тождественно радиусу r реакционного сосуда и что Z' берется таким, что оно равно среднему числу соударений, требующемуся для того, чтобы обеспечить точное разветвление цепи для взрыва. Тогда, так как λ изменяется обратно полному давлению p (постоянный состав), то условие для взрыва может быть выражено следующим образом:

$$p^2 r^2 = \text{const},$$

или

$$pd = \text{const},$$

где d есть диаметр сосуда.

Оказалось, что это соотношение выполняется приближенно. Например, данные Семеновой [13], Хиншельвуда и Мальвин-Хьюга [14] показывают приближенное постоянство (таблица 8). Очевидно, однако, что индивидуальные различия поверхностей реакционных сосудов оказывают очень значительное влияние.

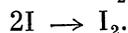
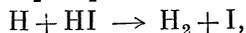
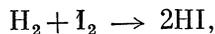
Таблица 8

Влияние диаметра сосуда на нижний предел

	p , мм рт. ст.	d , мм	pd
Литые пирексовые сосуды (Семенова)			
420° С	1,06	10,2	10,8
	0,76	15,7	11,9
	0,60	20,0	12,0
	0,40	30,0	12,0
564° С	0,32	10,2	3,3
	0,30	15,7	4,7
	0,20	20,0	4,0
	0,14	30,0	4,2
Кварцевые сосуды (Хиншельвуд)			
550° С	3,64	18,0	65,0
	2,85	32,0	91,0
	0,91	49,0	45,0
	0,76	54,0	73,0
	1,36	54,0	41,0

Это все, что можно пока сказать о нижнем пределе. Трудности эксперимента до сих пор мешали количественной и более детальной обработке. Тем не менее можно сказать, что предположение о разрушении цепи на стенке (реакция (IVa)) качественно подтверждается.

Другие особые влияния на воспламенение при низком давлении. Перед тем как закончить рассмотрение верхнего и нижнего пределов, необходимо упомянуть о некоторых дальнейших особых влияниях добавляемых газов. Найдено, например, что йод (введенный в виде изопропиловой соли йодистоводородной кислоты) совершенно подавляет воспламенение при низком давлении [16], возможно в соответствии с реакциями



С другой стороны, перекись азота в малых количествах, которые определяются парциальным давлением, выражаемым долями миллиметра, дает значительное понижение температуры, при которой может возникнуть взрыв [17, 18] (примерно от 470 до 370° С). Далее имеются как верхний, так и нижний пределы давления окиси азота, как если бы этот газ мог содействовать как обрыву цепей, так и их разветвлению.

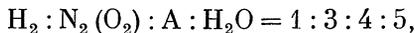
Поразительны также опыты Хабера и Элиа [19] по выявлению влияния поверхности на начало воспламенения. В этих опытах горячие струи водорода и кислорода ударялись друг о друга в сосуде, через который протекал азот, а точка их соударения наблюдалась через окно. В области низкого давления не наблюдалось воспламенения до тех пор, пока в нее не вводился стержень из стекла, кварца или фарфора. Тогда начиналось воспламенение, но оно прекращалось после того, как стержень вынимался. Железо или медь, но не алюминий, давали тот же эффект. Это указывает на то, что материал поверхности играет существенную роль в возникновении условий для разветвления. Возможно, что реакция на поверхности как-то влияет на первичное образование атомов и радикалов и что этой реакции способствует стеклянный или кварцевый стержень. В этой связи можно упомянуть о том, что Гарстэнг и Хиншельвуд [20] не могли получить взрывы при низких давлениях в алюминиевом сосуде, хотя реакция на поверхности наблюдалась. Были бы желательны дальнейшие исследования этих явлений.

Реакции невзрывного характера и третий предел. Реакция может протекать очень медленно в области, непосредственно расположенной над вторым пределом (см. рис. 15), но при повышении температуры и давления скорость реакции возрастает до тех пор, пока на третьем пределе снова не возникнут условия взрыва.

Реакционная способность системы между вторым и третьим пределами совершенно такая же, как вблизи первого предела, причем скорость реакции очень чувствительна к природе поверхности реакционного сосуда и в сильной степени зависит от отношения поверхности к объему этого сосуда. При более низких температурах и давлениях увеличение поверхности (выкладыванием стенок сосуда шариками или маленькими трубочками) может увеличить скорость реакции, как это было бы, если бы доминировала реакция, катализируемая поверхностью [21]. При более высоких температурах и давлениях положительный «каталитический» эффект поверхности приводит к замедлению реакции и в реакционном сосуде с развитой поверхностью скорость меньше, чем в пустом сосуде. Это замедляющее влияние поверхности очень хорошо проявляется. Например, 50%-ная смесь при давлении в 1 атм может взорваться (третий предел) в тщательно очищенной пирексовой реакционной трубе при 550° С, тогда как в трубе, просто вымытой в растворе хлористого калия, скорость реакции при этой температуре может уменьшиться до пренебрежимой величины и температура взрыва возрастет до 625° С. Если теперь трубу заполнить битым стеклом и также обработать хлористым калием, то взрыва не наблюдается примерно до температуры точки размягчения пирекса (примерно 700° С). Сравнимые скорости достигаются при 540, 610 и 650° С соответственно [23, 24]. Кинетика реакции в этом диапазоне весьма сложна. Скорость реакции может изменяться пропорционально третьей или четвертой степени давления, тогда как кажущаяся энергия активации составляет от 95 ккал (КСI-пирекс) до 150 ккал (кварц) [25, 26].

Дальнейшее доказательство подавляющей способности поверхности заключается в усорении реакций, наблюдаемом при добавлении инертных газов, таких, как гелий, аргон и азот [21, 22]. Эти газы, очевидно, препятствуют прохождению активных частиц к стенкам, где они обычно были бы подавлены. Даже действие кислорода на скорость реакции может быть этой же природы, т. е. приблизительно иметь то же влияние, какое вызывает равное коли-

чество азота. Пары воды (как конечный продукт) также увеличивают скорость реакции, придавая процессу автокаталитический характер. Ускоряющее действие таких газов приближенно можно оценить следующим соотношением:



как этого и можно было ожидать при диффузионном процессе.

Чтобы учесть вторичное появление этой подавляемой поверхностью реакции над вторым пределом, очевидно, необходимо тщательно разработать дальше уже рассмотренную схему реакции (реакции (I)—(IV)). Наиболее плодотворными гипотезами о судьбе молекулы HO_2 являются гипотезы, изложенные в работах [2, 3]. До этого подразумевалось, что каждая такая молекула продолжает существовать до тех пор, пока не достигает стенки, где она разрушается. Теперь предполагается, что становится возможной новая реакция в газовой фазе, протекающая при высоких температурах:



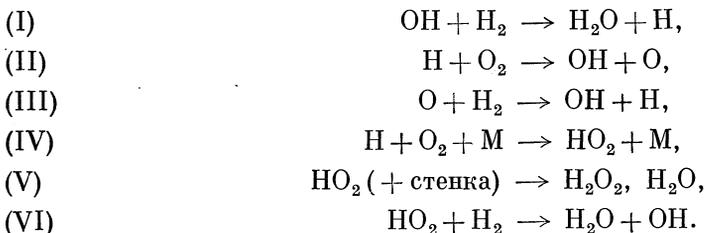
которая регенерирует активные частицы. Эта реакция будет теперь конкурировать с реакцией, скорость которой ограничена диффузией:



Зависимости для стационарного режима, характеризующие второй предел, далее не пригодны, так как новый источник OH или H опять допускает последовательность реакций (I)—(IV). Таким образом, оказывается подготовленным путь третьего предела воспламенения.

Хиншельвуд [3] определяет условия третьего предела следующим образом. Элементарными реакциями являются¹⁾:

Иницирующая реакция $\rightarrow \text{H}$ или OH ; скорость = f_1



Применяя обычные допущения о стационарности процесса, получаем скорость образования воды²⁾:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{f_1 \frac{1,5k_5 + 2k_6 [\text{H}_2]}{k_5 + k_6 [\text{H}_2]}}{1 - \frac{2k_2}{\sum (k_4 [\text{M}])} - \frac{k_6 [\text{H}_2]}{k_5 + k_6 [\text{H}_2]}}.$$

Условия взрыва (бесконечная скорость) получаем, приравнявая нулю знаменатель:

$$1 - \frac{2k_2}{\sum (k_4 [\text{M}])} - \frac{k_6 [\text{H}_2]}{k_5 + k_6 [\text{H}_2]} = 0,$$

¹⁾ Иницирующая реакция далее пока не определяется, так как она не действует на условия третьего предела.

²⁾ Это уравнение является точным, если в иницирующей реакции предположить радикалы OH . Если предположить атомы H , то прибавляется дополнительное слагаемое ($-f_1$), которым пренебрегают, когда цепи длинные.

откуда

$$\frac{2k_2}{\sum (k_4 [M])} = \frac{k_5}{k_5 + k_6 [H_2]}.$$

Заметим, что когда $k_6 [H_2] \ll k_5$, то это уравнение приводится к условию второго предела:

$$2k_2 = \sum (k_4 [M]).$$

Это заставляет предполагать, что имеется интервал, в котором могут наблюдаться оба предела — второй и третий. Оказалось, что такой интервал на самом деле имеется и это дает возможность произвести экспериментальное определение постоянных в последнем уравнении (только для водорода и кислорода) в следующем виде:

$$\begin{aligned} 2k_2 &= k_{H_2} [H_2] + k_{O_2} [O_2], \\ [H_2] &= \frac{2k_2}{k_{H_2}} - k'_{O_2} [O_2], \end{aligned}$$

где $k'_{O_2} = k_{O_2}/k_{H_2}$. Эти постоянные можно далее ввести в условие третьего предела.

Требуется также уточнение величины постоянной k_5 . Соответствующая реакция (V), скорость которой равна $k_5 [HO_2]$, обеспечивает диффузию молекул HO_2 к поверхности и их разрушение на ней. Если допустить, что все такие молекулы в действительности разрушаются, достигая стенки, то диффузия становится процессом, лимитирующим скорость. Для данного реакционного сосуда можно допустить, что постоянная k_5 пропорциональна коэффициенту диффузии D :

$$k_5 = K_5 D,$$

подразумевая при этом, что коэффициент диффузии в свою очередь зависит от состава газа.

Закон смешения при диффузии выводится следующим образом. Для взаимной диффузии двух газов согласно уравнению Стефана—Максвелла [27, стр. 222] имеем:

$$D_{12} = \frac{(C_1^2 + C_2^2)^{\frac{1}{2}}}{3\pi\sigma_{12}^2 (N_1 + N_2)} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1},$$

где

$$C = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{средняя скорость,}$$

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) - \text{средний диаметр молекулы,}$$

N_1, N_2 — концентрации молекул в см^3 .

Когда одно вещество присутствует в малых количествах (например HO_2), то

$$N_1 + N_2 \cong N_2.$$

Уравнение тогда можно написать в виде

$$D_{12} = \frac{D'_{12}}{N_2}.$$

Теперь допустим, что при диффузии в смеси газов [28] имеют место следующие соотношения:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{13}} + \dots = \frac{N_2}{D'_{12}} + \frac{N_3}{D'_{13}} + \dots$$

Окончательно имеем:

$$k_5 = K_5 \cdot D = \frac{K_5}{\frac{N_2}{D'_{12}} + \frac{N_3}{D'_{13}} + \dots}$$

или, только для водорода и кислорода,

$$k_5 = \frac{K_5}{\frac{[\text{H}_2]}{D_{\text{H}_2}} + \frac{[\text{O}_2]}{D_{\text{O}_2}}},$$

где D_{H_2} и D_{O_2} представляют собой D'_{12} и D'_{13} с соответствующими поправками, связанными с пересчетом концентраций, выраженных в $\frac{\text{моль}}{\text{см}^3}$, в концентрации, выраженные в парциальных давлениях, в мм рт. ст.

Иначе:

$$k_5 = \frac{K_5 D_{\text{H}_2}}{[\text{H}_2] + D'_{\text{O}_2} [\text{O}_2]},$$

где $D'_{\text{O}_2} = D_{\text{H}_2} / D_{\text{O}_2}$. Постоянные D_{H_2} и D'_{O_2} могут быть вычислены и подставлены в уравнение.

Уравнение для третьего предела можно переписать следующим образом:

$$\frac{\sum (k_4 [\text{M}])}{2k_2} = 1 + \frac{k_6 [\text{H}_2]}{k_5}$$

или, применительно только к водороду и кислороду,

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}_2] + k'_{\text{O}_2} [\text{O}_2]}{2k_2/k_{\text{H}_2}} &= 1 + \frac{k_6 [\text{H}_2]}{K_5 D_{\text{H}_2}} ([\text{H}_2] + D'_{\text{O}_2} [\text{O}_2]), \\ [\text{H}_2] + k'_{\text{O}_2} [\text{O}_2] - \frac{2k_2}{k_{\text{H}_2}} &= \frac{2k_2 k_6 [\text{H}_2]}{k_{\text{H}_2} K_5 D_{\text{H}_2}} ([\text{H}_2] + D'_{\text{O}_2} [\text{O}_2]), \\ \frac{[\text{H}_2] + D'_{\text{O}_2} [\text{O}_2]}{1 + k'_{\text{O}_2} \frac{[\text{O}_2]}{[\text{H}_2]} - \frac{2k_2}{k_{\text{H}_2} [\text{H}_2]}} &= \frac{k_{\text{H}_2} K_5 D_{\text{H}_2}}{2k_2 k_6} = \text{const.} \end{aligned}$$

Это уравнение было опробовано при определении пределов в кварцевом сосуде, обработанном хлористым калием при 580°C , с помощью построения (рис. 18, кривая 1) и сравнения с теоретической кривой (кривая 2). Для последней постоянные имеют следующие значения:

$$D'_{\text{O}_2} = 3,0 \text{ (подсчитано 3,8),}$$

$$k'_{\text{O}_2} = 0,38 \text{ (0,33 по второму пределу)}$$

$$\frac{2k_2}{k_4} = 144 \text{ (150 по второму пределу),}$$

$$\frac{k_{\text{H}_2} K_5 D_{\text{H}_2}}{2k_2 k_6} = 1100 \text{ (другим путем определить нельзя).}$$

Экспериментальные значения включают некоторые неопределенности вследствие существования периода индукции. Тем не менее согласование достаточно хорошее, что оправдывает применение этого приближенного анализа. Были также произведены дополнительные опыты с добавлением азота при давлении 100 мм рт. ст. (кривая 3), которые дали приемлемое согласование с вычислениями (кривые 4 и 5). Таким образом, можно считать, что предельный механизм для третьего предела в основном правилен.

Теперь в принципе возможно исследовать начальные уравнение для медленной реакции между вторым и третьим пределами. Однако это требует зна-

ния иницирующей реакции (скорость $=f_1$, см. выше). Относительно этого можно сделать два предположения. Хиншельвуд [3] предполагал существование диссоциации водорода в газовой фазе: $H_2 \rightarrow 2H$. Эльбе и Льюис [2, 29, 30] утверждают, что эта реакция не бывает достаточно быстрой, и допускают, что перекись водорода (для HO_2 , образованного с помощью механизма разветвления цепи) является инициатором $H_2O_2 \rightarrow 2OH$. В любом случае чрезвычайное непостоянство величины скорости медленной реакции вследствие влияния поверхности делает эту проблему трудной для решения. Достаточно указать на то, как сложно может изменяться явление, сопровождаемое реакцией с разветвленными цепями.

§ 2. Реакция окиси углерода с кислородом. Так как окись углерода часто является реагентом или промежуточным продуктом при горении, то характер ее окисления вызывает особый интерес. Процесс этот формально подобен процессу с водородом, но при этом имеются дополнительные осложнения вследствие действия поверхности и влияния водорода и водяных паров (обычные примеси).

Можно с уверенностью утверждать, что существует область взрывов при низком давлении с четко выраженными нижним и верхним пределами, указывающая (как и в случае водорода) на основной механизм разветвления цепей. Такое поведение было четко описано Семеновым и др. [31]. Смесь окиси углерода с кислородом, находящаяся над поверхностью воды, медленно пропускалась при постоянном (низком) давлении через кварцевую трубу, температура которой поднималась до тех пор, пока не начиналось воспламенение. Таким путем был выявлен «полуостров воспламенения» для смесей, содержащих 15, 30 и 90% кислорода, как показано на рис. 19. Область справа от кривой соответствует воспламенению, а область слева соответствует реакциям, которыми можно пренебречь, если температуры не слишком высоки. Точки на верхней предельной ветви дают достаточно прямую линию, если нанести $\ln p$ в зависимости от $1/T$. Наклон этой линии соответствует энергии активации 35 000 кал, между тем как энергия для системы водород—кислород равна 22 000 кал (эта последняя система также рассматривалась). Минимальные температуры взрывов были выше соответствующих температур для системы водород—кислород примерно на 150°.

Последняя работа Хиншельвуда и др. [32, 33] выявила много дополнительных особенностей. Диксон и др. [34, 35] показали, что осуществить зажигание искрой очень сухих смесей окиси углерода с кислородом было чрезвычайно трудно. Следуя Семенову, Хиншельвуд осторожно вводил сухие смеси окиси углерода с кислородом в кварцевую трубу и постепенно подогревал ее вплоть до воспламенения. Верхние пределы были в основном такие же, как и описанные Семеновым. Однако особенно удивительный результат был получен тогда, когда область воспламенения была достигнута другим

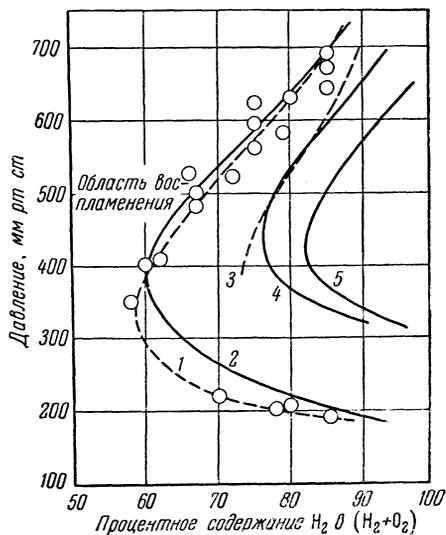


Рис. 18. Воспламенение водородо-кислородных смесей при 580° С. Пересечение второго и третьего пределов (Вильбори и Хиншельвуд). Кривая 1 — опытная. Кривая 2 — расчетная. Кривая 3 — прибавка азота (100 мм) (опыт). Кривые 4 и 5, так же как и кривая 3, — расчетные.

путем. В водородо-кислородной смеси возможно было обойти верхний предел, вводя в реакционную трубу сначала водород с достаточно высоким давлением, а затем кислород в желаемых количествах. Верхний предел определился затем с помощью медленной откачки системы («метод откачки»). Когда эта процедура применялась к системе углерод—кислород, никакой реакции не наблюдалось. Если смешение начиналось сразу ниже верхнего предела, то появлялось слабое свечение, которое прерывалось в накаленной откачанной системе. Хиншельвуд говорит об этом как о «метастабильности» и предполагает аналогию с явлениями изменения состояния, когда должны рассматриваться как нуклеация (создание активных центров), так и рост. Это может

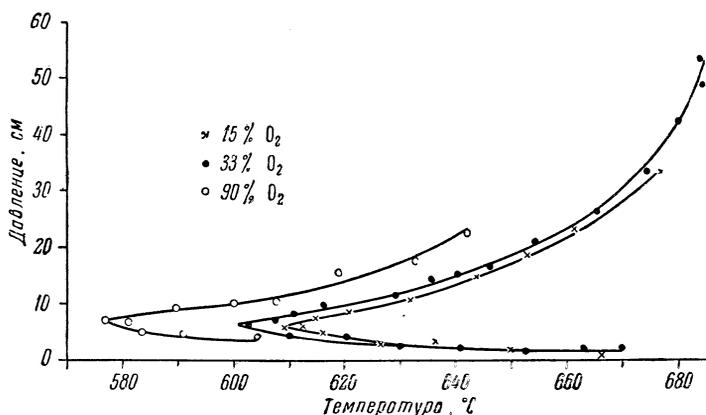
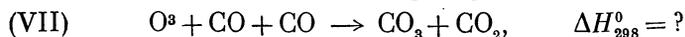
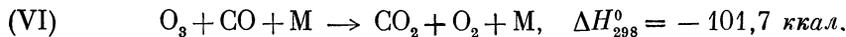
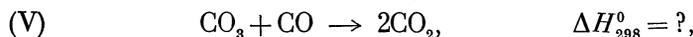
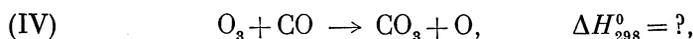
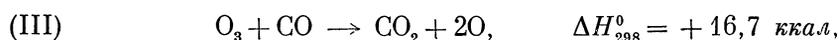
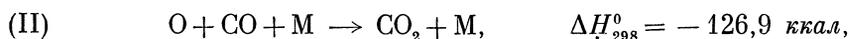
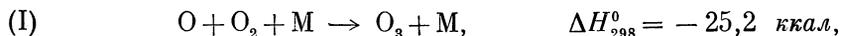


Рис. 19. Пределы воспламенения смесей окиси углерода с кислородом (по Семенову).

соответствовать периоду индукции, и именно это описывалось другими исследователями. Топли [36], например, указывал на то, что сухие смеси воспламенялись иногда по истечении двух минут. Диксон [37], который изучал влияние смешения газов в кварцевой трубе, отметил периоды индукции от 0,5 до 10 сек даже в присутствии влаги. Заметим, что в случае системы водород—кислород особое значение придается несущественности стадии возникновения цепей в механизме их разветвления. В принципе необходим только один активный центр, если условия благоприятствуют разветвлению. Для системы окись углерода—кислород это, по-видимому, не справедливо. Необходимо считать как с возникновением цепей, так и с разветвлением их.

Оставляя в стороне эту трудность и обращая внимание на процесс разветвления, мы встречаемся с вопросом об активных центрах. В сухих газах они должны возникать из окиси углерода и кислорода. Наиболее обещающее предположение было высказано Льюисом и Эльбе [38], которые допустили, что эффективными центрами являются атомарный кислород и озон с возможным присутствием гипотетического высшего окисла CO₃. Схемы подобных реакций даются уравнениями:



Разветвление получается в бимолекулярной реакции (III), которая производит два атома кислорода и ограничивается со стороны высокого давления три-молекулярными реакциями (II), (VI) и (VII).

Таким образом сохраняются существенные особенности механизма реакции водород — кислород.

Если игнорировать все реакции, кроме (I), (III) и (VI), то условие верхнего предела для области взрывов при низком давлении может быть выражено равенством скоростей (III) и (VI):

$$k_3 [\text{O}_3] [\text{CO}] = k_6 [\text{O}_3] [\text{CO}] [\text{M}].$$

Это подразумевает, что вплоть до достижения предела дополнительные молекулы озона, получающиеся в результате реакций (III) и (I), всегда разрушаются в реакции (VI). Условие тогда принимает вид

$$k_6 [\text{M}] = k_3,$$

что соответствует условию верхнего предела в системе водород — кислород.

Для сложной схемы реакций (I)—(VII) Льюис и Эльбе вывели следующее предельное соотношение:

$$k_6 [\text{M}] = \frac{k_3 - (k_3 + k_4) k_2 [\text{CO}_2] / k_1 [\text{O}_2]}{1 + k_2 [\text{CO}] / k_1 [\text{O}_2]}.$$

Это соотношение переходит в предыдущее, когда $k_1 [\text{O}_2]$ велико. Для низких значений правая часть должна возрастать с увеличением концентрации кислорода, так что предельное давление $[\text{M}]$ возрастает, как это отметил Семенов.

Реакция (I), ведущая к образованию озона из атомов и молекул кислорода, вполне возможна. Она представляет собой основу для фотохимического образования озона при коротких длинах волн¹⁾. Наличие реакции (II) между атомами кислорода и окисью углерода указывает на то, что она идет примерно в 100 раз медленнее, чем реакция (I), при этом в фотохимической реакции [39, 40] образуется некоторое количество CO_2 .

Реакция (III) является до некоторой степени эндотермической ($\Delta H_{298}^\circ = +16,7$ ккал) и нуждается в энергии активации. Величина 33 ккал, вычисленная Семеновым по температурному коэффициенту верхнего предела взрыва (по давлению), согласуется с указанной величиной. Далее, вероятно, возможно равновесие. Прямое наблюдение реакции озон — окись углерода при 150—250° С показывает, что при этом производится малое количество CO_2 (от 0,2 до 1%) и что реакция является хемилюминесцентной, тогда как люминесценция в очищенном воздухе не наблюдается, так что она не является следствием разложения озона [41, 42]. Далее, хемилюминесцентный спектр подобен спектру пламени окиси углерода, который в свою очередь недавно отождествлен с излучением нейтральных молекул кислорода в высоковибрационных квантовых состояниях [43]. Это наводит на мысль, что реакция (III) должна быть, по-видимому, разбита на два элементарных процесса:



причем подразумевается, что некоторые возбужденные молекулы O_2^* излучают. Наблюдаемые линии указывают на возбужденное состояние, соответствующее 6,09 эв или 141 ккал. Так как реакция (IIIa) соответствует 102 ккал,

¹⁾ Начальной ступенью является фотохимическая диссоциация кислорода при 1750 Å или менее.

то необходима энергия активации, примерно равная 39 ккал. Это не так уж далеко от величины 33 ккал, данной Семеновым. Возбуждение, очевидно, достаточно для того, чтобы объяснить диссоциацию кислорода (141 против 118 ккал). Таким образом, схема реакций Льюиса и Эльбе кажется неприемлемой, хотя постулированный высший окисел CO_3 остается не установленным.

Влияние малых количеств водорода на пределы воспламенения смеси окись углерода—кислород при низком давлении представляет дополнительный интерес. Это влияние, согласно Баклеру и Норришу [44] весьма сильно, так как давление водорода в 0,2 мм достаточно для того, чтобы показать температуру взрыва в 150°C (рис. 20). Так как теперь условия более близко соответствуют режиму взрыва системы водород — кислород, то будет правдоподобно допустить, что изучаемый процесс является последним, на который воздействует присутствие окиси углерода как третьего тела и как реагента. Мы не имеем достаточно данных для того, чтобы исследовать это подробно, хотя возможно, что реакция

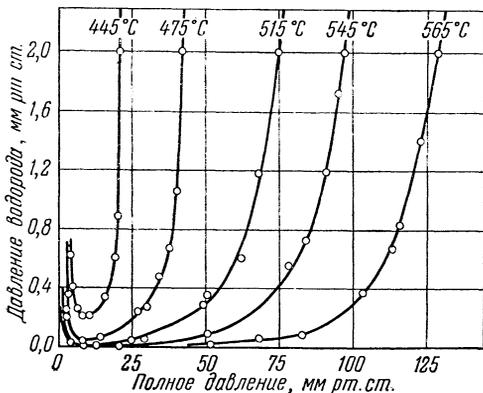
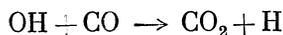
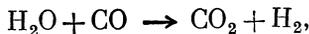


Рис. 20. Зависимость пределов воспламенения сухих смесей ($2\text{CO} + \text{O}_2$) от давления водорода (Баклер и Норриш). Реакционный пирексовый сосуд диаметром 27 мм.

служит для того, чтобы связать две системы вместе.

Невзрывная реакция между окисью углерода и кислородом также обнаруживает характерные особенности. При рассмотрении чувствительности к водяным парам взрывов и пламен, возбужденных искрой, мы опять встречаемся с медленной реакцией. Таким образом Хиншельвуд и др. [32] нашли, что для тщательно высушенных газов скорость была очень малой при температуре, немного меньшей 700°C , и возрастала при введении кварцевых шариков в кварцевый сосуд приблизительно пропорционально увеличению поверхности. Порядок реакции в сосуде без введения шариков несколько менее первого по отношению к каждому реагенту. Реакция, идущая в присутствии водяных паров, может обычно изучаться при температурах ниже 150° , т. е. водяные пары ускоряют процесс. Было найдено, что при 500°C скорость пропорциональна концентрациям водяных паров и окиси углерода. С другой стороны, скорость была обратно пропорциональна концентрации кислорода, — кислород является замедлителем. Скорость была ниже в меньшем сосуде и далее уменьшалась при заполнении сосуда шариками, т. е. увеличение поверхности приводило к замедлению реакции. Хиншельвуд склонялся к той точке зрения, что активные центры, возможно атомы водорода, разрушаются кислородом на поверхности. Для того чтобы определить, может ли водород, получаемый из водяного пара согласно уравнению



быть действительным инициатором цепей, смеси окиси углерода и водяных паров подогревали в кварцевом сосуде. Результаты были разные, но водород (вместе с CO_2) получался, хотя с заметной скоростью только при температуре от 700 до 800°C . Следовательно, общая картина заключается в том, что цепь инициируется водородом и заканчивается на стенках реакцией атомов водорода с кислородом.

Имея в виду медленное горение смесей водород — окись углерода — кислород при 550° С, Преттр [45] пришел к выводу, что начальная скорость пропорциональна концентрации окиси углерода и не зависит от концентрации кислорода. Влияние водорода можно представить величиной, аналогичной адсорбционной изотерме Ленгмюра:

$$\frac{[H_2]}{1 + 0,48 [H_2]}$$

как если бы мы имели адсорбированный водород. По-видимому, вследствие случайного совпадения скорости не очень отличались от тех, которые были получены Хиншельвудом при сравнимых количествах водяного пара вместо водорода.

Из изложенного ясно, что прежде, чем можно будет сделать заключения количественного характера, необходимо провести дальнейшее изучение системы окись углерода — кислород.

§ 3. Окисление парафиновых углеводородов. Окисление углеводородов представляет собой неизбежно более сложный процесс, чем процесс окисления водорода или окиси углерода, и количественные сведения о нем, понятно, менее полны. Имеются соображения о том, что цепи содержат радикалы типа CH_3 , CH_3O и CH_3O_2 наряду с радикалами H , O , OH и HO_2 , но число последующих возможностей для реакций становится так велико, что нельзя ясно представить, какие элементарные процессы в данном случае являются существенно важными. Поэтому обычно приходится иметь дело главным образом с общим качественным ходом процессов. Эта процедура является более заманчивой, так как семейства углеводородов обладают многими общими свойствами.

Общие характеристики окисления олифатических (парафиновых) углеводородов выше этана обычно выводятся из диаграммы давление — температура, которая представлена на рис. 21 [46]. Сплошные кривые, идущие сверху слева вправо вниз, образуют тепловой предел воспламенения бедных смесей *n*-октана, *n*-гептана и 2, 2, 4-триметилпентана (изооктана) в воздухе. Точки справа от этих кривых находятся в области воспламенения. Слева от кривых лежит область невзрывных реакций, она содержит ограниченную зону (заштрихованная область), в которой наблюдаются так называемые холодные пламена. В этой зоне реакция характеризуется периодом индукции, по истечении которого скорость внезапно увеличивается и в реагирующей смеси появляется палево-голубовато-зеленое свечение, иногда повторяющееся до 2—5 раз. Вне этой зоны (слева) реакция становится медленной и поддается измерению. Эта область медленных реакций имеет свои поразительные характеристики. Здесь можно наблюдать период индукции, продолжающийся несколько часов, после которого реакция завершается в течение нескольких минут. Далее, при давлениях, меньших, чем давления, соответствующие

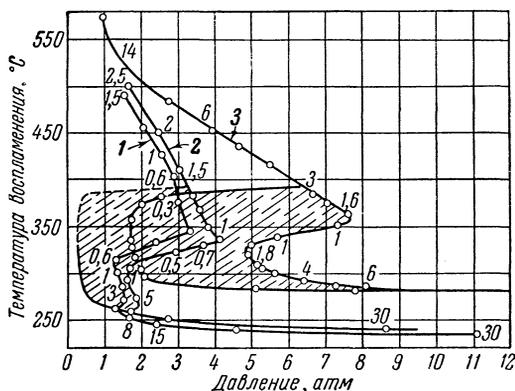


Рис. 21. Пределы воспламенения для углеводородных смесей (Мак-Кормик и Тоуненд). Кривая 1 — *n*-октан. Кривая 2 — *n*-гектан. Кривая 3 — изооктан. Углеводородный эквивалент равен 0,65 эквивалента, соответствующего стехиометрической реакции с кислородом воздуха. Период индукции отмечен в секундах.

нижнему пределу холодных пламен, скорость реакции может проходить через максимум и минимум с возрастанием температуры (область отрицательного температурного коэффициента).

Из приведенного выше становится очевидно, что экспериментальные наблюдения часто выявляют поразительные особенности. Предположим, например, обращаясь опять к рис. 21, что изучается смесь изооктана с воздухом при давлении 5—6 атм при возрастании температуры. При температуре, меньшей приблизительно 280°C , реакция идет медленно, с большим периодом индукции, при температурах между 280 — 300°C наблюдаются холодные пламена, при температурах 300 — 330°C реакция становится взрывной, при температурах 330 — 380° опять появляются холодные пламена, при температурах 380 — 410° мы имеем область быстрой, но невзрывной реакции, и наконец, при температурах выше 410°C возможны только взрывы.

Наблюдения этого общего характера первоначально сделал Эдгар и его сотрудники [47, 48] для оценки значительной разницы между изооктаном и *n*-гептаном (или *n*-октаном), используемым в качестве топлив. Опыты проводились в проточной системе при атмосферном давлении с возрастающей температурой. В воздухе *n*-октан (или *n*-гептан) начинал реагировать при температуре примерно 210°C , количество расходуемого кислорода возрастало примерно до половины стехиометрической величины при 400°C . Дальнейшие изменения затем едва наблюдались вплоть до достижения температуры 650°C , когда происходил взрыв. С другой стороны, изооктан был почти совершенно не активен вплоть до достижения температуры 500°C , после чего скорость начинала увеличиваться и взрыв происходил примерно при 550°C .

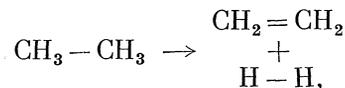
Обращаясь к рис. 21, найдем, что область холодных пламен для *n*-октана обнаруживается примерно при 250°C , тогда как для изооктана эта область совершенно отсутствует и только зона медленной реакции (с ее периодом индукции) встречается перед тем, как достигается область воспламенения (примерно при 550°C). Последовательности таких явлений хорошо известны по исследованиям в области улучшения топлив для двигателей, работающих по циклу Отто.

Такое поведение, как указано выше, наблюдается вообще у насыщенных углеводородов, за исключением метана, и у родственной серии смесей — олефинов, эфиров, алкогелей, альдегидов и подобных им. Во всех случаях обнаруживается более или менее хорошо определенный «полуостров» воспламенения, направленный в область низких давлений¹⁾ и ограниченный зоной холодных пламен, с окружающей областью самопроизвольных реакций. Химический анализ обнаружил длинный ряд продуктов, включающих не только окислы углерода и воды, но также пироксиды, альдегиды, алкоголи и продукты термического «крекинга», такие, как олефины и низшие представители парафинового ряда. Имеется много экспериментального материала по подобным реакциям окисления, из которого возможно вывести заключения о типах происходящих в них элементарных процессов. Не пытаюсь найти общее количественное решение, мы рассмотрим некоторые из возможных решений.

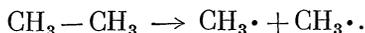
Попытка приближения к механизму таких процессов может быть сформулирована на основе теории свободных радикалов Райса [49, 50] применительно к «крекингу» углеводородов и родственных смесей. Сущность этого предложения может быть сведена к утверждению, что первичная реакция крекинга состоит из диссоциации в свободные радикалы, а не в стабильные

¹⁾ Необходимо отметить, что линия границы воспламенения в смесях водород — кислород направлена в область низких температур, а не низких давлений.

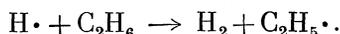
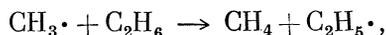
молекулы. Этан, например, не дает первоначально этилен и водород:



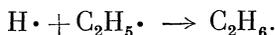
а скорее два метильных радикала¹⁾:



Последние, можно предположить, дают последовательность реакций, содержащую промежуточные образования этиловых радикалов и атомов водорода:

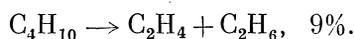
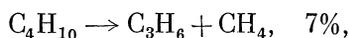
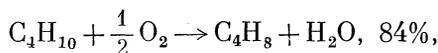


Этилен и молекулярный водород, таким образом, представляются косвенными продуктами радикальной цепи²⁾. Такие цепи в конце концов разбиваются рекомбинацией радикалов, например:



Существование механизмов этого типа доказывается открытием свободных радикалов при помощи метода Панета, в котором применяется металлическое зеркало [51, 52], при помощи замедлителей и ускорителей, а в некоторых случаях путем наблюдения больших фотохимических квантовых выходов.

При рассмотрении вопроса о том, как такие механизмы свободных радикалов могут быть построены, чтобы включить окисление, необходимо обратить внимание на тот факт, что кислород сам по себе является ускорителем реакций крекинга. Крекинг в отсутствие кислорода наблюдается при температурах, находящихся внутри интервала окисления³⁾, но в количественном отношении процесс крекинга значительно усиливается при добавлении небольшого количества кислорода [54]. Например, Эпшльби и Эйвери [55] нашли, что при температуре около 500° С и давлении 1 атм в реакционном сосуде, обработанном КСl, скорость крекинга *n*-бутана при добавлении 0,5% кислорода возрастает в 100 раз. Очевидно, что цепная реакция начинается, как только появляется возможность 15 молям бутана реагировать с одним молем кислорода. При возрастании содержания кислорода до 10% длина цепи уменьшается, хотя общее количество реагирующих веществ увеличивается. При этих условиях вода становится важным продуктом реакции, и практически является *единственно* важным продуктом реакции, содержащим кислород. В то же самое время доля бутана среди олефинов возрастает. Данные анализа дают следующее распределение первоначальных продуктов (10% кислорода при 500° С):

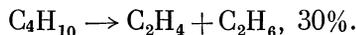
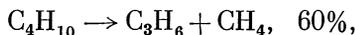
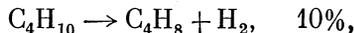


¹⁾ Чертой обозначены непарные электроны.

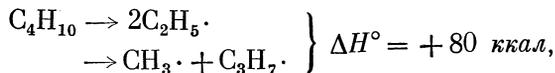
²⁾ Метан, который всегда наблюдается, должен быть также образован в количестве, зависящем от длины цепи.

³⁾ Например, крекинг изопентана изучался при температурах от 300 до 575° С [53].

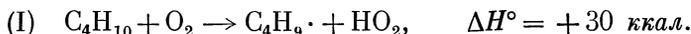
Эти цифры можно сопоставить с данными, полученными для крекинга при температуре 500° С и при отсутствии кислорода, а именно [56, 57, 58]:



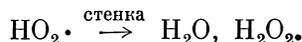
Затем здесь начинается процесс окисления. Такие результаты указывают на то, что начальное воздействие кислорода в такой «высокотемпературной» области включает избирательную дегидрогенизацию углеводородной молекулы. Нормальная первичная диссоциация углеводородов в алкиловые радикалы,



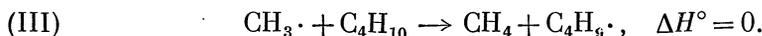
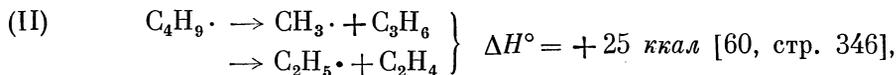
[59], по-видимому, затемняется процессом, который энергетически, вероятно, более благоприятен,¹⁾



Последующие реакции зависят от судьбы радикалов ($\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$), производимых реакцией (I). Предполагается, что радикал $\text{HO}_2\cdot$ достигает стенки, где превращается в воду или перекись водорода, что зависит от природы поверхности:



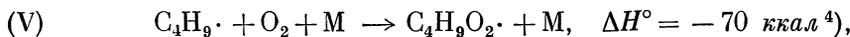
Бутиловый радикал либо диссоциирует, либо реагирует с кислородом. Диссоциация происходит предпочтительно при высоких температурах и невысоких концентрациях кислорода и приводит к нормальным реакциям крекинга:



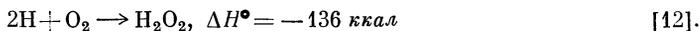
Предполагается, что реакции с кислородом могут быть двоякими. Бимолекулярный процесс, не похожий на реакцию (I), дает:



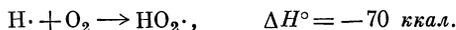
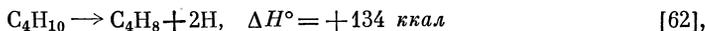
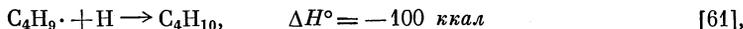
Эта реакция в основном является реакцией с гибелью цепи, если $\text{HO}_2\cdot$ стабилизируется на стенке³⁾. Другим способом пероксидальные радикалы образуются в процессе с третьим телом:



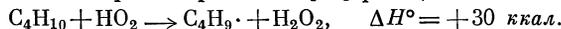
¹⁾ Величина ΔH основывается на потере в 100 ккал на атом водорода из бутана и половины этой величины для реакции:



²⁾ Основано на реакциях



³⁾ Здесь может также рассматриваться [55] реакция



⁴⁾ Основано на значении для $\text{HO}_2\cdot$, а также на подобных¹⁾ энергиях диссоциации для RH и H_2 ($\Delta H^\circ = +100 \text{ ккал}$).

причем подразумевается, что комплекс, образованный при соударениях в реакции (V), будет более стабилен при низких температурах.

Эта схема указывает, каким способом может быть распространен механизм свободных радикалов по Райсу, чтобы охватить предварительные стадии окисления углеводородов. Если игнорировать реакцию (V), то остающиеся реакции (I)—(IV) дают особенно простую схему, которая, по-видимому, достаточно хорошо объясняет «высокотемпературные» эксперименты, подобные выполненным Эппльби и Эйвери (10% кислорода в бутане при 500° С и 1 атм). Решение для стационарного состояния будет:

$$-\frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} = k_1[\text{C}_4\text{H}_{10}][\text{O}_2] + \frac{k_1 k_2}{k_4} [\text{C}_4\text{H}_{10}].$$

Оно отличается от экспериментального соотношения

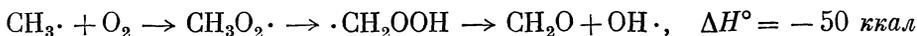
$$-\frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} = K [\text{C}_4\text{H}_{10}]^{\frac{3}{2}} [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}},$$

но с позиций принятых условий ни одно из уравнений не исключается (оба показывают существенность роли бутана по сравнению с кислородом). Однако экспериментальная величина энергии активации (20 ккал) кажется скорее низкой для реакции, идущей с умеренной скоростью при 500° С. Для реакции (I) можно ожидать величины не меньшей, чем ΔH° (30 ккал). Опыты по окислению пропана [62, 63], в которых была обнаружена зависимость примерно второго порядка,

$$-\frac{d[\text{C}_3\text{H}_8]}{dt} = K [\text{C}_3\text{H}_8][\text{O}_2],$$

дают несколько большую энергию активации (38 ккал), которая значительно более согласуется с опытной величиной ΔH° , определенной реакцией (I). Однако необходима дальнейшая экспериментальная работа. По мере того как будут исследоваться углеводороды, как скорость реакции, так и энергия активации будут уточняться.

Вероятно, что механизм, развитый выше применительно к первоначальному процессу, остается справедливым для значительно более высоких температур. При повышении температуры можно ожидать крекинга посредством реакций (II) и (III) [64]; так как крекинг является эндотермическим процессом, то благодаря этому возрастание температуры вследствие окисления в богатых топливом смесях будет более умеренным. Однако при возрастании отношения кислород/топливо начнут оказывать влияние экзотермические реакции. Можно ожидать, что процесс



[12] будет конкурировать с реакцией крекинга (III) для метиловых радикалов; между тем дальнейшее окисление формальдегидов (CH_2O) и других промежуточных продуктов ведет в конце концов (после периода индукции) к местному повышению температуры, взрыву и установлению термодинамического равновесия при температуре пламени. Пределы давления и температуры для такого воспламенения представлены кривой в левом верхнем углу рис. 21.

При более низких температурах имеем дело с несколько другим положением. Эта область важна потому, что здесь в большей степени сказывается влияние структуры топливной молекулы на характеристики окисления (рис. 21); поэтому скорости окисления при низкой температуре согласуются обычным путем с антидетонационными свойствами топлива, на что обратили внимание Эдгар [47, 48] и многие другие исследователи (I, стр. 188—202).

Можно было бы ожидать, что скорость окисления будет непрерывно уменьшаться при понижении температуры, но это справедливо только

отчасти. Реакции обычно предшествует период индукции, продолжительность которого, как можно ожидать, возрастает (т. е. скорость уменьшается). Однако вслед за этим реакция самоускоряется, как если бы накапливались активные, но относительно стабильные промежуточные продукты. График зависимости прореагировавшей доли от времени в виде кривых S-образной формы,

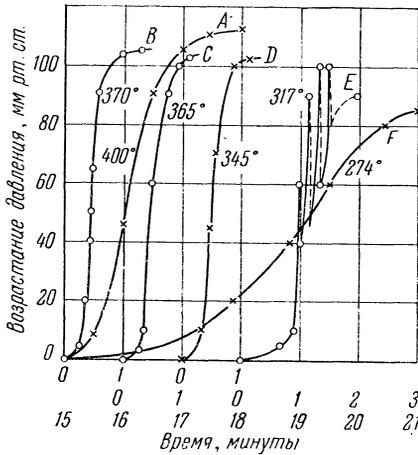


Рис. 22. Кривая давление — время для 50%-ных смесей пропана с кислородом при давлении 360 мм и различной температуре (Ньюитт и Торнес).

которые могут время от времени разрываться под действием «холодных пламен»¹⁾, показан на рис. 22 [62, 63] для 50%-ной смеси пропана с кислородом при давлении 360 мм и различных температурах. Если теперь максимальные скорости оценивать по точкам перегиба кривых, то можно будет найти, что такие скорости сначала возрастают при повышении температуры (кривые F и E), а затем падают (кривые B и A). Окончательно, при еще больших температурах максимальная скорость возрастает до точки взрыва. Таким образом, имеется четыре характерных области реакции:

- (I) Медленная реакция при низких температурах и давлениях.
- (II) Реакция холодного пламени.
- (III) Медленная реакция при промежуточных температурах и давлениях.
- (IV) Взрыв.

Эти области могут быть найдены на рис. 23 [63], иллюстрирующем сгорание 50%-ной смеси пропана с кислородом. Подробности поведения кривых

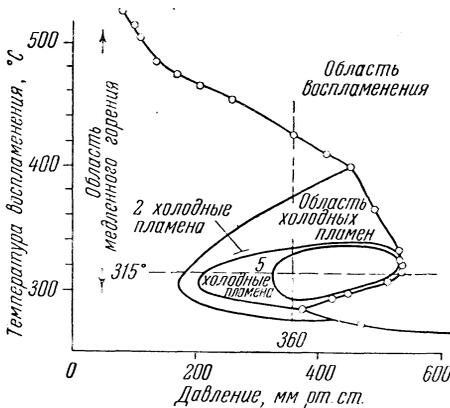


Рис. 23. Области горения 50%-ных пропано-кислородных смесей (Ньюитт и Торнес).

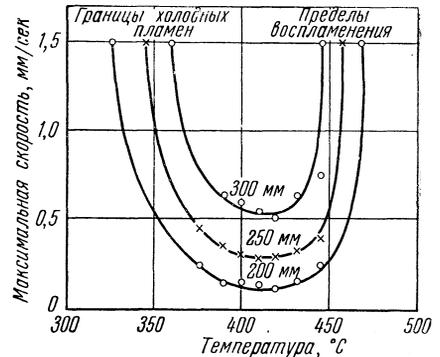


Рис. 24. Скорость реакции 50%-ных пропано-кислородных смесей в области между границей холодных пламен и пределами воспламенения (Ньюитт и Торнес).

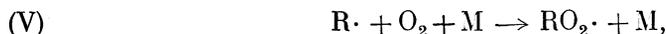
вблизи минимума скорости в области (III) приведены на рис. 24 [62, 63]. Подобные результаты получены для других парафиновых углеводородов.

¹⁾ Слабое голубое свечение, характеризующее холодные пламена, тождественно со спектром формальдегидов [65]. Только примерно одна молекула формальдегида из миллиона действительно излучает [65].

Задача учета перехода от высоких к низким температурам при использовании механизма свободных радикалов, предложенного Райсом, особенно трудна. Из рассмотрения рис. 24 видно, что переход оказывается непрерывным при достаточно низких давлениях. Поэтому естественно допустить, что начальные реакции, уже происходящие, еще влияют. Однако требуется сделать некоторое изменение в оценке их роли.

Вообще считается, что реакция (V), производящая радикалы перекисей алкилов, представляет собой процесс, который играет существенную роль, когда температура низка.

Это может быть записано в виде



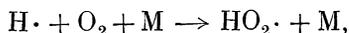
что аналогично реакции (IV) с алкиловыми радикалами R·.



а обе реакции аналогичны реакциям крекинга (II) и (III),



Высокие давления должны способствовать реакции (V). Кроме того, это является наиболее вероятным путем при низких температурах, так как затрагивает стабилизацию радикалов перекисей алкилов $RO_2\cdot$ и предполагает, что энергии активации для реакций (II) и (IV) больше, чем для реакции (V). Однако изложенного не достаточно, чтобы объяснить наблюдаемое самоускорение и возрастание скорости при понижении температуры. Действительно, сравнение с аналогичным процессом



встречающимся в водородо-кислородных реакциях, может привести к выводу о том, что реакция (V) может быть скорее причиной разрушения цепи, чем ее разветвления. Для самоускорения же существенно разветвление определенного рода.

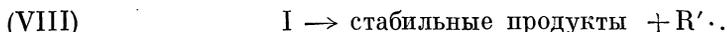
Для решения этой проблемы были приложены большие усилия. Процесс разветвления не может быть подобен процессу воспламенения водородо-кислородных смесей при низких давлениях, так как здесь нет отчетливых пределов и ускорение оказывается постепенным. Лучшим предположением является предположение о том, что промежуточные продукты с средней продолжительностью существования медленно аккумулируются и в конце концов дают рост новых цепей¹⁾. Например, можно допустить, что радикалы перекисей алкилов диссоциируют в такие промежуточные I и новые радикалы R''·:



Радикал затем продолжает главную цепь



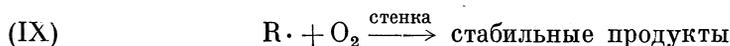
тогда как промежуточные продукты [аккумулируются, но в конце концов начинают новую цепь:



Этим путем разветвление замедленного типа приводит к самоускорению.

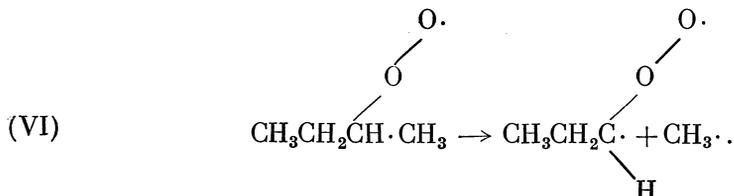
¹⁾ Суммарный процесс характеризуется Семеновым как «вырождение разветвления» [67, 68].

Окончательно можно добавить реакцию

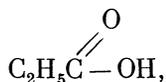


для учета реакции подавления при низкой температуре в заполненной (шариками) реакционной трубе [64], хотя скорее всего можно ожидать, что все радикалы будут подавлены на стенках.

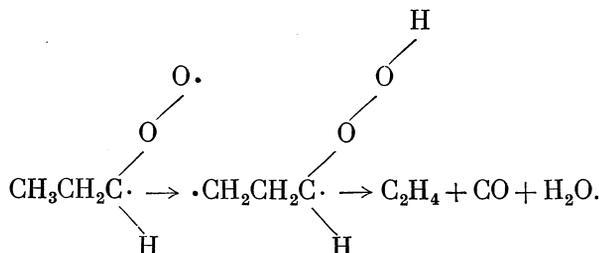
С точки зрения химии, реальная трудность заключается в попытке идентифицировать промежуточный продукт I в вышеприведенном механизме. Буквенная интерпретация реакции (VI) для случая *n*-бутана будет:



Упомянутый выше промежуточный продукт будет соответствовать по составу пропионовой кислоте:

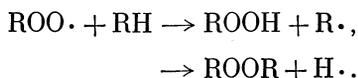


но не очевидно, что содержатся или присутствуют кислоты в каком-либо количестве. Предположительно окись углерода может расщеплять этиловый алкоголь ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Окись углерода обычно образуется в больших количествах и алкоголь идентифицируется (хотя обычно как метиловый алкоголь), но не имеется указаний на то, что алкоголь вообще способствует самоокислению. Следующая серия изменений может производить олефины:



Однако продукты олефинов оказываются менее подверженными самоокислению, чем насыщенные углеводороды.

Преобладает мнение, что перекиси алкилов (ROOH или ROOR) являются эффективными агентами [69, 70, 71], но здесь также есть трудности. Предполагается, что перекиси образуются при помощи реакций:

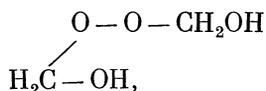


Затем в результате диссоциации идет разветвление

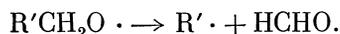


Если этот механизм эффективен, перекиси должны быть достаточно стабильны для того, чтобы аккумулироваться, что может быть обнаружено анализом. Справедливо то, что перекись *водорода* вообще обнаруживается, если

употребляется чистый пирексовый или кварцевый реакционный сосуд, и она обычно сопровождается дополнительными продуктами с альдегидом, например

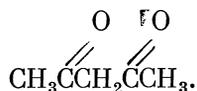


из формальдегида [72—76]. Тем не менее эти вещества больше не получают в обработанных солями сосудах, несмотря на то, что реакция в них идет. Доказательства присутствия истинных перекисей алкилов менее надежны, хотя они и отмечаются среди продуктов окисления [77]. Прямое наблюдение показывает, что такие перекиси скорее всего нестабильны. Например, ди-*tert*-бутил пероксид $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ распадается уже при 150°C и едва ли будет существовать при 300° и выше [78]. Этиловая перекись водорода $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$ распадается при $140\text{—}200^\circ \text{C}$ главным образом на стенках, тогда как диэтиловая перекись $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}_2\text{H}_5$ взрывается при температуре выше 200°C и давлениях, равных 10 мм и выше. Существенно, что такие взрывы могут происходить в присутствии пропано-кислородной смеси без непосредственного воздействия на последнюю [79, 80]. Таким образом, то почти очевидное свойство, что сами перекиси алкилов являются промежуточными продуктами, требует подтверждения. Возможные продукты разложения, в частности альдегиды, также заслуживают внимания. Например, оксиалкил-радикал, $\text{RO}\cdot$, по предположению получающийся из перекисей, может диссоциировать, давая формальдегид:



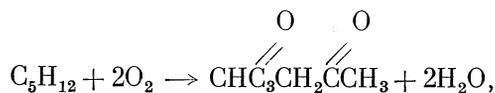
Это — интересная возможность, так как формальдегид является обыкновенным продуктом окисления; светло-голубое свечение, связанное с холодным пламенем, отождествлялось со спектром формальдегида [70]. Формальдегид устойчив, стабилен вплоть до 500°C и только слабо окисляется при 300°C [81, 82]. Однако это вещество *задерживает* низкотемпературное окисление гексана [83], хотя оно ускоряет окисление метана при 400°C [84].

Наиболее современным кандидатом на роль промежуточного вещества при низкотемпературном окислении является дикетон. Наблюдение ультрафиолетового абсорбционного спектра реагирующих систем углеводород — кислород показывает развитие характеристические полосы между 2000 Å и 4000 Å [85—87]. Абсорбция при коротких длинах волн (2000 Å) свойственна перекисям, кислотам, высшим альдегидам и, возможно, диолефинам и бензолу, тогда как для волн 3000—4000 Å полосы формальдегидов оказываются против темного фона, принадлежащего высшим альдегидам и кетонам. Эта промежуточная область представляет особый интерес. Для *n*-бутана и высших углеводородов, но не для пропана или изобутана, четкий максимум развивается примерно при длине волны 2600 Å; он быстро затухает, когда холодное пламя проходит через смесь. Спектры сравнения убедительно показывают, что для *n*-пентана продуктом является 2, 4-пентадион [88], т. е. ацетилацетон

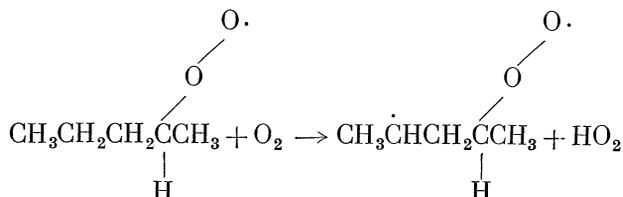


Грубая оценка показывает, что по крайней мере 10% реагирующего *n*-пентана обрацалось в это вещество. Полная реакция может быть описана

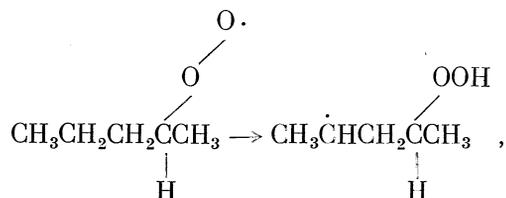
следующим образом:



но несомненно, что образование и последующая реакция представляют собой действительно цепные процессы. Вопрос о том, как это недавнее открытие увязывается с общим механизмом, требует еще своего разрешения. Реакции, такие, как



или



за которыми следует добавление второй молекулы кислорода, возможны, однако ясно, что окончательные выводы о природе промежуточных веществ при низкой температуре и их судьбе должны быть отложены.

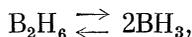
Желательно дальнейшее исследование взрывных пределов. Беглый обзор рис. 21 и 23 показывает, что кривая «высокотемпературного» предела разрывается довольно резко при низких давлениях, если встречается зона холодных пламен. Как можно было ожидать, настоящему взрыву предшествует достаточно тяжелая реакция холодных пламен, дающая так называемое «двухстадийное» воспламенение. Можно предположить, что развитие взрыва сильно зависит от накопления промежуточных продуктов в течение первой стадии или стадии холодного пламени. Очевидно, что эта последовательность событий будет иметь тесную связь с развитием детонации в двигателях внутреннего сгорания (сжатие конечного газа). Однако исследование этих вопросов несколько выходит за рамки того материала, который мы здесь рассматриваем. Для получения дальнейшей информации мы рекомендуем читателю обратиться к соответствующей литературе [1].

§ 4. Некоторые другие экзотермические реакции. Исследования по химической кинетике многих других экзотермических реакций, имеющих интерес с точки зрения изучения реактивных двигателей, носят лишь предварительный характер. Некоторые из этих реакций кратко рассмотрены в следующих параграфах.

Окисление гидридов бора. Соединения бора с водородом образуют интересные группы, структура и свойства которых только начинают выясняться. Все они термодинамически неустойчивы по отношению к элементам [12], но по крайней мере три из них сохраняются при комнатной температуре в течение сравнительно небольшого времени. Из них диборан (B_2H_6) есть газ, конденсирующийся при $-92,5^\circ\text{C}$, пентаборан (B_5H_9) — жидкость с температурой кипения 58°C и декаборан ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) — твердое вещество с температу-

рой плавления 99,5° С. Соединение BH_3 , которое должно удовлетворять требованиям классической валентности, не получено, хотя его аналоги BCl_3 , BF_3 и $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ являются устойчивыми парами при комнатных температуре и давлении¹⁾.

Хотя диборан довольно стабилен при низких температурах, он начинает распадаться с заметной скоростью при температуре выше 80° С, образуя высшие гидриды и водород через ряды квазиобратимых реакций [91—94]. Процесс, вероятно, включает начальную диссоциацию диборана

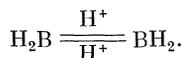


происходящую с последовательным добавлением диборана к радикалу BH_3 с потерями водорода, причем образуются такие промежуточные вещества, как пентаборан и декаборан. Последний обладает несколько большей устойчивостью, но в конце концов при температуре 700—900° С весь распадается на элементарный бор и водород. Очевидно, можно ожидать, что эти процессы могут происходить при горении.

Смеси диборана с сухим воздухом или кислородом не реагируют в измеримых количествах при комнатной температуре; если газы влажные, то сразу образуется туман из борной кислоты [95]²⁾. Здесь не заметно зоны медленной реакции, но при температуре примерно выше 100° С сухие смеси могут воспламениться в известном диапазоне состава и давлений, но только после индукционного периода переменной продолжительности [96, 97]. Сенсibilизированное разложение диборана не играет роли в этой реакции, как это бывает при окислении углеводородов. Например, в течение двух часов при 103° С доля разложенного диборана (14% при давлении 80 мм) не изменяется при малых количествах воздуха (от 3 до 15 мм), хотя большие добавки (30 мм) приводят к воспламенению (1 минута). При количествах диборана и кислорода, определяемых давлением в 25 мм, при возрастании давления может наблюдаться начальный нормальный распад диборана, хотя воспламенение следует после 5—15 минут.

Наблюдения, подобные этим, предполагают, что ни диборан, ни возникающее промежуточное вещество BH_3 , принимающее, по предположению, участие в разложении, не подвергаются прямому воздействию кислорода. Это дает возможность быть инициаторами воспламенения продуктам распада, образующимся в течение индукционного периода, в особенности пентаборану, который, как известно, самопроизвольно легко воспламеняется при комнатной температуре. Это также объясняет тот факт, что водород может подавлять воспламенение так же, как это происходит при распаде. Например, смесь из диборана и кислорода при давлении каждого в 25 мм взрывается в течение двух минут при 120° С (реакционный сосуд емкостью 150 см³

¹⁾ Возникновение высших гидридов, начиная с диборана, в известной мере представляет собой проблему строения, так как все эти соединения являются электронами с короткой связью [89]. В диборане, например, имеется почти достаточно электронов, чтобы образовывать ковалентные связи между водородом и атомами бора без очевидного источника связи В—В. Эта трудность обычно разрешается допущением того, что два атома водорода содействуют, в известной степени, связыванию двух половин молекулы вместе. Однако такое представление зависит от так называемой «двойной протонной связи», в которой два протона соединяются двойной связью между атомами бора [90]:



Аналогичная структура может быть написана для высших гидридов. Предположительно некоторый резонанс среди нескольких форм представляется менее удовлетворительным, но проблема структуры еще исследуется.

²⁾ Если сосуд разобьется, жидкий диборан может загореться.

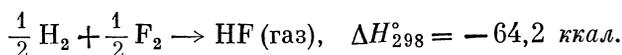
покрывается продуктами реакции); но если добавить водород при давлении 50 мм, то взрыва не последует по меньшей мере в течение 15 минут. Можно добавить, что этилен также действует подавляющим образом, тогда как равное количество гелия не дает такого эффекта. Даже кислород, взятый в избытке, может по крайней мере продлить период индукции. Например, диборан при давлении 10 мм и температуре 145° С взрывается через несколько секунд при давлениях кислорода между 2 и 25 мм; добавление больших количеств кислорода задерживает взрыв не меньше чем на 1000 сек. Это может привести к видимости двух- или трехпредельной системы, такой же, как в системе водород—кислород. Следовательно, будет логично заключить, что имеется механизм разветвления цепи, но детали его неизвестны. В особенности недостаточно ясна последовательность образования в газовой фазе твердых ядер борной кислоты (или бора при избытке диборана).

Пентаборан распадается или гидролизуется менее легко, чем диборан, но он более чувствителен к кислороду [91]. Добавление кислорода к парам пентаборана при давлении от 1 до 2 мм при комнатной температуре создает голубую люминесценцию, которая постепенно исчезает в течение 1—2 минут. Большое количество кислорода ведет к взрыву. Например, в реакционном сосуде радиусом 49,5 мм, покрытом продуктами реакции, взрыв возникает тогда, когда как пентаборан, так и кислород имеют давление около 1 мм [98]. Предельное давление подчиняется зависимости

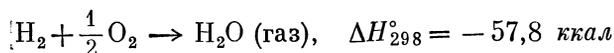
$$p_{O_2} = \frac{0,370}{p_{B_5H_9}} + 0,74,$$

причем численные постоянные приблизительно обратно пропорциональны радиусу сосуда. Следовательно, очевидно, что пентаборан может легко тормозить воспламенение диборана, как это указано выше. Дальнейшие сведения о деталях взаимодействия пентаборана с кислородом будут представлять особый интерес.

Реакция водород — фтор. Водород и фтор вступают в экзотермическую реакцию несколько другого типа [12]:

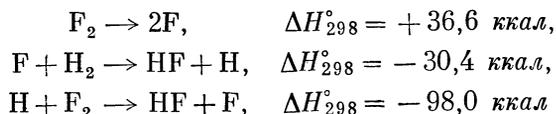


Эта реакция продолжает еще в техническом смысле оставаться окислением, когда вместо кислорода окислителем служит фтор. Ее преимущества по сравнению с кислородной реакцией



заключаются в устойчивости ее продуктов при высоких температурах пламени [99, 100]. Например, при 300° К постоянная равновесия при образовании фтористого водорода из элементов (как указано выше) по расчету равна $7,0 \cdot 10^4$ [101, 102], тогда как для водяных паров она равна только 22,3 [61].

С точки зрения кинетики реакция водород — фтор следует классической реакции хлора с водородом, хотя экспериментальные детали менее понятны [103—105]. Энергия диссоциации молекулы фтора оказывается намного меньше, чем энергия хлора ($\Delta H_{298}^\circ = +36,6$ и $+58,0$ ккал/моль соответственно) [12], в результате чего цепь

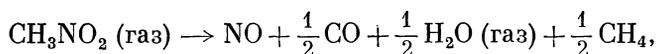


должна развиваться гораздо более легко, чем соответствующая цепь водо-

род — хлор. Прямые опыты в свою очередь серьезно усложняются реакциями между фтором или фтористым водородом и стенками сосуда. Например, Боденштейн [105] нашел, что в стеклянном сосуде, который был некоторое время в употреблении, реакция идет медленно при комнатной температуре; все же, если сосуд был сначала подогрет и воздух из него выкачан, впуск водорода и вслед за ним фтора дает в результате воспламенение. Это справедливо даже при температуре жидкого воздуха. Инертность сосуда, который ранее использовался, обусловлена подавляющим эффектом фтористого кремния (SiF_4), который может аккумулироваться. В серебряном сосуде воспламенение будет получаться при комнатной температуре, но в платиновом или магниевом сосуде реакция идет медленно. Предполагается, что разница в активности поверхности при рекомбинации атомов водорода и фтора оказывает влияние на эти эффекты, но подробности этого влияния неизвестны. Однако достаточно ясно, что смеси водород — фтор могут взрываться при комнатной температуре, а также и при температуре более низкой; этот вывод доказывается опытами Прайеста и фон Гроссе [100] на водородно-фтористой сварочной горелке. Наоборот, термическая (не фотохимическая) реакция смесей водорода с хлором идет даже при 200°C [106, 107]. Экспериментальные факты для смесей водород — фтор качественно согласуются с данными, основанными на цепном механизме, но не известны данные, сравнимые с теми, которые имеются для реакции водород — хлор (фотохимический квантовый выход, влияние замедлителей и т. п.).

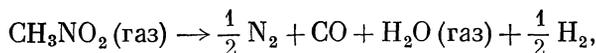
Разложение нитрометана. Обычно взрывчатые вещества содержат одновременно горючее и окислитель. Одной из простейших молекул такого вида является молекула нитрометана (CH_3NO_2). Это — жидкость при комнатной температуре (температура кипения $100,8^\circ\text{C}$). Ее пары медленно разлагаются при температуре около 400°C , причем примерно получается 1 моль NO , 0,6 моля H_2O , 0,3 моля CO , 0,3 моля CH_4 и небольшое количество других веществ [108—111]. Следует заметить, что в этом случае для полного сгорания недостает кислорода, но даже при таких условиях в указанном процессе используется примерно только половина имеющегося кислорода, остаток же образует окись азота.

Тем не менее реакция — экзотермическая, например [12]



$$\Delta H_{298}^\circ = -17,3 \text{ ккал.}$$

Если был бы использован весь кислород, то реакция могла бы быть представлена процессом, в несколько большей степени экзотермическим:

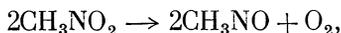


$$\Delta H_{298}^\circ = -72,1 \text{ ккал.}$$

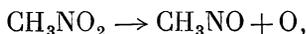
В некоторых случаях жидкий нитрометан может бурно детонировать при ударе или внезапном подогреве [112, 113]. Сведений о пределах теплового взрыва паров мы не имеем.

Изучение скорости медленного разложения паров при температуре около 400°C и при давлении ниже 1 атм указывает, что процесс гомогенен и имеет приблизительно первый порядок [108—111]. Добавление газов, таких, как гелий, азот, водород, CO_2 и даже окись азота (продукт реакции), не оказывает заметного влияния на скорость, но кислород, по-видимому, изменяет ход реакции. Схема реакции вызывает некоторые сомнения. Бимоле-

кулярный процесс, например, процесс вида

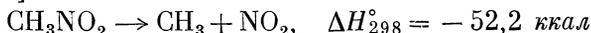


не удовлетворяет требованиям, соответствующим первому порядку, тогда как соответствующая мономолекулярная реакция

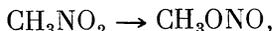


возможно, является энергетически неблагоприятной.

Реакция [12]



подходит более, так как потребная энергия соответствует в большей степени экспериментальной величине энергии активации, представляемой величинами 61,0, 52,7 и 50,5 ккал. Другой возможностью является реакция изомеризации метилнитрита



за которой следует диссоциация



Такая схема совпадает с наблюдением, которое показывает, что метилнитрит в действительности распадается в основном при значительно более низких температурах (близких к 200° С) [114, 115]. Дальнейшие стадии, в которых промежуточные вещества обращаются в конечные продукты, очевидно, являются содержанием начальной реакции и не могут быть определены с уверенностью.

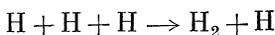
Рекомбинация атомов водорода. В заключение этого раздела заманчиво кратко рассмотреть рекомбинацию атомов водорода как пример процесса, включающего свободные атомы и характеризуемого высокой скоростью и высокой энергией.

Реакция обычно изучается [116, стр. 328] при помощи образования атомов водорода в разрядной трубе Вуда [117], через которую течет поток молекулярного водорода при давлении в 1 мм рт. ст. или меньше. Частично диссоциированный выходящий газ проходит непосредственно к реакционной трубе, вдоль которой микрокалориметрическим методом и измерением давления определяется ослабление концентраций атомов. Масштаб времени определяется известной скоростью потока и размерами реакционной трубы.

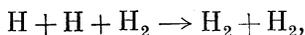
Не может быть сомнений в том, что рекомбинация идет очень быстро, и кинетика в свою очередь сложна. Прямое соединение пары изолированных атомов с помощью механизма соударения оказывается невозможным вследствие того, что тепло, освобожденное при образовании молекулы [12],



как раз именно такое, какое необходимо для непосредственной редиссоциации. Для осуществления стабилизации процесс столкновения должен включать либо стенки сосуда, либо другую молекулу — «третье тело», поэтому энергия реакции может частично рассеиваться в момент выделения¹⁾. Такие процессы, как



и



¹⁾ Другой процесс превращения двух нормальных атомов водорода в электронно-возбужденную молекулу (сопровождаяемый излучением энергии) оказывается невозможным; в некоторых случаях требуемая энергия очень высока (96,690 см⁻¹, или 262 кал/моль).

можно предугадать в такой же степени, как реакции на стенке. Допуская, что последние могут быть либо первого, либо второго порядка, уравнение скорости можно написать в виде

$$-\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_1[\text{H}] + k_2[\text{H}]^2 + k_3[\text{H}]^3 + k_4[\text{H}]^2[\text{H}_2].$$

Прежние работы [118—121] давали возможность определить порядок величины скорости, общую зависимость от концентрации и энергию активации (но не более чем 1 *ккал*). В позднейшем исчерпывающем анализе новых экспериментальных данных Амдур [122] пришел к заключению, что ни одно из четырех слагаемых в вышеприведенном уравнении не может быть совершенно исключено, хотя нельзя различить произвольные комбинации. Если включать все четыре слагаемых, то наилучшими значениями постоянных при 30° С будут:

$$\begin{aligned} k_1 &= 0,69 \text{ сек}^{-1}, \\ k_2 &= 2,33 \cdot 10^8 \text{ (см}^3/\text{моль) сек}^{-1}, \\ k_3 &= 1,70 \cdot 10^{16} \text{ (см}^3/\text{моль)}^2 \text{ сек}^{-1}, \\ k_4 &= 1,00 \cdot 10^{16} \text{ (см}^3/\text{моль)}^2 \text{ сек}^{-1}. \end{aligned}$$

Выражая величины в миллиметрах ртутного столба, как в более реальных единицах концентраций, получим следующие значения:

$$\begin{aligned} k_1 &= 0,69 \text{ сек}^{-1}, \\ k_2 &= 12,3 \text{ мм}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \\ k_3 &= 47,6 \text{ мм}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}, \\ k_4 &= 28,0 \text{ мм}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}. \end{aligned}$$

Эти значения, которые дают скорости в *мм/сек* при давлении в 1 мм рт. ст., показывают, что в обычной реакционной трубе реакции в газовой фазе, соответствующие k_3 и k_4 , преобладают над рекомбинациями на стенке ($k_1 + k_2$). Половина времени существования, характеризующего трехатомную реакцию (k_3), будет равна 0,03 *сек* при начальном давлении атомов водорода в 1 мм рт. ст., или $5 \cdot 10^{-8}$ *сек* при давлении 760 мм рт. ст. Эти выводы согласуются с выводами прежних исследователей [118—121].

Таким образом, рекомбинация атомов водорода оказывается процессом, происходящим с большой скоростью, при котором выделяется большое количество тепла.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА И БИБЛИОГРАФИЯ

Цитируемая литература

1. Lewis V., von Elbe G., Combustion, Flames and Explosion of Gases, Academic Press, 1951.
2. von Elbe G., Lewis V., J. Chem. Phys. 10, 366 (1942).
3. Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. London A185, 353; A188, 1 (1946).
4. Thompson H. W., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. London A122, 610 (1929).
5. Christiansen J. A., Kramers H. A., Z. physik. Chem. 104, 451 (1923).
6. Семенов Н. Н., Z. Physik 46, 109 (1927).
7. Grant G. H., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. London A141, 29 (1933).
8. Pease R. N., J. Am. Chem. Soc. 52, 5106 (1930); 53, 382 (1931).
9. Holt R. B., Oldenberg O., Phys. Rev. 71, 479 (1947).
10. Frost A. A., Aleya H. N., J. Am. Chem. Soc. 55, 3227 (1933).
11. Pease R. N., Chesebro P. R., Proc. Natl. Acad. Sci. 14, 472 (1928).

12. Rossini F. D. et al., Selected values of chemical thermodynamic properties, Natl. Bur. Standards Circ. 500, 1952.
13. Семенова Н., Бирон А., Налбандян А., Acta Physicochim. URSS 6, 25, 43 (1937).
14. Hinshelwood C. N., Moelwyn-Hughes E. A., Proc. Roy. Soc. London A138, 311 (1932).
15. Hinshelwood C. N., Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, 3rd ed., Oxford Univ. Press, 1933.
16. Garstang W. L., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. London A130, 640 (1931).
17. Gibson C. H., Hinshelwood C. N., Trans. Faraday Soc. 24, 559 (1928).
18. Thompson H. W., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. London A124, 219 (1929).
19. Haber F., Aleya H. N., Z. physik. Chem. B10, 193 (1930).
20. Garstang W. L., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. London A134, 6 (1931).
21. Hinshelwood C. N., Thompson H. W., Proc. Roy. Soc. London A118, 170 (1928).
22. Gibson C. H., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. London A119, 591 (1928).
23. Pease R. N., Chesebro P. R., Proc. Natl. Acad. Sci. 14, 472 (1928).
24. Pease R. N., J. Am. Chem. Soc. 52, 5106 (1930).
25. Prettre M., J. chim. phys. 33, 189 (1936).
26. Oldenberg O., Sommers H. S., J. Chem. Phys. 9, 432 (1941).
27. Tolman R. C., Statistical Mechanics, Chemical Catalog Co., 1927.
28. Melville H. M., Trans. Faraday Soc. 28, 308 (1932).
29. von Elbe G., Lewis B., Rev. Inst. franc. petrole et Ann. combustibles liquides 4, 363 (1949).
30. Oldenberg O., J. Chem. Phys. 19, 196 (1951).
31. Kopp D., Kowalsky A., Sagulin A., Semenov N., Z. physik. Chem. B6, 307 (1930).
32. Hadman G., Thompson H. W., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. London A137, 87; A138, 297 (1932).
33. Garner W. E., Trans. Faraday Soc. 24, 470 (1928); 26, 190 (1930); 27, 176 (1931).
34. Dixon H. B., Trans. Roy. Soc. London 175, 617 (1884).
35. Bone W. A., Weston F. R., Proc. Roy. Soc. London A110, 615 (1926).
36. Topley B., Nature 125, 560 (1930).
37. Dixon H. B., см. Coward H. F., J. Chem. Soc. London 1382 (1934).
38. von Elbe G., Lewis B., J. Am. Chem. Soc. 59, 2025 (1937).
39. Jackson W., Kistiakowsky G. B., J. Am. Chem. Soc. 52, 3471 (1930); 56, 2631 (1934).
40. Groth W., Z. physik. Chem. B37, 315 (1937).
41. Trautz M., Seidel W., Ann. Physik. 67, 527 (1922).
42. Кондратьев В., Солнышкова С., Задирский М., Acta Physicochim. URSS 14, 663 (1941).
43. Hornbeck G. A., Hopfield H. S., J. Chem. Phys. 17, 982 (1949).
44. Buckler E. E., Norrish R. G. W., Proc. Roy. Soc. London A167, 292, 318 (1938).
45. Prettre M., Compt. rend. 212, 1090; 213, 29 (1941).
46. MacCormac M., Townend D. T. A., J. Chem. Soc. London 141, 240 (1938).
47. Edgar G., Ind. Eng. Chem. 19, 145 (1927).
48. Edgar G. et al., J. Am. Chem. Soc. 51, 1875, 2203, 2213 (1929).
49. Rice F. O., J. Am. Chem. Soc. 53, 1959 (1931).
50. Rice F. O., Rice K. K., The Aliphatic Free Radicals (summary of developments up to 1934), John Hopkins Univ. Press, 1934.
51. Paneth F., Hofeditz W., Ber. deut. chem. Ges. 62, 1335 (1929).
52. Rice F. O., Johnston W. R., Evering B. L., J. Am. Chem. Soc. 54, 3529 (1932).
53. Frey F. E., Hepp H. J., Ind. Eng. Chem. 25, 441 (1933).
54. Rice F. O., Polly O. L., Trans. Faraday Soc. 35, 850 (1939).
55. Appleby W. G., Avery W. H., J. Am. Chem. Soc. 75, 1809 (1951).
56. Neuhaus M., Marek L. F., Ind. Eng. Chem. 24, 400 (1932).
57. Frey F. E., Hepp H. J., Ind. Eng. Chem. 25, 441 (1933).
58. Echols L. S., Pease R. N., J. Am. Chem. Soc. 61, 208 (1939).
59. Stevenson D. P., J. Chem. Phys. 10, 291 (1942).
60. Steacie E. W. R., Atomic and Free Radical Reactions. Reinhold, 1946.

61. Rossini F. D. et al., Selected Values of Physical and Thermodynamical Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Inst. Technol. Press, Pittsburgh, 1953.
62. Newitt D. M., Thornes L. S., J. Chem. Soc. London, 1669 (1937).
63. Pease R. N., J. Am. Chem. Soc. 60, 2244 (1938).
64. Pease R. N., J. Am. Chem. Soc. 51, 1839 (1929).
65. Ubbelohde A. R., Proc. Roy. Soc. London A152, 354 (1935).
66. Торпс J. E. C., Townend D. T. A., Trans. Faraday Soc. 42, 345 (1946).
67. Семенов Н. Н., Z. physik. Chem. B11, 464 (1930).
68. Семенов Н. Н., Химическая кинетика и цепные реакции, Вестник А. Н. СССР, IV, № 4, 1957.
69. Ubbelohde A. R., Egerton A., Nature 135, 67 (1935).
70. Ubbelohde A. R., Proc. Roy. Soc. London A152, 354 (1935).
71. Walsh A. D., Trans. Faraday Soc. 42, 269 (1946).
72. Lenher S., J. Am. Chem. Soc. 53, 3752 (1931).
73. Pease R. N., Munro W. R., J. Am. Chem. Soc. 56, 2034 (1934)
74. Harris E. J., Egerton A., Chem. Revs. 21, 287 (1937).
75. Harris E. J., Trans. Faraday Soc. 44, 764 (1948).
76. Kooyman P. L., Rec. trav. chim. 66, 5, 205 (1947).
77. Mondain-Monval P., Quanquin B., Ann. chim. Paris 15, 391 (1931).
78. Raley J. H., Bust F. F., Vaughan W. E., J. Am. Chem. Soc. 70, 88 (1948); 73, 15 (1951).
79. Harris E. J., Egerton A., Nature 142, 830 (1938).
80. Harris E. J., Egerton A., Proc. Roy. Soc. London A168, 1 (1938).
81. Fletcher C. J. M., Proc. Roy. Soc. London A146, 367 (1934).
82. Fort R., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc. London A129, 284 (1930).
83. Cullis C. F., Hinshelwood C. N., Discussions Faraday Soc. 2, 117 (1947).
84. Bone W. A., Gardner J. B., Proc. Roy. Soc. London A154, 297 (1936).
85. Egerton A., Pidgeon L. M., Proc. Roy. Soc. London A142, 26 (1933).
86. Ubbelohde A. R., Proc. Roy. Soc. London A152, 378 (1935).
87. Egerton A., Young G. H. S., Trans. Faraday Soc. 44, 750 (1948).
88. Thomas J. R. et al., Ind. Eng. Chem. 43, 2761 (1951).
89. Bell R. P., Emeleus H. J., Quart. Revs. London 2, 132 (1948).
90. Pitzer K. S., J. Am. Chem. Soc. 67, 1126 (1945).
91. Stock A., Hydrides of Boron and Silicon, Cornell Univ. Press, 1933.
92. Burg A., Schlesinger H. I., Chem. Revs. 31, 1 (1942).
93. Bragg J. K., McCarty L. V., Norton F. J., J. Am. Chem. Soc. 73, 2134 (1951).
94. Clarke R. P., Pease R. N., J. Am. Chem. Soc. 73, 2132 (1951).
95. Stock A. et al., Ber. deut. chem. Ges. 59, 2210 (1926); 47, 3115 (1914).
96. Price F. P., J. Am. Chem. Soc. 72, 5361 (1950).
97. Whatley A. T., Ph. D. Thesis, Princeton Univ., 1952.
98. Price F. P., J. Am. Chem. Soc. 73, 2141 (1951).
99. Leonard A. S., J. Am. Rocket Soc. 72, 10 (1947).
100. Priest H. F., von Grosse A., Ind. Eng. Chem. 39, 431 (1947).
101. Cole L. G., Farber M., Elverum G. W. J., J. Chem. Phys. 20, 586 (1952).
102. Doescer R. N., J. Chem. Phys. 20, 330 (1952).
103. Eyring H., J. Am. Chem. Soc. 53, 2537 (1931).
104. Bodenstein M., Jockusch H., Sitzber. preuss. Akad. Wiss. Physik.-math. Kl. 2, 27 (1934).
105. Bodenstein M., Jockusch H., Z. anorg. u. allgem. Chem. 231, 24 (1937).
106. Christiansen J. A., Z. physik. Chem. B2, 405 (1929).
107. Morris J. C., Pease R. N., J. Am. Soc. 61, 391 (1939).
108. Taylor H. A., Vesselovsky V. V., J. Phys. Chem. 39, 1095 (1935).
109. Cottrell T. L., Graham T. E., Reed T. J., J. Chem. Phys. 18, 1306 (1950).
110. Cottrell T. L., Graham T. E., Reed T. J., Trans. Faraday Soc. 47, 584 (1951).
111. Hillenbrand L. J., Kilpatrick M. L., J. Chem. Phys. 19, 381 (1951).
112. McKittrick D. S. et al., Anal. Chem. 10, 630 (1938).
113. Bellinger F. et al., Ind. Eng. Chem. 40, 1320 (1948).
114. Steacie E. W. R., Proc. Roy. Soc. London A146, 388 (1934).
115. Steacie E. W. R., J. Chem. Phys. 4, 96, 223 (1936).

116. Schumacher H. J., Chemische Gasreaktionen. Steinkopff, Dresden, 1938.
117. Wood R. W., Proc. Roy. Soc. London A102, 1 (1922).
118. Smallwood H. M., J. Am. Chem. Soc. 51, 1985 (1929); 56, 1542 (1934).
119. Amdur I., Robinson A. L., J. Am. Chem. Soc. 55, 1395, 2615 (1933); 57, 856 (1935).
120. Steiner W., Trans. Faraday Soc. 31, 623 (1955).
121. Senftleben H., Reiche meier O., Ann. Physik. 6, 105 (1930).
122. Amdur I., J. Am. Chem. Soc. 60, 2347 (1938).

Библиография

- Hinshelwood C. N., The Kinetics of Chemical Change, Oxford Univ. Press, 1940.
Иост В., Взрывы и горение в газах, ИЛ, Москва, 1952.
Schumacher H. J., Chemische Gasreaktionen. Steinkopff, Dresden, 1938.
Семенов Н. Н., Химическая кинетика и цепные реакции, Вестник А. Н. СССР, IV, № 4, 1957.
Steacie E. W. R., Atomic and Free Radical Reactions, Reinhold, 1946.

Ч А С Т Ь ІІІ

*РАСПРОСТРАНЕНИЕ
ПЛАМЕНИ
В ГАЗАХ*

МЕХАНИКА РЕАГИРУЮЩИХ СРЕД

Джон М. Ричардсон, Стюарт Р. Бринкли

§ 1. Основные уравнения. *Параметры состояния.* Макроскопическое описание физических систем никогда не включает в себя максимально возможное число характеристик этих систем. Сведения о состоянии системы в данный момент времени считаются достаточными, если из них можно получить приемлемую оценку характеристик системы в последующие моменты времени. Может быть, даже более подходящей является возможность выполнения процесса постепенно (путем определения характеристик системы каждый раз по предыдущей оценке), через малые промежутки данного интервала времени, если окончательный результат слабо зависит от величины этих промежутков. Можно ожидать, что если они становятся значительно меньше критического интервала времени, называемого «временем разрешения», то этот расчет может оказаться непригодным при определении данной характеристики системы.

В настоящей главе рассматриваются лишь такие системы и времена разрешения, для которых достаточным является знание пространственного распределения следующих величин:

1) концентраций C_r ($r=1, \dots, n$) химических веществ, участвующих в процессе, в молях на единицу объема;

2) плотности количества движения (или потока массы) $\mathbf{m} = \rho \mathbf{q}$, где ρ — плотность массы (равная обратной величине удельного объема v) и \mathbf{q} — скорость частицы;

3) плотности полной энергии $\rho \left(e + \frac{1}{2} q^2 \right)$, где e — удельная внутренняя энергия в системе координат, движущейся вместе с жидкостью, и $\frac{1}{2} q^2$ ($q = |\mathbf{q}|$) — удельная кинетическая энергия движения в покоящейся системе координат.

Если вышеприведенный ряд плотностей окажется недостаточным, то его необходимо изменить, либо добавляя новые плотности, либо разбивая прежние на более узкие категории. Примером последней операции может служить разбиение плотности количества движения на соответствующие плотности для химических веществ, рассматриваемых отдельно. Другим примером может являться разбиение плотности энергии на части, соответствующие поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы.

Кинематическая теорема. Рассмотрим любое свойство $G = G(\mathbf{r}, t)$ и объем V , поверхность которого S движется со скоростью \mathbf{q}^1 , в общем случае не

¹⁾ В этой фразе подразумевается, что точка, первоначально находящаяся внутри поверхности, остается там же, если она движется со скоростью \mathbf{q} .

равной скорости частицы. Отсюда следует ¹⁾

$$\frac{d}{dt} \int_V G dV = \int_V \frac{\partial G}{\partial t} dV + \int_S G \mathbf{q} \cdot d\mathbf{S}. \quad (1.1)$$

Это соотношение может быть получено при рассмотрении бесконечно малого приращения интеграла $\int_V G dV$, происходящего в течение интервала времени dt . Это приращение должно быть линейной комбинацией приращений $(\partial G/\partial t)dt dV$ для стационарного элемента объема dV и $(d\mathbf{S} \cdot \mathbf{q} dt)G$, связанного со смещением поверхности.

Если вектор скорости \mathbf{q} определен не только на поверхности, но и во всем объеме, то соотношение (1.1) может быть преобразовано при помощи интегральной теоремы Гаусса к виду ²⁾

$$\frac{d}{dt} \int_V G dV = \int_V \left[\frac{\partial G}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q}G) \right] dV. \quad (1.2)$$

Перенос химических веществ. Рассмотрим произвольный объем V , поверхность которого S движется со скоростью, равной скорости частиц \mathbf{q} . Скорость изменения числа молей вещества r в объеме V равна

$$\frac{d}{dt} \int_V C_r dV = - \int_S \mathbf{J}_r \cdot d\mathbf{S} + \int_V R_r dV, \quad r = 1, \dots, n, \quad (1.3)$$

где \mathbf{J}_r — поток вещества r (в молях на единицу площади и в единицу времени) по отношению к системе координат, движущейся со скоростью \mathbf{q} , а R_r — скорость образования вещества r в химической реакции (в молях на единицу объема и в единицу времени).

Плотность массы, очевидно, равна

$$\rho = \sum_{r=1}^n \mathfrak{M}_r C_r, \quad (1.4)$$

где \mathfrak{M}_r — молекулярный вес вещества r . Так как поток массы в движущейся системе координат равен нулю по своему определению (ибо $\mathbf{m} = \rho \mathbf{q}$ в неподвижной системе координат), то

$$\sum_{r=1}^n \mathfrak{M}_r \mathbf{J}_r = 0. \quad (1.5)$$

Так как масса при химических реакциях остается постоянной, то

$$\sum_{r=1}^n \mathfrak{M}_r R_r = 0. \quad (1.6)$$

Умножая левую и правую части равенства (1.3) на \mathfrak{M}_r , суммируя затем по r

¹⁾ В поверхностном интеграле (1.1) $d\mathbf{S} = \mathbf{n} dS$, где \mathbf{n} есть единичный вектор внешней нормали, а dS — дифференциал площади поверхности.

²⁾ В такой форме эта теорема справедлива только для скалярной функции G . В общем случае как для скалярной, так и для векторной функции эта теорема должна быть записана в виде

$$\frac{d}{dt} \int_V G dV = \int_V \left\{ \frac{dG}{dt} + G \nabla \cdot \mathbf{q} \right\} dV.$$

(Прим. перев.)

и используя равенства (1.4) — (1.6), имеем соотношение

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0, \quad (1.7)$$

выражающее постоянство общей массы, содержащейся в движущемся объеме.

Удобно ввести ряд основных компонентов i ($i=1, \dots, p$) с концентрациями $C_i^{(b)}$, определенными независимым рядом линейных комбинаций величин C_r ,

$$C_i^{(b)} = \sum_{r=1}^n v_{ir} C_r, \quad i = 1, \dots, p, \quad (1.8)$$

которые сохраняются в химических реакциях. Очевидно, что p должно быть меньше, чем n . Это требование может быть выражено в форме

$$\sum_{r=1}^n v_{ir} R_r = 0, \quad i = 1, \dots, p. \quad (1.9)$$

Таким образом, основные компоненты можно рассматривать как частицы, из которых могут быть построены молекулы данных веществ (путем их соединения или выделения). Например, молекулу вещества r можно рассматривать состоящей из v_{1r} частиц основного компонента 1, v_{2r} частиц основного компонента 2 и т. д. Согласно приведенным выше определениям, основные компоненты можно рассматривать как самые большие химические частицы, не изменяющиеся в процессе реакции.

Основные компоненты характеризуются собственными потоками вещества (по отношению к движущейся системе координат), определяемыми соотношениями

$$\mathbf{J}_i^{(b)} = \sum_{r=1}^n v_{ir} \mathbf{J}_r, \quad i = 1, \dots, p. \quad (1.10)$$

Умножая левую и правую части соотношения (1.3) на v_{ir} , суммируя по r и используя равенства (1.8) и (1.9), получаем:

$$\frac{d}{dt} \int_V C_i^{(b)} dV = - \int_S \mathbf{J}_i^{(b)} dS, \quad i = 1, \dots, p. \quad (1.11)$$

Последние соотношения имеют ту же форму, которая характерна для стехиометрических ограничений в случае неоднородной среды.

Прежде чем переходить к дальнейшему изложению, представим вышеприведенные интегральные соотношения в обычной дифференциальной форме. Используя основную кинематическую теорему (1.2) и интегральную теорему Гаусса (1.3), мы можем записать:

$$\int_V \left[\frac{\partial C_r}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q} C_r + \mathbf{J}_r) - R_r \right] dV = 0, \quad r = 1, \dots, n.$$

Так как интегрирование производится по произвольному объему, то подынтегральное выражение должно быть равно нулю, а поэтому окончательно получаем:

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q} C_r) = - \nabla \cdot \mathbf{J}_r + R_r, \quad r = 1, \dots, n. \quad (1.3a)$$

Подобным же образом уравнение (1.7) преобразуется в

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q} \rho) = 0 \quad (1.7a)$$

— хорошо известное уравнение неразрывности. Уравнение (1.11) преобразуется в следующее уравнение:

$$\frac{\partial C_i^{(b)}}{\partial t} + \nabla (\mathbf{q} C_i^{(b)}) = -\nabla \mathbf{J}_i^{(b)}, \quad i = 1, \dots, p. \quad (1.11a)$$

Если через X_r обозначить химический символ вещества r , то химические реакции $1, \dots, s, \dots, l$ можно представить следующим образом:

$$\sum_{r=1}^n X_r \kappa_{rs} = 0, \quad s = 1, \dots, l. \quad (1.12)$$

При этом коэффициенты κ_{rs} могут быть как положительными, так и отрицательными. Пусть скорость λ_s протекания реакции s определяется соотношением

$$R_{rs} = \kappa_{rs} \lambda_s, \quad (1.13)$$

где R_{rs} — вклад реакции s в скорость образования вещества R_r . Очевидно,

$$R_r = \sum_{s=1}^l R_{rs} = \sum_{s=1}^l \kappa_{rs} \lambda_s, \quad r = 1, \dots, n. \quad (1.14)$$

Так как соотношение (1.6) должно выполняться независимо от величин λ_s , то уравнения

$$\sum_{r=1}^n \mathfrak{M}_r \kappa_{rs} = 0, \quad s = 1, \dots, l, \quad (1.15)$$

выражают закон сохранения массы для каждой реакции. Ввиду того, что эти уравнения имеют ту же форму, что и уравнения (1.12), они могут быть использованы и для обозначения химических реакций. Так как соотношения (1.9) также должны выполняться независимо от величин λ_s , то можно получить следующие аналогичные уравнения, содержащие ν_{ir} и κ_{rs} :

$$\sum_{r=1}^n \nu_{ir} \kappa_{rs} = 0, \quad i = 1, \dots, p; \quad s = 1, \dots, l. \quad (1.16)$$

Перенос количества движения. Рассматривая снова определенный ранее движущийся объем и непосредственно применяя второй закон Ньютона, можно получить уравнение переноса количества движения. Общее количество движения, содержащееся в объеме V , равно $\int_V \rho \mathbf{q} dV$. Сила, действующая на вещество в объеме V , может быть записана в виде

$$\int_V \sigma \cdot d\mathbf{S} + \sum_{r=1}^n \int_V C_r \mathbf{F}_r dV,$$

где σ — тензор напряжений (симметричный тензор) и $C_r \mathbf{F}_r dV$ — сила, действующая на $C_r dV$ молей вещества r , заключенного в элементе объема dV . Из второго закона Ньютона следует:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{q} dV = \int_S \sigma \cdot d\mathbf{S} + \sum_{r=1}^n \int_V C_r \mathbf{F}_r dV. \quad (1.17)$$

Слагаемые в правой части уравнения (1.17) требуют дальнейшего рассмотрения. Первое слагаемое представляет собой сумму сил $\sigma \cdot d\mathbf{S}$, действующих на каждый элемент поверхности $d\mathbf{S}$, и является поверхностной составляющей

щей общей силы. Произведение $\sigma \cdot dS$ является суммой двух величин: потока количества движения через элемент dS (если измерение его производится наблюдателем, движущимся вместе с поверхностью) и близкодействующих сил на элементе dS . Второй член — объемная составляющая общей силы — представляет сумму далекодействующих сил (включая внешние силы). Существует некоторая неопределенность в таком разделении сил на поверхностную и объемную составляющие. В дальнейшем окажется удобным выражать общую силу, насколько это возможно, в форме поверхностного интеграла.

Уравнение (1.17) можно считать определением тензора напряжений. Тензор напряжений, определяемый термодинамически в предположении детального равновесия, не обязательно совпадает с этим тензором. Ниже будет подробно изучена форма, которую принимает тензор σ в случае вязкой жидкости, а также связь σ с «термодинамическими напряжениями». Тем не менее уже теперь можно рассмотреть связь между тензором и обычно применяемыми величинами. Прежде всего, гидростатическое давление p определяется как среднее арифметическое диагональных элементов тензора, взятое с обратным знаком

$$p = -\frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \sigma_{\alpha\alpha}, \quad (1.18)$$

где α обозначает координаты x, y, z . Тензор напряжений τ определяется как

$$\tau = \sigma + \mathbf{1}p, \quad (1.19)$$

где $\mathbf{1}$ — единичный тензор.

В дифференциальной форме уравнение (1.17) имеет вид ¹⁾

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{q})}{\partial t} + \nabla(\rho\mathbf{q}\mathbf{q}) = \nabla \cdot \sigma + \sum_{r=1}^n C_r \mathbf{F}_r. \quad (1.17a)$$

Перенос энергии. Полная энергия, содержащаяся в движущемся объеме V , равна $\int_V \rho \left(e + \frac{1}{2} q^2 \right) dV$. Скорость изменения энергии во времени равна количеству тепла ²⁾, поступающему в объем V в единицу времени, сложенному с количеством работы, совершаемой над веществом в объеме V также в единицу времени. Таким образом, получаем:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \left(e + \frac{1}{2} q^2 \right) dV = - \int_S \mathbf{J}_Q dS + \int_S \sigma \cdot \mathbf{q} \cdot dS + \sum_{r=1}^n \int_V (C_r \mathbf{q} + \mathbf{J}_r) \mathbf{F}_r dV, \quad (1.20)$$

где \mathbf{J}_Q — вектор потока тепла.

¹⁾ На самом деле это уравнение должно иметь вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho\mathbf{q} + (\mathbf{q}\nabla)\rho\mathbf{q} + \rho\mathbf{q}\nabla\mathbf{q} = \nabla\sigma + \sum_{r=1}^n C_r \mathbf{F}_r$$

(см. примечание²⁾ на стр. 184). (Прим. перев.)

²⁾ Здесь, как и всегда в таких случаях, тепло и тепловой поток определены таким образом, чтобы выполнялся баланс энергии. Изменения определений работы должны быть согласованы с соответствующими изменениями определения теплового потока.

В последнем слагаемом правой части уравнения (1.20) действие внешних (и далекодействующих внутренних) сил необходимо рассматривать порознь для каждого компонента, так как отличие члена $\Sigma_r \int_V \mathbf{J}_r \cdot \mathbf{F}_r dV$ от $\Sigma_r \int_V C_r \mathbf{F}_r \cdot \mathbf{q} dV$, который соответствует макроскопической точке зрения, не может быть учтено в члене $\int_S \mathbf{J}_Q \cdot d\mathbf{S}$.

Дифференциальная форма уравнения (1.20) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(e + \frac{1}{2} q^2 \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \mathbf{q} \left(e + \frac{1}{2} q^2 \right) \right] = \\ = -\nabla \cdot \mathbf{J}_Q + \nabla \cdot \sigma \mathbf{q} + \sum_{r=1}^n (C_r \mathbf{q} + \mathbf{J}_r) \cdot \mathbf{F}_r. \end{aligned} \quad (1.20a)$$

Выводы и другие формы уравнений. В пределах ограничений, обусловленных выбором параметров состояния, реагирующая среда описывается уравнениями (1.3а), (1.17а) и (1.20а), форма которых не зависит от состояния конкретных систем. Это описание, конечно, может быть улучшено, если использовать другие соотношения, учитывающие материальные свойства рассматриваемых конкретных систем. Например, обратимые части величин p и e определяются термическими и калорическими уравнениями состояния. Соотношения, учитывающие необратимые процессы, будут приведены в следующем параграфе.

В теории фронта пламени и детонационных волн эти уравнения в случае одного измерения при отсутствии внешних сил (или далекодействующих внутренних сил) и в вязких жидкостях и газах хорошо описывают многие интересные явления. В этом случае уравнения имеют вид

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} + \frac{\partial (q C_r)}{\partial x} = -\frac{\partial J_r}{\partial x} + R_r, \quad r = 1, \dots, n, \quad (1.3a')$$

$$\frac{\partial (\rho q)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho q^2)}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x}, \quad (1.17a')$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(e + \frac{1}{2} q^2 \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho q \left(e + \frac{1}{2} q^2 \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial x} (J_Q + p q). \quad (1.20a')$$

В этих уравнениях величины q , J_r и J_Q являются компонентами вдоль оси x соответствующих векторных величин.

В заключение этого параграфа будут рассмотрены другие формы основных уравнений переноса. Одной из этих форм, более знакомой, чем уже выведенные дифференциальная и интегральная формы, является дифференциальная форма уравнений, в которой скорость изменения данной величины соответствует измерению движущимся наблюдателем. Это значит, что вместо частной производной $\partial/\partial t$ вводится полная производная по времени $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{q} \cdot \nabla$, а поэтому уделяется особое внимание величинам, отнесенным к единице массы и измеряемым движущимся наблюдателем. Для любой функции g оказывается справедливым соотношение ¹⁾

$$\frac{\partial (\rho g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q} g) = \rho \frac{dg}{dt},$$

¹⁾ Справедливо только для скалярной функции g . (Прим. перев.)

если использовать уравнение неразрывности (1.7а). Тогда уравнения (1.3а), (1.17а) соответственно преобразуются к виду

$$\varrho \frac{dc_r}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_r + R_r, \quad r = 1, \dots, n, \quad (1.3б)$$

$$\varrho \frac{d\mathbf{q}}{dt} = \nabla \cdot \sigma + \varrho \sum_{r=1}^n c_r \mathbf{F}_r, \quad (1.17б)$$

где $c_r = \frac{C_r}{\varrho}$ — число молей вещества r в единице массы. Уравнения (1.3б) не независимы, так как $\sum_r c_r = 1$. Недостающее уравнение можно получить, введя уравнение неразрывности

$$\frac{d \ln \varrho}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q}. \quad (1.7б)$$

Вычитая из уравнения переноса энергии (1.20а) уравнение переноса количества движения, почленно умноженное на \mathbf{q} , получаем:

$$\varrho \frac{de}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_Q + \sigma : (\nabla \mathbf{q}) + \sum_{r=1}^n \mathbf{J}_r \cdot \mathbf{F}_r, \quad (1.20б)$$

где $\sigma : (\nabla \mathbf{q}) = \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta} \frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\beta}$, а q_1, q_2, q_3 — декартовы компоненты вектора \mathbf{q} и $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$. Так как тензор напряжений σ симметричный, то уравнение энергии зависит только от симметричной части величины $\nabla \mathbf{q}$, которая представляет собой скорость деформации

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial q_\beta}{\partial x_\alpha} \right). \quad (1.21)$$

Существует еще другая форма основных уравнений, называемая формой Лагранжа. При этом положение определяется номерами ряда точек, каждая из которых движется со скоростью \mathbf{q} . Пусть последовательность номеров является трехмерным континуумом чисел $\xi_a, a=1, 2, 3$. Тогда ясно, что независимыми переменными будут ξ_1, ξ_2, ξ_3, t , так что символ $\partial/\partial t$ теперь обозначает дифференцирование по времени при постоянных ξ_a . Так как постоянные величины ξ_1, ξ_2, ξ_3 соответствуют точке, движущейся со скоростью \mathbf{q} , то производная $\partial/\partial t$ в форме Лагранжа идентична производной d/dt в прежней форме (Эйлера).

Плотность (массы) ϱ в действительном пространстве связана с плотностью ϱ_ξ в пространстве чисел ξ соотношением

$$\varrho = J^{-1} \varrho_\xi, \quad (1.22)$$

где

$$J = \left| \det \left(\frac{\partial x_a}{\partial \xi_\alpha} \right) \right|^3. \quad (1.23)$$

Так как величина ϱ_ξ должна быть не зависящей от времени (вследствие определения величины \mathbf{q}), то уравнение (1.22) является проинтегрированной формой уравнения неразрывности (1.7б).

Уравнения (1.3б), (1.17б) и (1.20б) теперь могут быть переписаны соответственно в новой форме:

$$\varrho \frac{\partial c_r}{\partial t} = - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{a=1}^3 \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial x_a} \frac{\partial j_{r,\alpha}}{\partial \xi_\alpha} + R_r, \quad r = 1, \dots, n, \quad (1.3в)$$

$$\varrho \frac{\partial q_\alpha}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial \sigma_{\beta,\alpha}}{\partial \xi_\alpha} + \varrho \sum_{r=1}^n c_r F_{r,\alpha} \quad (1.17в)$$

и

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} = - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \xi_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} \frac{\partial j_{Q, \alpha}}{\partial \xi_{\alpha}} + \sigma : \dot{\varepsilon} + \sum_{r=1}^n \mathbf{j}_r \mathbf{F}_r. \quad (1.20в)$$

При желании можно проделать дальнейшие преобразования этих уравнений, пользуясь уравнением (1.22) и соотношением

$$\sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial}{\partial \xi_{\alpha}} \left(J \frac{\partial \xi_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} \right) = 0.$$

Приведенные в этом параграфе уравнения не образуют полной системы, так как в них содержатся неопределенные величины \mathbf{J}_r , R_r , σ и \mathbf{J}_Q . Соотношения, связывающие эти величины с основными величинами C_r , \mathbf{u} , e , зависят от конкретного вида рассматриваемой системы. Однако феноменологическая теория необратимых процессов, коротко излагаемая в следующем параграфе, позволяет сделать определенные общие выводы о форме этих соотношений.

§ 2. Приложение феноменологической теории необратимых процессов.
Общие замечания. Так как теория необратимых процессов излагается в главах 9 и 10, то в данном параграфе этот вопрос будет затронут лишь вкратце; основное внимание будет уделено только тем особенностям, которые характерны для реагирующих сред. Кроме того, этот вопрос подробно рассматривается в недавно изданной книге де Гроота [1].

Уравнения, разобранные в предыдущем параграфе, применимы к любому типу материальной системы: газу, жидкости, твердому телу (аморфному или кристаллическому). Дальнейшее изложение будет ограничено изотропными веществами, не обладающими касательными напряжениями (т. е. газами и обычными жидкостями с низким молекулярным весом).

Первым важным предположением, лежащим в основе теории необратимых процессов, является то, что в неоднородной системе, не находящейся в равновесии, можно определить распределения температуры T и химических потенциалов μ_r через распределения основных плотностей C_r , $\rho \mathbf{q}$ и $\rho \left(e + \frac{1}{2} q^2 \right)$. Следующее предположение, особенно относящееся к рассматриваемому случаю, состоит в том, что T и μ_r могут достаточно точно [2] считаться точечными функциями основных плотностей. Это предположение о локализации обычно заменяется предположением о локальном равновесии при описании систем, в которых отсутствуют химические реакции и объемная вязкость, так как в последнем случае неравновесность связана только с градиентами; таким образом, можно считать данный элемент объема находящимся в равновесии постольку, поскольку можно пренебрегать влиянием соседних элементов. Однако при наличии химических реакций и объемной вязкости это становится несправедливым, так как в данном случае неравновесность в элементе объема обуславливается причинами, не зависящими от состояния соседних элементов.

Эти рассуждения показывают, что при рассмотрении единственного элемента объема можно использовать квазитермодинамические соотношения, вывод которых в данном параграфе не приводится.

Согласно работе [3] можно определить удельную энтропию s так, что для неподвижного элемента объема будет:

$$Td(qs) = d(qe) - \sum_{r=1}^n \mu_r dC_r, \quad (2.1)$$

где T и μ_r вычисляются так, как будто элемент находится в термодинамическом равновесии при отсутствии реакций.

При рассмотрении элемента объема постоянной массы удобно преобразовать уравнение (2.1) к виду

$$T ds = de + p'd \left(\frac{1}{\rho} \right) - \sum_{r=1}^n \mu_r dc_r, \quad (2.2)$$

где

$$p' = \rho (Ts - e + \sum_{r=1}^n \mu_r c_r). \quad (2.3)$$

Величина p' , очевидно, является термодинамически определенным давлением, которое в общем случае отличается от динамически определенного давления p (см. уравнение (1.8)) наличием объемной вязкости и химических реакций.

Перенос энтропии. Скорость изменения удельной энтропии, измеряемой движущимся наблюдателем, может быть получена из уравнения (2.2), если в нем заменить дифференциальный оператор d производной $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{q} \cdot \nabla$. Пользуясь уравнениями (1.20б), (1.76) и (1.36) для выражения величин de/dt , $d(1/\rho)/dt$ и dc_r/dt , получим:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_Q - \sum_{r=1}^n \mu_r \mathbf{J}_r}{T} \right) + \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \frac{1}{T} + \\ + (\sigma + 1p') : \left(\frac{\nabla \mathbf{q}}{T} \right) + \sum_{r=1}^n \mathbf{J}_r \cdot \left(\frac{\mathbf{F}_r}{T} - \nabla \frac{\mu_r}{T} \right) - \sum_{r=1}^n \frac{R_r \mu_r}{T}. \quad (2.4)$$

Первый член в правой части уравнения (2.4) можно рассматривать как отрицательную дивергенцию потока энергии, измеряемого движущимся наблюдателем. Тогда остальные члены должны рассматриваться как плотность источника энтропии.

Последний член в уравнении (2.4) может быть преобразован путем введения скоростей протекания реакций, определенных уравнением (1.13), так что

$$- \sum_{r=1}^n \frac{R_r \mu_r}{T} = \sum_{s=1}^l \frac{\lambda_s A_s}{T}, \quad (2.5)$$

где

$$A_s = - \sum_{r=1}^n \mu_r \nu_{rs} \quad (2.6)$$

носит название химического сродства [4], а λ_s — скорость протекания реакции s .

Очевидно, что, так как тензор $\sigma + 1p'$ симметричен, величина $\nabla \mathbf{q}$ может быть заменена выражением $\dot{\epsilon} = \text{sym}(\nabla \mathbf{q})$, т. е. скоростью деформации, определяемой соотношением (1.21) в декартовых координатах.

Потоки, силы и кинетические коэффициенты. В обобщенном смысле величины \mathbf{J}_r , $-(\sigma + 1p')$, \mathbf{J}_Q и λ_s носят название обобщенных потоков, даже если они не являются векторными величинами. При умножении на T величин, являющихся сомножителями при обобщенных потоках в выражении для плотности источника энергии, получаем другие величины, которые называются обобщенными силами. Эти выводы могут быть сведены в таблицу 9.

Из общих соображений следует, что потоки могут быть выражены как линейные комбинации сил с коэффициентами, зависящими лишь от состояния среды в рассматриваемой точке. Это положение очевидно в том случае, когда отклонения от локального равновесия малы. Однако его справедливость в действительности зависит только от справедливости предположения о локализации и от справедливости квазитермодинамических соотношений, которые рассматривались выше. Принимая во внимание

Таблица 9

Потоки	Силы
\mathbf{J}_r	$\mathbf{X}_r = \mathbf{F}_r - T\nabla(\mu_r/T)$
$\pi = -(\sigma + 1p')$	$-\dot{\varepsilon} = -\text{sym}(\nabla\mathbf{q})$
\mathbf{J}_q	$\mathbf{X}_e = T\nabla\left(\frac{1}{T}\right) = -(\nabla T)/T$
λ_s	A_s

тензорные свойства изотропной среды, мы можем написать:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_r &= \sum_{r'=1}^n L_{rr'} \mathbf{X}_{r'} + L_{re} \mathbf{X}_e, & r = 1, \dots, n, \\ \mathbf{J}_q &= \sum_{r'=1}^n L_{er'} \mathbf{X}_{r'} + L_{ee} \mathbf{X}_e, \end{aligned} \right\} \quad (2.7a)$$

$$\pi = -L'_{qq} \dot{1}\varepsilon - L''_{qq} \dot{\varepsilon} + \sum_{s'=1}^l L_{qs'} 1A_{s'}, \quad \lambda_s = -L_{s1} \dot{\varepsilon} + \sum_{s'=1}^l L_{ss'} A_{s'}, \quad (2.7b)$$

где $\varepsilon = \sum_{\alpha=1}^3 \varepsilon_{\alpha\alpha} = \nabla \cdot \mathbf{q} = -\frac{d \ln \rho}{dt}$. Величины L носят название кинетических коэффициентов.

Так как $\sum_{r=1}^n \mathfrak{M}_r \mathbf{J}_r = 0$ (согласно (1.5)), то

$$\sum_{r=1}^n \mathfrak{M}_r L_{rr'} = 0. \quad (2.8a)$$

Можно также показать, что

$$\sum_{r=1}^n L_{rr'} \mathfrak{M}_{r'} = 0. \quad (2.8b)$$

Матрица, составленная из коэффициентов L , симметрична. Онзагер [5] получил условия симметрии в виде взаимных соотношений, вытекающих из принципа микроскопической обратимости в том случае, когда отклонение от локального равновесия мало. Для применения этого принципа необходимо условиться считать потоки и силы нечетными или четными, в зависимости от того, являются ли соответствующие плотности нечетными или четными при обращении времени. При этом оказывается, что все потоки и силы, за исключением π и $-\dot{\varepsilon}$, являются четными. Величины π и $-\dot{\varepsilon}$ нечетны благодаря тому, что плотность $\rho\mathbf{q}$ нечетна при обращении времени. Аналогичным образом индексы коэффициентов L могут считаться четными или нечетными. Соотношения Онзагера в этом случае просто означают, что матрица L симметрична по отношению к перемене индексов, если они оба нечетны или четны, и антисимметрична по отношению к такой перемене, если четность индексов различна. Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} L_{rr'} &= L_{r'r}, & L_{ss'} &= L_{s's}, \\ L_{er'} &= L_{r'e}, & L_{qs} &= -L_{sq}. \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

Наконец, необходимо заметить, что симметричная часть матрицы L является неопределенной положительной. Это свойство эквивалентно второму закону термодинамики.

Уравнения (2.8а), (2.8б) и (2.9) и свойство положительной неопределенности представляют собой все известные в настоящее время общие условия, которым подчиняются кинетические коэффициенты. В случае больших отклонений от равновесия, но небольших градиентов соотношения Онзагера (2.9) нарушаются, а остальные остаются еще справедливыми. В случае больших градиентов должны быть введены нелокальные связи между потоками и силами.

Выражения кинетических коэффициентов через обычные свойства среды, характеризующие процессы переноса, такие, как вязкость, объемная вязкость, теплопроводность и т. д., могут быть легко получены и здесь не рассматриваются. Если проводятся такие преобразования потоков и сил, что плотность источника энтропии остается в виде суммы произведений потоков и сил, то соотношения Онзагера еще сохраняются. Уравнения (2.8а) и (2.8б) преобразуются в новые уравнения подобного типа. Возможность выполнения этих преобразований объясняет большое разнообразие имеющихся в литературе эквивалентных форм уравнений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА И БИБЛИОГРАФИЯ

Цитированная литература

1. de Groot S. R., Thermodynamics of Irreversible Processes, Interscience, 1951.
2. Prigogine I., Defay R., Thermodynamique chimique conformement aux méthodes de Gibbs et de Donder, vol. I et II. Desoer, Liege, 1944 et 1946.
3. De Donder Th., Bull. Acad. roy Belg., Cl. Sc. 23, 685, 770, 936 (1937); 24, 15 (1938); Duhem P., Energetique, Gauthier-Villars, Paris, 1911; van Rysselberghe P., Chem. Revs. 16, 29, 37 (1935).
4. De Donder Th., van Rysselberghe P., Affiniry. Stanford Univ. Press, 1936; Guggenheim E. A., Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physicists, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1949.
5. Onsager L., Phys. Rev. 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931); Casimir H. B. G., Revs. Mod. Phys. 17, 343 (1945).

Библиография

- Bateman H., Proc. Natl. Acad. Sci. 25, 388 (1939). Макроскопический подход к реагирующим средам.
- Worn M., Green H. S., Proc. Roy. Soc. London A190, 455 (1947). Статистически-механическое изложение обобщенных гидродинамических уравнений без явного рассмотрения необратимости.
- Сох R. T., Revs. Mod. Phys. 22, 238 (1950). Статистически-механическое изложение необратимых процессов, основанное на уравнении переноса вероятности в «крупнозернистых» структурах.
- Curtiss C. F., Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys. 18, 171 (1950). Перенос энтропии в реагирующих средах.
- Eskart C., Phys. Rev. 58, 267, 269, 924 (1940). Квазитермодинамическое рассмотрение в реагирующих средах.
- a. Irving J. H., Kirkwood J. G., J. Chem. Phys. 18, 817 (1951).
- b. Irving J. H., Zwanzig R. W., J. Chem. Phys. 19, 1173 (1950). Статистически-механический вывод обычного гидродинамического уравнения для однокомпонентной реагирующей системы в двух случаях: классическом и квантовомеханическом. Необратимость не рассматривается.
- Prigogine I., Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Dunode, Paris: Desoer, Liège, 1947.
- Tolman R. C., Fine P. C., Revs. Mod. Phys. 20, 51 (1948). Примеры переноса энтропии.

ПЛАМЕНА В НЕТУРБУЛЕНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ГАЗАХ

Бернард Льюис, Гюнтер фон Эльбе

РАЗДЕЛ I

ТЕОРИЯ ФРОНТА ПЛАМЕНИ

§ 1. Описание явления и общие уравнения¹⁾. Под взрывчатыми газами понимаются такие химические вещества, как озон, ацетилен, гидразин или азометан, а также смеси двух реагирующих веществ — горючего газа и кислорода в пределах воспламенения. Во взрывчатом газе источник воспламенения, например электрическая искра, создает узкую зону химической реакции, которая в результате переноса тепла и активных центров распространяется от одного слоя газа к другому. Эта зона быстрой химической реакции

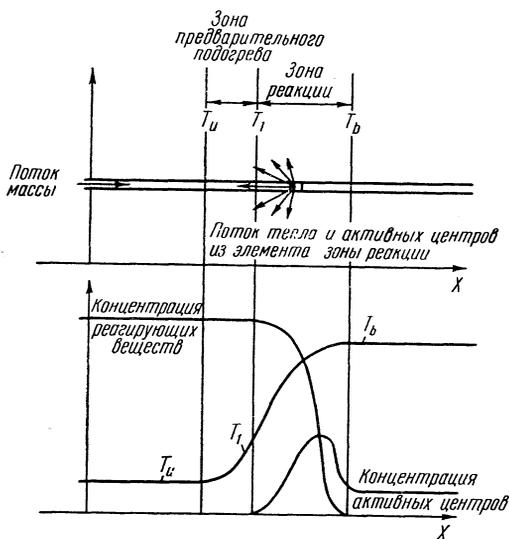


Рис. 25. Схема распространения и структуры фронта пламени.

и больших градиентов температуры и концентраций образует фронт в широком смысле слова, который в данном случае может быть назван фронтом пламени. Распространение этого фронта определяется процессами теплопроводности от продуктов сгорания к горючей смеси, а также диффузии различных веществ, содержащихся в реагирующих веществах, в промежуточных и конечных продуктах сгорания. Молекулы промежуточных продуктов реакции могут служить активными центрами, и поэтому скорость их переноса может оказывать решающее влияние на скорость распространения пламени. Фронт пламени отличается от детонационной волны (см. гл. XIV; III, D; III, G), которая является ударной волной,

поддерживаемой за счет энергии, выделяющейся в химической реакции.

На рис. 25 показана схема фронта пламени при одномерном распространении. Профили температуры и концентрации молекул во фронте пламени стационарны, так как начало отсчета расстояний по оси x неподвижно относительно фронта, а газ протекает через фронт в направлении оси x . В верхней половине этой фигуры показана трубка тока, которая пересекает фронт

¹⁾ Материал этой главы является сокращенным изложением 7-й главы книги авторов «Combustion, Flames and Explosions of Gases», Academic Press, New York, 1951.

пламени от границы u , соответствующей горючему газу, до границы b , соответствующей конечным продуктам сгорания. Между этими границами происходит химическая реакция и газ течет со скоростью S . Вследствие расширения газа скорость в направлении оси x увеличивается от наименьшей величины S_u у границы u до наибольшей величины S_b у границы b . Так как масса вещества, проходящего через любой слой фронта пламени, остается постоянной, то изменение плотности ρ в пределах от ρ_u до ρ_b подчиняется соотношению

$$\rho_u S_u = \rho_b S_b. \quad (1.1)$$

Перенос молекул осуществляется не только потоком массы, но также и путем диффузии, которая происходит в направлении уменьшения концентрации; при этом молекулы реагирующих веществ диффундируют в направлении от границы u к границе b , а молекулы конечных продуктов реакции — в противоположном направлении. Скорости диффузии должны быть добавлены к массовой скорости или вычтены из нее, так что молекулы реагирующих веществ будут двигаться быстрее, чем молекулы продуктов реакции, и в некоторой степени перемешиваться с последними. Концентрация молекул промежуточных продуктов реакции может достигать максимального значения где-то между границами u и b , и, таким образом, молекулы могут диффундировать в обоих направлениях. В установившемся случае все эти процессы переноса происходят таким образом, что общая масса вещества, проходящего в данный промежуток времени через данное поперечное сечение трубки тока, одинакова по всей трубке. Если проследить за последовательными стадиями изменения элемента массы между границами u и b , то можно обнаружить, что температура газа в элементе сначала растет от значения T_u , соответствующего горючему газу, до значения T_1 , соответствующего точке перегиба кривой $T(x)$. Эта кривая, как видно из рис. 25, в диапазоне от T_u до T_1 обращена выпуклостью к оси x , что соответствует положительным значениям второй производной d^2T/dx^2 . Из теории теплопроводности следует, что скорость роста температуры в случае одномерного потока тепла равна $\kappa(\partial^2T/\partial x^2)$, где κ — коэффициент теплопроводности. Положительное значение этой скорости свидетельствует о том, что элемент газа путем теплопроводности получает от более горячих элементов, расположенных вниз по потоку, больше тепла, чем он сам отдает более холодным элементам, расположенным в противоположном направлении. Пройдя точку перегиба, элемент превращается из стока тепла в источник в том смысле, что теперь он путем теплопроводности отдает элементам, расположенным в набегающем потоке, тепла больше, чем получает от элементов, расположенных вниз по потоку. Температура элемента газа непрерывно увеличивается благодаря выделению тепла в химической реакции, но знак производной $\partial^2T/\partial x^2$ становится отрицательным и кривая $T(x)$ теперь обращена вогнутостью по направлению к оси x . Аналогичные рассуждения можно применить к изменениям концентрации в процессах диффузии, имея в виду также диффузию промежуточных продуктов реакции, таких, как атомы и свободные радикалы, которые могут служить активными центрами в реакции. Однако в то время как температура монотонно увеличивается до значения T_b , устанавливающегося в продуктах сгорания, концентрация активных центров может проходить через максимум и уменьшаться до величины, соответствующей тепловому равновесию между атомами, свободными радикалами и нейтральными молекулами у границы b . Две зоны, располагающиеся до и после точки перегиба T_1 на кривой температуры, могут быть названы зонами предварительного подогрева и реакции. Перенос тепла и активных центров из элемента, находящегося в зоне реакции, можно представить в виде векторной схемы, показанной на верхней части рис. 25. На плоском фронте компо-

ненты вектора, параллельные фронту, погашают друг друга в смежных трубках тока. Отсюда ясно, что хотя через границы трубки тока масса не переносится, передача тепла посредством теплопроводности и обмен молекулами посредством диффузии могут происходить, а поэтому воспламенение может распространяться от одной трубки тока к другой. В потоке взрывчатых газов фронт пламени всегда стремится охватить все поперечное сечение потока.

Границы u и b фронта пламени не являются точно определенными, так как кривая температуры стремится к предельным величинам T_u и T_b асимптотически; однако это асимптотическое стремление происходит очень быстро, и поэтому границы фронта пламени могут определяться в узких пределах. За фронтом среда находится либо в термодинамическом равновесии, либо в метастабильном состоянии, когда дальнейшие химические и физические изменения происходят настолько медленно, что в адиабатических условиях градиенты температуры и концентраций становятся равными нулю.

Теоретическое изучение фронта пламени основывается на решении гидродинамических уравнений совместно с уравнениями диффузии и скорости химической реакции. Формулировка основных уравнений для случая стационарного фронта пламени принадлежит Дамкелеру [1; 2, стр. 115—117]. Более полная постановка задачи, включающая также случай нестационарного распространения пламени, была сформулирована Хиршфельдером и Кертисом [3, стр. 121; 4]. Они учитывали: 1) уравнение состояния, обычно принимаемое таким же, как для совершенного газа; 2) уравнение движения; 3) уравнение сохранения энергии и 4) одно уравнение неразрывности, включающее члены, соответствующие процессам диффузии и химической кинетики, для каждого химического компонента. Мы сначала рассмотрим вывод уравнений для простейшего случая, а именно для случая стационарного распространения одномерного фронта пламени.

Движение массы газа, вызываемое тепловым расширением в зоне горения, происходит в дозвуковой области и при таких малых значениях числа Маха, что падение давления во фронте пламени, получающееся в результате изменения количества движения, весьма мало. Это падение давления может влиять на структуру газового потока и благодаря этому изменять форму пламени; однако оно не оказывает никакого заметного воздействия на профили температуры и концентрации в зоне горения, поэтому падением давления можно пренебречь во всех случаях, относящихся к внутренней структуре зоны горения.

В любом слое фронта пламени газ состоит из различных веществ (молекул горючей смеси и конечных продуктов реакции, промежуточных продуктов, таких, как атомы и свободные радикалы), которые можно обозначить при помощи индексов $1, 2, \dots, i, \dots$. Каждый компонент смеси i движется относительно рассматриваемого слоя фронта пламени со скоростью, которая является суммой средней скорости S и диффузионной скорости V_i компонента i . Диффузионные скорости получают из закона Фика; формулы для них приводятся ниже. Здесь мы заметим, что скорости V_i могут быть как положительными, так и отрицательными, в зависимости от знака градиента концентрации компонента i , а поток массы через плоскость x равен $\sum n_i m_i (S + V_i) = S \sum n_i m_i = \rho S$, где n_i — число молей компонента i в единице объема, а m_i — молекулярный вес, так что $\sum n_i m_i V_i = 0$. В объеме dx , ограниченном

двумя плоскостями x и $x+dx$ единичной площади, число молей i -го компонента равно $n_i dx$; в установившемся состоянии эта величина не меняется во времени, так что ее уменьшение или увеличение компенсируется разностью чисел молей компонента i : $n_i (S + V_i)_x$ и $n_i (S + V_i)_{x+dx}$, соответственно

поступающих в данный объем и покидающих его. Так как единственной причиной образования и исчезновения молекул данного вещества является химическая реакция, то можно записать:

$$\frac{d[n_i(S+V_i)]}{dx} = \left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{\text{хим}} = K_i. \quad (1.2)$$

Величина K_i является скоростью изменения числа молей n_i в закрытом сосуде вследствие химических превращений при тех же температуре, плотности и составе смеси, что и в объеме dx , но без учета реакций на стенках. Именно этот член K_i отражает влияние химических реакций. Для каждого компонента можно написать одно соотношение типа (1.2) и соответствующее уравнение кинетики реакции для K_i . Так как в химических реакциях масса не создается и не исчезает, то величины K_i должны удовлетворять соотношению $\sum_i \mathfrak{M}_i K_i = 0$. Умножив обе части уравнения (1.2) на \mathfrak{M}_i , просуммировав по всем значениям i и приняв во внимание, что

$$\sum_i n_i \mathfrak{M}_i (S+V_i) = \rho S, \quad (1.3)$$

получим $d(\rho S)/dx = 0$. Интегрируя это соотношение, имеем $\rho S = \rho_u S_u = \dot{m}$, где \dot{m} — часто применяющееся в литературе обозначение постоянного потока массы, размерность которого равна $г/см^2сек$.

Для вывода уравнения сохранения энергии рассмотрим прямоугольный объем, заключенный между частью плоскости x , площадь которой равна единице, внутри зоны горения и соответствующей частью плоскости b , находящейся вне зоны, в продуктах сгорания, где равны нулю значения всех градиентов температуры и концентрации. Обозначим через H_i теплосодержание одного моля i -го компонента, которое определим следующим образом:

$$H_i = (E_0)_i + \int_0^T \mathfrak{M}_i (c_p)_i dT,$$

где $(E_0)_i$ — энергия одного моля i -го компонента при абсолютном нуле, отнесенная к стандартным условиям (эта величина представляет собой скрытую химическую энергию), а $(c_p)_i$ — теплоемкость при постоянном давлении одного грамма i -го компонента. Поток энтальпии через плоскость x равен $\sum_i n_i (S+V_i) H_i$, а через плоскость b он равен $(\sum_i n_i S H_i)_b$, так как на плоскости b скорости V_i равны нулю. Приращение энтальпии $\sum_i n_i (S+V_i) H_i - (\sum_i n_i S H_i)_b$ в единицу времени в объеме, заключенном между плоскостями x и b , вызывается потоком массы и процессами диффузии. Так как в стационарном состоянии энергия в этом объеме не изменяется с временем, то имеет место потеря энергии такой же величины; последняя представляется потоком тепла $\lambda(dT/dx)$ через плоскость x , где λ — коэффициент теплопроводности. Таким образом, уравнение сохранения энергии имеет вид

$$\lambda \frac{dT}{dx} = \sum_i n_i (S+V_i) H_i - \left(\sum_i n_i S H_i\right)_b. \quad (1.4)$$

Здесь потери тепла вследствие излучения не приняты во внимание. Это оправдывается тем, что ширина зоны горения мала, а газы в ней весьма прозрачны даже в областях спектра, соответствующих полосам поглощения CO_2 и H_2O , поэтому, согласно закону Кирхгофа, излучение пламени также мало. Подтверждением этого служит тот факт, что температура пламени, находящегося

в закрытом сосуде и не касающегося его стенок, достигает значения теоретической адиабатической температуры, несмотря на то, что в «поле зрения пламени» находятся холодные стенки, не отражающие тепловых лучей.

Уравнения (1.2) и (1.4) совместно с уравнениями диффузии и кинетики реакций при соответствующих граничных условиях определяют стационарное распространение пламени. На границе b , находящейся в горячем газе, условиями являются равенство нулю скорости реакции и градиентов температуры и концентрации. Заметим, что если процесс горения является адиабатическим, то энтальпии продуктов сгорания и горючей смеси равны, так что $(\sum_i n_i S H_i)_b = S_u (\sum_i n_i H_i)_u$. Граница u , расположенная в холодном газе, как указывали Хиршфельдер и Кёртис, более неопределенна, так как обычное выражение для скорости химической реакции не обращается в нуль и интегрирование от границы b до границы u должно быть как-то произвольно ограничено. Хиршфельдер и Кёртис определили условия на границе u , допустив существование абстрактного «стабилизатора пламени»; эти условия не имеют точного физического смысла в случае свободного фронта пламени в адиабатических условиях, но обладают тем достоинством, что напоминают условия вблизи кромки горелки или возле других тел, стабилизирующих пламя в газовом потоке. После того как сформулированы граничные условия, можно получить решение дифференциальных уравнений для единственного значения величины потока массы \dot{m} и во всех подробностях определить структуру фронта пламени.

При определении диффузионных скоростей V_i сошлемся на статью Кёртиса и Хиршфельдера [5], в которой на основе закона Фика выводится общее уравнение для V_i :

$$V_i = \frac{n^2}{\rho n_i} \sum_j \mathfrak{M}_j D_{ij} \frac{d}{dx} \left(\frac{n_j}{n} \right), \quad (1.5)$$

где $n = \sum_i n_i$ — общее число молей в 1 см^3 . Величины D_{ij} не являются обычными константами диффузии \mathcal{D}_{ij} бинарных смесей, но могут быть выражены через последние при известном составе смеси. Уравнение (1.5) слишком сложно для практического использования, так как в него входят величины, определяемые предыдущими уравнениями, и поэтому его заменяют приближенным соотношением

$$V_i = - \frac{n}{n_i} D_i \frac{d}{dx} \left(\frac{n_i}{n} \right), \quad (1.6)$$

где

$$D_i = \frac{1 - n_j \mathfrak{M}_j / \rho}{\sum_{j \neq i} n_j / n \mathcal{D}_{ij}}. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.6) является точным в случае бинарных смесей и дает правильные значения диффузионной скорости любого компонента сложной смеси, количество которого незначительно. В других случаях это уравнение дает величины V_i с достаточной точностью.

Теперь выйдем уравнения сохранения в их самой общей форме. Введя вектор \mathbf{U} средней массовой скорости (называемый также скоростью частицы, а в настоящем изложении иногда относимый к скорости газа) и вектор \mathbf{V}_i диффузионной скорости, мы можем записать уравнение неразрывности i -го компонента

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot [n_i (\mathbf{U} + \mathbf{V}_i)] = K_i. \quad (1.8)$$

Здесь ∇ — векторный дифференциальный оператор, а уравнение применимо к нестационарным состояниям и учитывает поток массы и диффузию во всех измерениях. В одномерной стационарной задаче производная по времени исчезает, а оператор ∇ превращается в d/dx , так что в результате получается уравнение (1.2). В этом случае \mathbf{U} равно S , в общем же случае это не имеет места.

Уравнение сохранения энергии имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_i n_i E_i + \nabla \cdot \left[\sum_i n_i H_i (\mathbf{U} + \mathbf{V}_i) - \lambda \nabla T \right] = \\ = \mathbf{U} \cdot \nabla p - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{U})^2 + 2\mu \Phi : \nabla \mathbf{U}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Здесь E_i — внутренняя энергия одного моля компонента, а μ — коэффициент вязкости. Это уравнение содержит все возможные члены, входящие в общую скорость изменения энергии единицы объема газа или жидкости в любой точке системы и в любой момент времени, в том числе учитываются даже эффекты, связанные с изменением давления p и влиянием вязкости. Следует заметить, что изменения давления обычно играют незначительную роль в балансе энергии, за исключением случая перехода к детонации, а эффекты вязкости вообще несущественны в балансе энергии, так что правую часть уравнения (1.9) обычно можно принимать равной нулю. Φ есть симметричный тензор

$$[\Phi_{ij}] = \frac{1}{2} \frac{\partial V_i}{\partial x_j} \cdot \frac{1}{2} \frac{\partial V_j}{\partial x_i},$$

а символ $:$ обозначает произведение двух тензоров, определяемое равенством $\omega : y = \sum_{ij} W_{ij} Y_{ij}$. Если правой частью уравнения (1.9) можно пренебречь, то оно будет выражать равенство скорости изменения внутренней энергии и разности скоростей изменения энтальпии, обусловленной потоком массы, и потока тепла вследствие теплопроводности. В одномерной стационарной задаче производная по времени исчезает и уравнение (1.9) может быть проинтегрировано один раз по x , в результате чего получается уравнение (1.4).

Пламена на горелках являются стационарными, и фронт пламени может считаться приблизительно плоским, так как его радиус кривизны велик по сравнению с шириной зоны горения. Хотя фронт пламени наклонен к направлению потока, можно видеть, что уравнения (1.2) и (1.4) одномерного распространения пламени остаются справедливыми и в этом случае.

Для этой цели, пользуясь формулами векторного анализа, запишем второй член уравнения (1.8) в форме

$$\nabla \cdot (n_i \mathbf{U}) + \nabla \cdot (n_i \mathbf{V}_i) = (\nabla n_i) \cdot \mathbf{U} + n_i \nabla \cdot \mathbf{U} + (\nabla n_i) \cdot \mathbf{V}_i + n_i \nabla \cdot \mathbf{V}_i,$$

где

$$\begin{aligned} (\nabla n_i) \cdot \mathbf{U} &= \frac{\partial n_i}{\partial x} U_x + \frac{\partial n_i}{\partial y} U_y + \frac{\partial n_i}{\partial z} U_z, \\ n_i \nabla \cdot \mathbf{U} &= n_i \left(\frac{\partial}{\partial x} U_x + \frac{\partial}{\partial y} U_y + \frac{\partial}{\partial z} U_z \right); \end{aligned}$$

аналогичные выражения справедливы и для членов $(\nabla n_i) \cdot \mathbf{V}_i$ и $n_i \nabla \cdot \mathbf{V}_i$. Уравнение (1.9) можно преобразовать таким же образом. В случае плоского стационарного фронта пламени, наклоненного по отношению к потоку газа, все производные по y и z равны нулю, а так как $U_x = S$, то опять получаются уравнения (1.2) и (1.4).

У границы u наклоненного фронта составляющая U_x равна $U_u \cos \alpha$, где U_u — скорость горючей смеси, поступающей в зону горения, а α — угол между направлением потока газа и нормалью к фронту. У границы b составляющая скорости U_x равна $U_b \cos \beta$, где U_b — скорость продуктов сгорания, выходящих из зоны горения, а β — угол между направлением этого потока газа и нормалью к фронту. Так как

$$U_u \cos \alpha = S_u \quad (1.10)$$

и

$$U_b \cos \beta = S_b, \quad (1.11)$$

то из уравнения (1.1) следует, что

$$\rho_u U_u \cos \alpha = \rho_b U_b \cos \beta. \quad (1.12)$$

Так как скорость в плоскости фронта, т. е. тангенциальная составляющая скорости газа, остается постоянной, то можно записать:

$$U_u \sin \alpha = U_b \sin \beta. \quad (1.13)$$

Сопоставляя уравнения (1.12) и (1.13), можно получить соотношение

$$\frac{\rho_u}{\rho_b} = \frac{\operatorname{ctg} \beta}{\operatorname{ctg} \alpha}, \quad (1.14)$$

связывающее преломление трубок тока с изменением плотности.

§ 2. Специальные решения уравнений одномерного стационарного распространения пламени. Попытки количественного решения уравнений распространения пламени совершенно естественно начались с простого случая одномерного и стационарного распространения, иллюстрируемого на рис. 25. Самая ранняя из таких попыток принадлежит Маллару и Ле-Шателье [6]. Эти авторы считали распределение температуры в зоне горения точно таким же, как это изображено на рис. 25, и предположили, что точка перегиба T_1 температурной кривой представляет собой температуру «воспламенения», ниже которой химическая реакция не происходит. Процессы диффузии в этой ранней работе, естественно, не рассматривались, и поэтому можно было составить следующее уравнение, описывающее сохранение энергии в плоскости x_1 , соответствующей температуре T_1 :

$$\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_1 = \rho_u S_u c_p (T_1 - T_u), \quad (2.1)$$

где c_p — удельная теплоемкость при $p = \text{const}$, считаемая постоянной. Предполагалось, что температура изменяется от значения T_1 до значения T_b при изменении координаты x приблизительно по линейному закону, так что

$$\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_1 = \frac{T_b - T_1}{\Delta x}, \quad (2.2)$$

где Δx представляет собой некоторую длину, сравнимую по порядку величины с шириной зоны реакции. Тогда уравнение для скорости распространения пламени примет вид,

$$S_u = \frac{\lambda (T_b - T_1)}{(T_1 - T_u) \rho_u c_p \Delta x}. \quad (2.3)$$

Это, по существу, и есть уравнение Маллара и Ле-Шателье. Оно устанавливает главным образом размерный анализ задачи о фронте пламени. Другие авторы делали попытки обобщить эту теорию, вводя выражения для скорости химической реакции. При этом оказывалось возможным исключить неизвестную длину Δx , но тогда приходилось вводить столь же неизвестное

или слишком упрощенное выражение скорости реакции. В результате величина Δx заменялась произведением нормальной скорости распространения пламени S_u и времени, требующегося для завершения химической реакции, начиная с того момента, как элемент массы прошел через плоскость x_1 . Соображения такого рода, отличающиеся лишь в деталях, были изложены в работах Жуге и Круссара [7—9], Нуссельта [10], Эйкена [11, стр. 959 и далее] и Дэниелля [12].

Может возникнуть мысль о том, что величина температуры «воспламенения», вероятно, представляет собой приближенную оценку нижней границы температуры, к которой относятся имеющиеся данные о кинетике реакций; верхней границей является температура пламени T_b . Тогда можно построить нижнюю часть кривой распределения температуры. Для этого достаточно проинтегрировать уравнение

$$\lambda_b \left(\frac{dT}{dx} \right) = \rho_u S_u c_p (T - T_u) \quad (2.4)$$

в пределах от T_1 до T_u . Впервые это предложено Михельсоном (см. в [13]), а численные результаты были получены Махе [13] для смеси водорода с кислородом при нормальной скорости распространения, равной 130 см/сек. Такие расчеты дали грубую оценку толщины зоны горения; температура изменялась экспоненциально по оси x , и поэтому можно выбрать такое значение x_u , при котором повышение температуры едва заметно (т. е. составляет несколько процентов от T_u), и определить расстояние от x_u до x_1 , где температура равна T_1 . В примере, рассмотренном Махе, $x_1 - x_u \cong 10^{-2}$ см, что дает порядок величины для ширины зоны горения.

В ранних работах были получены некоторые стационарные решения на основе принятых предположений о механизме реакции. Однако недостаток знаний о химической кинетике не давал возможности ввести надежные утверждения о реакциях внутри зоны горения в систему необходимых предположений; сделанные предположениягодились лишь для первого подхода к решению дифференциального уравнения, так как процессы диффузии не принимались во внимание. Характерно, что деление зоны горения на зону предварительного подогрева и зону реакции считалось соответствующим понятию температуры воспламенения, обладающей некоторой физической значимостью.

Более современные работы все еще ограничены недостаточными знаниями химической кинетики. Если вопрос рассматривается с большей общностью, то вводятся выражения для моно- или бимолекулярных реакций. При решении конкретных задач привлекаются имеющиеся более или менее надежные сведения о механизмах реакций для данных газовых смесей. Обычно в таких работах так или иначе рассматривают проблему совместного решения уравнений диффузии и теплопроводности. Математическое описание стационарного состояния требует «запрещения» малейших химических изменений в горючем газе, который, по предположению, постоянно течет из бесконечности по направлению к зоне реакции. Следовательно, накладываются дополнительные условия, которые, по существу, означают, что газ остается неизменным в течение бесконечно большого времени его существования до горения во фронте пламени. Эти условия получали различными способами: 1) прямо принимали предположение о существовании температуры воспламенения, ниже которой реакция нигде не происходит, так же, как это считалось в ранних работах (Зельдович, Франк-Каменецкий и Семснор [14—17], Бартоломе и др. [18—21], Бехерт [22, 23]); 2) считали, что набегающий поток газа на бесконечном расстоянии от фронта находится в своем первоначальном состоянии и все градиенты химических величин равны нулю (Льюис и Эльбе [24], Бойс и Корнер [25, 26]); 3) делали простое предположение:

о том, что вверх по течению вдали от границ газ находится в начальном состоянии (Хиршфельдер, Кёртис и др. [3, стр. 124—140; 27—29] вводили понятие «стабилизатора пламени», Тэнфорд, Пиз и др. [30—32; 3, стр. 140—146]—предположение о «конечной ширине зоны реакции»). Так как в действительности взрывчатый газ не существует такое большое время, чтобы его состав заметно изменялся в медленной химической реакции до реакции в зоне горения, то такие методы являются математическими построениями, не имеющими глубокого физического смысла. Проблема выбора температуры воспламенения была решена современными авторами [14—23] при помощи весьма простого предположения о том, что температура в зоне реакции почти постоянна и равна температуре пламени, а поэтому последняя практически может быть отождествлена с температурой воспламенения.

Сделав предположение о том, что во всех точках зоны реакции сумма тепловой и химической энергии на единицу массы смеси постоянна, Льюис и Эльбе [24] тем самым избежали проблемы совместного решения дифференциальных уравнений теплопроводности и диффузии. При этом температура определялась химическим составом и теплопроводность не входила явно в систему уравнений. В более поздних работах Зельдович, Франк-Каменецкий и Семенов [14—17] приняли то же самое предположение, хотя оно было выражено в иной математической форме: они приравнивали диффузионный поток химической энтальпии от горючего газа к продуктам сгорания кондуктивному потоку тепла в противоположном направлении. Такой способ выражения постоянства суммы тепловой и химической энергии в единице массы также хорошо служит цели упрощения задачи. Обе группы авторов избегали проблемы учета взаимной диффузии веществ, особенно диффузии активных центров, при помощи соответствующих предположений, устанавливающих связь локальных концентраций активных центров и реагирующих веществ. В работе Хиршфельдера, Кёртиса и др. [3, стр. 124—140; 27—29] таких предположений не делалось, а чтобы преодолеть математические трудности задачи, пришлось прибегнуть к счетным машинам.

Некоторые из современных авторов получили фундаментальные результаты путем численного решения уравнений для стационарного случая, используя лишь основные физические и химические параметры. Первую статью такого рода опубликовали Льюис и Эльбе [24]; в ней рассматривалось решение задачи о фронте пламени в озono-кислородных смесях. Более поздние работы Зельдовича, Франк-Каменецкого и Семенова [14—17] посвящены изучению горения влажных смесей окиси углерода с кислородом. Если в качестве критерия при сравнении эксперимента с теорией принять нормальную скорость распространения, то в этих работах получены результаты, согласующиеся по порядку величины с экспериментальными. В статьях Бойса и Корнера [25, 26] главным образом развивается математический аппарат и приводятся более или менее гипотетические примеры количественных исследований. Хиршфельдер, Кёртис и др. [3, стр. 124—140; 27—29] поставили проблему численного решения уравнений при наименьшем количестве предположений, хотя точные результаты для конкретных взрывчатых газов еще не получены, так как имеющиеся сведения о химических и физических параметрах неудовлетворительны.

Другие авторы не решали задачу в такой строгой постановке и в свои уравнения вводили коэффициенты, полученные при экспериментальном исследовании свойств зоны горения. Коэффициенты выбирались так, чтобы экспериментальные данные, например величины нормальной скорости распространения пламени при различных составах, температурах и давлениях смеси, наилучшим образом согласовались с теоретическими. Примеры, приведенные Тенфордом и Пизом [3, стр. 140—146; 30—32] для случаев влажных смесей окиси углерода с кислородом, а также для кислородо-водородных сме-

сей, в предположении, что лимитирующим процессом является диффузия атомов водорода, показывают очень хорошее согласие между измеренными и вычисленными зависимостями нормальной скорости распространения пламени от параметров горючих смесей. Аналогичные результаты, полученные на основе тепловой теории (т. е. при условии пренебрежения процессами диффузии), приводят Бартоломе и др. [18—21], а также Бехерт [22, 23]. Однако выясняется [33, 34], что подобное согласование может быть получено во многих совершенно различных трактовках, основывающихся на разных предположениях. Это объясняется тем, что в окончательное выражение нормальной скорости распространения пламени входит множество параметров, позволяющих легко использовать теоретические выражения для согласования с экспериментальными результатами. Подробный обзор различных теорий можно найти, например, в работе [35].

Бойс и Корнер [25, 26] приходят к выводу, что, на их взгляд, «не существует особых тонкостей в количественной теории пламен, но имеются лишь большие математические трудности». Это положение оказывается совершенно верным, если теорию пламени понимать в узком смысле — только как средство вычисления скорости распространения и представление внутренней структуры стационарного фронта пламени. В такой постановке проблему формулируют, исходя из того, что решение существует, а качественные результаты уже заранее известны. Расхождение между экспериментом и теорией в соответствии с этим приписывается тому, что сведения о механизме реакции являются недостаточными, упрощения различного рода спорны, имеющиеся экспериментальные данные ненадежны и т. д.; при этом основы теории распространения фронта пламени не подвергались сомнению. Действительно, со времени первой теории Маллара и Ле-Шателье существуют качественные сведения, которые удовлетворяют большинству наших требований, касающихся структуры стационарного фронта пламени. В то же время возможность вычисления нормальной скорости распространения пламени требует уточнения этих сведений, что не является необходимым для других приложений более широко понимаемой теории пламени. Последние включают в себя условия возникновения фронта пламени, потухание пламени вблизи тел и пределы воспламенения. Стационарная теория не дает возможности проникнуть в сущность этих явлений. Оказывается, что эти явления могут быть объяснены сравнительно простыми средствами, как это будет показано в дальнейшем изложении настоящей главы.

§ 3. Фронт пламени вблизи стока тепла. «Мертвое» пространство и гасящее расстояние. В общем случае фронт пламени не является плоским, а процесс горения — адиабатическим. Для того чтобы сформулировать граничные условия и соответствующим образом упростить дифференциальные уравнения, необходимо в различных случаях вводить подходящие модели зоны горения. Одна из таких моделей, соответствующая условиям около основания конуса пламени на горелке Бунзена, показана на рис. 26, где дан разрез зоны горения и кромки горелки. Предполагается, что горелка расположена горизонтально. Горючий газ вытекает из трубки и поддерживает стационарное горение в коническом фронте пламени, располагающемся в свободной струе за срезом горелки. Распределение температуры и структура потока иллюстрируются при помощи ряда изотерм и линий тока. Термическое расширение вызывает отклонение потока газа от оси горелки в окружающую атмосферу. Кромка горелки, которая является стоком тепла (и, возможно, стоком активных центров в результате адсорбции атомов и свободных радикалов), поглощает значительное количество тепла, выделяющегося при химической реакции в соседних с ней трубках тока. Однако с увеличением расстояния трубки тока от кромки интенсивность

стока уменьшается и поэтому выделение тепла в зоне горения, расположенной в ядре потока, происходит адиабатически. Мы будем отличать адиабатическое горение от неадиабатического индексом ⁰ при температурах T_1 и T_b , так что T_1^0 и T_b^0 означают соответственно температуру в точке перегиба кривой и конечное значение температуры в зоне горения на большом расстоянии от среза горелки. Как видно на рис. 26, поверхности T_1 и T_b на большом расстоянии от горелки сливаются с изотермическими поверхностями T_1^0 и T_b^0 , а с приближением к горелке пересекают изотермы между T_1^0 и T_b^0 (это на рисунке не показано) и, наконец, сходятся друг к другу. Температуры T_1 и T_b вдоль этих неизотермических поверхностей представляют собой теоретические температуры для ранее рассмотренного случая одномерного распространения фронта пламени, с той разницей, что в данном случае тепловой поток является трехмерным и вместо члена $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ теперь нужно писать $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$. Таким образом, внутри заштрихованной области, ограниченной поверхностями T_1 и T_b , величина $\nabla^2 T$ является

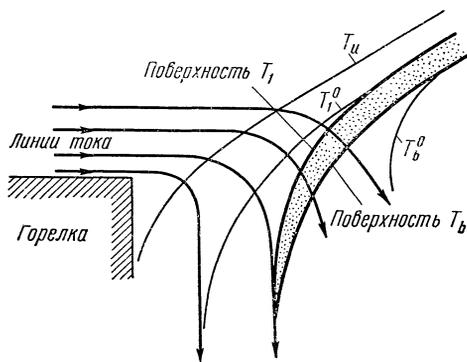


Рис. 26. Линии тока, изотермы и зона реакции в случае фронта, расположенного около среза горелки.

отрицательной, а вне этой зоны она положительна или равна нулю (последний случай соответствует постоянному или нулевому значению градиента температуры). Этот вывод является простым обобщением сделанного ранее для одномерного распространения пламени вывода о том, что элемент массы в этой зоне в результате теплопроводности в направлении к более холодным областям теряет больше тепла, чем получает от более горячих областей. Другими словами, обусловленный теплопроводностью газа поток тепла от заштрихованной зоны через поверхность T_1 больше, чем тепловой поток в эту зону через поверхность T_b ; при этом потери тепла компенсируются за счет химической реакции. В результате химической реакции температура газового потока повышается от значения T_1 до значения T_b . При отсутствии стока тепла температура вдоль поверхности T_b была бы постоянной и равной T_b^0 ; сток тепла приводит к уменьшению температуры вдоль поверхности T_b . Характер изменения температуры вдоль поверхности T_1 можно предсказать только умозрительно, так как получение экспериментальных данных в этой области затруднительно, а надежное теоретическое решение этой задачи в настоящее время не может быть получено. Поверхность T_1 отмечает положение перехода элемента массы из состояния, в котором химическая реакция практически не происходит, в состояние, в котором тепло выделяется с большой скоростью. В обычном случае цепной реакции скорость выделения тепла в любой точке системы определяется не только температурой и концентрацией реагирующих веществ, но также и концентрацией активных центров. Можно высказать предположение, что в зоне горения активные центры образуются при высокой температуре, а их концентрация при низкой температуре зависит от диффузии. С этой точки зрения область образования активных центров все более и более удаляется от поверхности T_1 по мере приближения к срезу горелки. Для того чтобы поддерживать на высоком уровне скорость реакции возле поверхности T_1 , уменьшение концентрации активных центров должно компенсироваться увеличением температуры T_1 . В случае пламени с нецепным механизмом реакции (если это возможно) теоретический анализ,

вероятно, должен приводить к такому результату, когда поверхность T_1 точно совпадает с изотермой T_1^0 .

Зона, ограниченная поверхностями T_1 и T_b , является источником тепла в потоке газа. Тепло выделяется при горении газа, протекающего через поверхность T_1 . Можно предположить, что любой элемент массы газа, проходящий через поверхность T_1 , сгорает полностью, а элемент, обходящий ее, остается несгоревшим. Это предположение несколько неточно, так как химическая реакция происходит и вне поверхности T_1 , а в результате диффузии изменяется также состав продуктов сгорания и реагирующих веществ. Такое упрощение позволяет получить рабочую модель зоны горения, которая, вероятно, не слишком сильно отличается от действительной картины явления. При этом поверхность T_1 , или, как мы можем назвать ее, фронт зоны реакции, выполняет роль такой поверхности, движение которой относительно газа определяет направление скорости пламени. Таким образом, направление движения

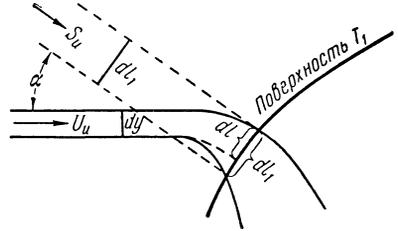


Рис. 27. Соотношение между скоростью газа и скоростью распространения пламени.

пламени всюду совпадает с направлением нормали к фронту зоны реакции, а скорость пламени является нормальной составляющей массовой скорости газа относительно фронта. Как и ранее, обозначим символами ρ и S плотность и нормальную составляющую массовой скорости на любой поверхности в зоне реакции. Пользуясь индексом 1 для обозначения величин, относящихся к поверхности T_1 , т. е. к фронту зоны реакции, получим для нормальной составляющей потока массы через единицу площади фронта пламени величину $\rho_1 S_1$. В стационарных условиях и в случае пламени на горелке эта величина может быть связана с потоком горючей смеси при помощи схемы, изображенной на рис. 27, где представлена трубка тока, ограничивающая элемент dl_1 фронта зоны реакции. В горючей смеси на некотором расстоянии от пламени, где температура равна T_u , плотность и скорость газа в трубке тока соответственно равны ρ_u и U_u , а поперечное сечение трубки есть dy , поток массы в единицу времени через площадь dy равен $\rho_u U_u dy$. В стационарных условиях эта величина должна быть равна массе, переносимой через любую площадь, ограниченную трубкой тока, так что $\rho_u U_u dy = \rho_1 S_1 dl_1$. Рассмотрим также геометрическую поверхность в форме прямой трубки постоянного поперечного сечения, которая ограничивает элемент dl_1 и нормальна к нему. Для того чтобы определить скорость пламени, предположим, что осевая составляющая потока массы вдоль этой трубки постоянна, так что $\rho_1 S_1 dl_1$ равна $\rho_u S_u dl_1$. Величина S_u является скоростью фронта зоны реакции по отношению к горючему газу и носит название *нормальной скорости распространения пламени*. Так как $\rho_u U_u dy = \rho_1 S_1 dl_1 = \rho_u S_u dl_1$, то величина S_u связана с U_u соотношением

$$S_u = U_u \frac{dy}{dl_1}. \quad (3.1)$$

Если линии тока в пламени параллельны, то для дуги dl имеем $dl \leq dl_1$. Обозначая через α угол между векторами скорости, величины которых равны U_u и S_u , и пользуясь соотношением $dy/dl_1 = \cos \alpha$, получим:

$$S_u = U_u \left(\frac{dl}{dl_1} \right) \cos \alpha. \quad (3.2)$$

В случае плоского пламени $dl/dl_1 = 1$; тогда соотношение (3.2) сводится ж (1.10). Предположим, что площадь элемента поверхности, имеющего дугу

dl_1 , равна единице, и продолжим прямую трубку, нормальную к dl_1 , до поверхности T_b . Тогда эта трубка будет ограничивать объем зоны реакции, величина которого равна произведению единичной площади на ширину зоны. Если величина \bar{q} представляет среднее тепловыделение на единицу этого объема, то общая скорость тепловыделения в этом объеме равна $\bar{q} \times$ ширина зоны реакции. Эта величина должна быть равна скорости выделения тепла при горении, т. е. величине $Qq_u S_u$, где Q — количество тепла на единицу массы горючего газа. По мере приближения зоны реакции к стоку тепла скорость тепловыделения \bar{q} уменьшается вследствие уменьшения температуры газа и концентрации активных центров, что и вызывает уменьшение скорости химической реакции. Можно ожидать, что ширина зоны реакции также уменьшится, так как поверхности T_1 и T_b в конце концов должны совпасть. Так как величины Q и q_u постоянны, то отсюда следует, что величина S_u уменьшается и, наконец, становится равной нулю. Область, в которой скорость реакции становится равной нулю, мы можем назвать кромкой фронта пламени. Здесь поток массы горючих газов направлен параллельно фронту зоны реакции и обходит зону (см. рис. 26), хотя он может прореагировать в последующие моменты времени при соприкосновении с горючими продуктами сгорания. Область возле кромки фронта пламени, простирающаяся от поверхности T_1 до стока тепла, можно назвать «мертвым пространством». Этот термин относится к ближайшему расстоянию, на которое зона реакции подходит к стоку тепла. Очевидно, что в том случае, когда два стока тепла, например две пластины, приближаются друг к другу, мертвые пространства должны наконец, совпасть и фронт пламени не сможет уже существовать позади таким образом полученной «зоны потухания». На этом принципе можно создавать ловушки пламени в виде решеток или пористых перегородок, ширина каналов которых не превышает критической величины, называемой *газным расстоянием* и определяемой природой взрывчатого газа. Хорошо известным примером такой ловушки является сетка безопасной лампы Дэви. Кроме того, в практике создания газовых приборов, например кухонных горелок, обычно отверстия делают столь малыми, чтобы фронт пламени не мог проникнуть внутрь горелки и воспламенить струю газа. Иногда оказывается полезным упрощением считать фронт пламени поверхностью, на которой происходит превращение газа от непрореагировавшего до полностью прореагировавшего состояния и которая наклонена по отношению к направлению потока горючей смеси под углом α , определяемым соотношением (3.2).

§ 4. Искривленный фронт пламени. В качестве примера сильно искривленного фронта мы рассмотрим два симметрично наклоненных к направлению потока газа плоских фронта пламени, как это показано на рис. 28. Трубка тока, проходя между этими фронтами, испытывает действие тепловых потоков со стороны обоих фронтов. Если газовая смесь в искривленной части фронта не сильно изменяется под влиянием диффузии, как описано ниже, то в элементе массы, проходящем вдоль трубки тока, химическая реакция начнется прежде, чем он достигнет точки, где поверхности T_1 пересекались бы, если бы поверхности фронта оставались плоскими. Следовательно, поверхность T_1 , а с ней и все другие поверхности фронта пламени, движутся навстречу потоку газа и искривляются так, как это показано на рисунке. Осевая линия тока проходит под прямым углом через поверхность T_1 , так что в центре потока скорость распространения пламени достигает максимальной величины и постепенно уменьшается по обе стороны от центра в соответствии с увеличением угла α между направлением потока и нормалью к поверхности T_1 . Этот пример показывает, что, учитывая лишь потоки тепла, можно объяснить увеличение скорости распространения вогнутого по отношению к горючему газу фронта пламени. Аналогично может быть показано, что

скорость распространения выпуклого пламени становится меньше, чем скорость плоского пламени. Очевидно, однако, что влияние кривизны становится существенным только в тех случаях, когда радиус кривизны поверхности T_1 имеет один порядок величины с шириной зоны горения. Часто эту ширину можно оценить по теньвым и шпирен-фотографиям пламени, а порядок величин легко получить, измеряя гасящее расстояние. Для пламен при атмосферном давлении ширина зоны горения изменяется от 1 мм для бедных смесей топлива с воздухом до 0,01 мм для быстрогорящих смесей, таких, как смесь водорода с кислородом. Эти величины так малы, что обычно кривизна является значительной только при очень малых размерах пламени, которые характерны для первой стадии развития пламени от искры, когда поверхность сильно выпукла по отношению к горючей смеси, или возле вершины внутреннего конуса пламени на бунзеновской горелке. В сферических пламенах значительного размера и для большей части поверхности пламени на горелке влияние кривизны на скорость распространения пламени пренебрежимо мало и слои зоны горения могут считаться плоско-параллельными.

Вопрос осложняется тем фактом, что в искривленном фронте градиенты концентрации различных веществ не параллельны линиям тока и образуют некоторый угол с границей трубки тока в том смысле, что эти вещества вытекают внутрь или вытекают из центральной трубки тока, которая проходит через максимум кривизны. Так как диффузионный поток каждого вещества направлен вдоль градиента концентрации из зоны его наибольшего значения в зону наименьшего значения, то отсюда следует, что концентрация некоторых молекул увеличивается в центральной трубке тока и уменьшается в соседних с ней трубках тока. Если состав горючей газовой смеси выбран так, что потеря некоторых веществ вызывает резкое уменьшение скорости распространения пламени, как, например, в случае смесей вблизи пределов воспламенения, то это явление может привести к тому, что на вогнутом пламени скорость распространения будет в действительности не увеличиваться, а уменьшаться. В этом случае два фронта пламени на рис. 28 не будут сходиться, а останутся отделенными друг от друга центральной трубкой тока невоспламененного газа, относительно которой поверхности фронта пламени наклонены под малым углом. Экспериментальные наблюдения этого эффекта, равно как и других явлений, связанных с изменением состава смеси в результате диффузии веществ, описаны в §§ 13 и 14.

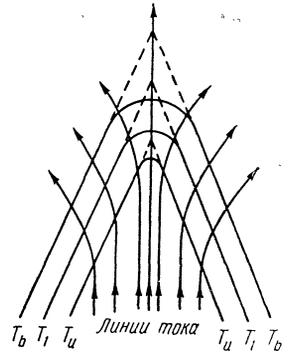
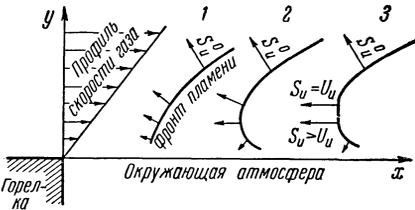


Рис. 28. Искривление слоев зоны горения при пересечении двух фронтов пламени.

§ 5. Принципы стабилизации фронта пламени в газовых потоках. Самым обычным примером фронта пламени в газовом потоке является внутренний конус пламени бунзеновской горелки. Исследуем механизм, при помощи которого пламя сохраняет фиксированное положение по отношению к срезу горелки [36, 37, стр. 241—247].

Рассмотрим ламинарную струю горючего газа, вытекающую из трубки в атмосферу. Предположим, что распределение скорости является параболическим; скорость у границы потока равна нулю и увеличивается до максимального значения в центре потока. Ограничимся исследованием условий около кромки пламени в непосредственной близости от стенки горелки у ее среза, как это показано на рис. 27. Линейные размеры области, которая представляет интерес, обычно очень малы. В медленно горящих смесях, таких, как смесь метана с воздухом, эти размеры порядка 1 мм; в быстро горящих

смесях, таких, как смесь водорода с кислородом, они могут достигать величин порядка 0,01 мм; так как диаметр трубки велик по сравнению с этими размерами, то скорость газа можно приблизительно представить линейным профилем. Это схематически показано на рис. 29. Затем предположим, что линии тока свободной струи параллельны оси трубки. Пусть в этом потоке образовался фронт пламени и кромка этого фронта близко подходит к срезу горелки. Вдоль фронта скорость распространения пламени уменьшается, как это показано при помощи векторов различной длины, направленных



нормально к фронту. На некотором расстоянии от кромки скорость достигает своей максимальной величины S_u . По мере приближения к кромке фронта скорость распространения уменьшается. Если кромка фронта очень близка к срезу горелки, как показано в положении 1, то скорость распространения на любой линии тока меньше, чем скорость газа, и фронт отходит назад под действием потока газа. С увеличением расстояния от среза горелки потери тепла и активных центров уменьшаются и скорость распространения пламени становится больше. В конечном итоге достигается такое положение, когда в некоторой точке профиля фронта скорости распространения становится равной скорости газа, как показано на рис. 29 (положение 2). Это положение фронта является устойчивым. Если фронт смещен на еще большее расстояние от среза горелки, например в положение 3, то скорость распространения пламени в указанной точке становится больше, чем скорость газа, и фронт движется обратно к положению равновесия.

Таким образом, бунзеновское пламя достигает устойчивого положения у среза горелки. Заметим, что равенство скоростей газа и распространения пламени существует лишь в одной точке профиля фронта и что во всех других местах скорость газа превышает скорость распространения. Вследствие этого профиль фронта наклонен по отношению к направлению потока газа на угол, определяемый соотношением (3.2). Форма фронта пламени и длина векторов скорости распространения на рис. 29 вычерчены согласно этому соотношению при условии $dl/dl_1 = 1$. Однако форма действительной кромки фронта значительно, хотя и не принципиально отличается от формы в изложенной идеализированной модели, где фронт представлен единичной поверхностью и предполагается, что линии тока сохраняют направление, параллельное оси x . В действительных пламенах слои зоны горения далеко отстоят друг от друга и линии тока изогнуты наружу в результате теплового расширения газа.

Когда диаметр трубы достаточно велик, так что профиль скорости газа у кромки фронта может считаться линейным, то для скорости газа справедливо соотношение

$$U_u = gy, \quad (5.1)$$

где y — расстояние от границы потока, а g — постоянная величина, которая

может быть названа *градиентом скорости у границы*. Если расход газа уменьшается, то и g уменьшается, а равновесное положение 2 смещается ближе к срезу горелки. При дальнейшем уменьшении расхода газа его скорость в некоторой точке становится меньше, чем скорость распространения, и фронт пламени распространяется против потока газа в трубу. Это явление названо *проскоком пламени*, а критическое значение величины g , при котором это условие впервые выполняется, обозначают через $g_{\text{п}}$. Другое критическое значение величины g , относящееся к условиям *срыва пламени*, обозначают через $g_{\text{в}}$. Когда расход газа увеличивается, равновесное положение смещается дальше от кромки горелки. Замечено, что с увеличением расстояния от среза горючая смесь все сильнее разбавляется окружающим воздухом в результате взаимной диффузии газов и скорость распространения пламени в наиболее удаленных от оси линиях тока в соответствии с этим уменьшается. Это показано на рис. 29, где видно, что кромка фронта становится все более

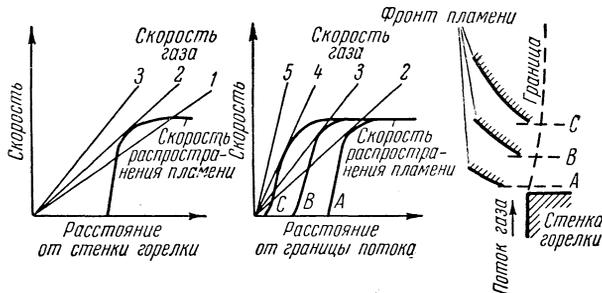


Рис. 30. Схематическое представление проскока и срыва пламени. Слева даны профили скорости газа и скорости распространения внутри горелки. Прямая 1 соответствует проскоку пламени; прямая 2 — границе проскока, а прямая 3 — отсутствию проскока. Справа изображены профили скорости газа и скорости распространения над срезом горелки. Кривые А, В, С представляют профили скорости распространения пламени на различной высоте от среза; прямая 2 соответствует границе проскока; прямая 3 — устойчивому пламени; прямая 4 — границе срыва; прямая 5 — срыву пламени.

вытянутой, если переходить от положения 1 к положению 3. Таким образом, существует предельное равновесное положение фронта, вне которого влияние разбавления газа на скорость распространения пламени больше, чем влияние увеличения расстояния от горелки. Если градиент скорости у границы настолько велик, что фронт пламени смещается из этого положения на большее расстояние от горелки, то скорость газа превысит скорость распространения на любой линии тока и фронт пламени сорвется¹⁾.

Условия проскока и срыва могут быть еще проиллюстрированы путем построения графиков скорости распространения и скорости потока как функций расстояния от границы потока. Это показано на рис. 30. На левой диаграмме жирная линия представляет график скорости распространения для случая фронта пламени внутри трубы. Три тонкие линии представляют скорость газа для трех значений расхода. Линия 1 пересекает кривую скорости распространения так, что последняя превышает скорость газа в некотором диапазоне расстояний от стенки и фронт пламени движется навстречу потоку, т. е. он проскакивает в трубу. Линия 2 является касательной к кри-

¹⁾ В этой и последующих главах термин «срыв» относится к только что описанному механизму. Срыв, вызванный поперечным движением газа, не был широко исследован и здесь не рассматривается.

вой скорости распространения и поэтому определяет верхний предел расхода газа, при котором происходит проскок. Линия 3 лежит вне кривой скорости распространения, и поэтому скорость потока всюду превышает скорость распространения и фронт пламени выходит из трубки. Условия в свободной струе вне трубки показаны на диаграмме справа (рис. 30). Любой кривой скорости газа, лежащей выше линии 2, соответствует устойчивое положение пламени над срезом горелки, указанное буквами *A*, *B* и *C*, а также кривая скорости распространения пламени. При увеличении скорости газа кривая скорости распространения располагается все ближе к границе, до тех пор пока не будет достигнута критическая скорость газа (линия 4), соответствующая срыву пламени. При дальнейшем увеличении скорости газа (линия 5) она всюду будет превышать скорость распространения и пламя сорвется. Критические значения градиентов скорости у границы g_F и g_B представлены соответственно наклонами линий 2 и 4.

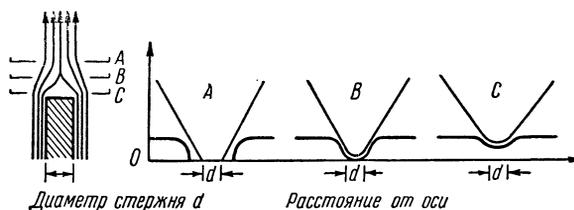


Рис. 31. Стабилизация фронта пламени на стержнях. Слева показаны линии тока вокруг стержня; справа — профили скорости распространения пламени (утолщенные линии) и скорости газового потока (тонкие линии) для плоскостей *A*, *B* и *C*.

Возможно также стабилизировать фронт пламени твердым телом, помещенным внутри потока горючей смеси. Примеры этого даны на фотографии 1. Слева показано проволочное кольцо, концентрично расположенное в потоке смеси природного газа с воздухом на значительном расстоянии от среза стеклянной трубы. Диаметр кольца меньше внутреннего диаметра трубы, и, таким образом, кольцо находится еще внутри потока неразбавленной горючей смеси. Так как в результате сопротивления трения скорость газа около кольца очень мала, то фронт пламени легко находит положение равновесия и образует конус таким же образом, как это происходило у среза трубы. Фронт не может двигаться от кольца навстречу потоку, так как скорость газа перед кольцом больше, чем скорость распространения по всему сечению потока. С правой стороны показано препятствие в виде аксиально протянутой проволоки. Здесь фронт пламени находит свое положение равновесия на некотором расстоянии над проволокой, где скорость газа уменьшена под влиянием сопротивления трения, а скорость распространения, уменьшающаяся благодаря гасящему действию проволоки, еще не упала до нуля. Сопротивление трения существует на всей длине проволоки, и скорость газа уменьшается до нуля на ее поверхности. В указанных условиях фронт не может распространяться навстречу потоку в этой заторможенной вследствие гасящего действия проволоки зоне. Фронт может перемещаться навстречу потоку, если проволока нагревается, благодаря чему уменьшается ее гасящее действие. При достаточно малом расходе газа тепло, полученное проволокой от пламени, может привести к подобному явлению. В случае стабилизатора в виде кольца фронт, очевидно, не может переместиться навстречу потоку, даже если кольцо становится раскаленным.

Механизм стабилизации на проволоке может быть пояснен диаграммой на рис. 31. Слева схематически показано сближение линий тока за проволоч-

локой. Справа представлены профили скоростей распространения и скоростей газа в сечениях потока A , B и C . В сечении A скорость распространения пламени равна нулю на расстояниях, больших соответствующего гасящего расстояния от проволоки; скорость газа равна нулю на поверхности проволоки и увеличивается так, что остается всегда больше скорости распространения. При движении по направлению потока от сечения A как скорость распространения, так и скорость газа увеличиваются в следе за проволокой, но скорость распространения пламени возрастает быстрее, чем скорость газа. В сечении B профили обеих скоростей касаются друг друга и фронт стабилизируется. Если расход газа меньше критической величины при срыве, то выше сечения B профиль скорости распространения будет пересекаться с профилем скорости газа, так что фронт отойдет обратно к сечению B , если он был с него смещен. Если расход газа увеличен до срывного предела, то

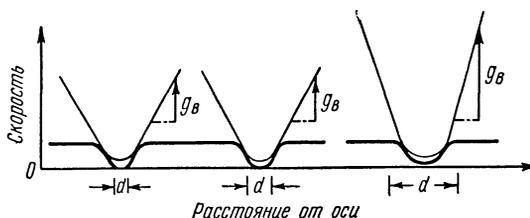


Рис. 32. Увеличение критического граничного градиента скорости g_B у стабилизирующих стержней с ростом их диаметра.

выше сечения B скорость газа всюду больше скорости распространения, как это показано для сечения C , вследствие чего фронт не может вернуться в сечение B .

Поскольку тепло, полученное проволокой, эффективно отводится вследствие теплопроводности, то область нулевой скорости распространения над поверхностью проволоки, т. е. гасящее расстояние, не зависит от диаметра проволоки. Если диаметр проволоки составляет лишь малую часть удвоенного гасящего расстояния, то профили скорости распространения и скорости газа при срыве не будут фактически зависеть от диаметра проволоки. Однако если диаметры проволоки или стержня сравнимы с удвоенным гасящим расстоянием или больше него, то профили скорости при срыве имеют вид, показанный на рис. 32. С ростом диаметров стержней критическая область затеняется в большей степени и градиент скорости у границы при срыве еще увеличивается, о чем свидетельствует более крутой наклон профиля скорости газа.

Практическим примером стабилизации пламени в потоке может служить горелка Мекера, в которой в качестве стабилизатора используется сетка. Эта горелка может работать на бедных горючих смесях при скоростях потока, превышающих срывные скорости у среза горелки.

Анализ механизма проскока проводили Форсайт, Девис и Тауненд [38, 3, стр. 99]. Эти авторы объясняли явление проскока так же, как это было сделано выше. В частности, они считали, что видимое мертвое пространство между стенкой горелки и светящейся зоной реакции является областью, в которой скорость распространения пламени равна нулю. Однако в их теории не рассматривается зона уменьшенной скорости распространения у кромки фронта пламени. Вместо этого они сосредоточили свое внимание на влиянии различных экспериментальных параметров на ширину мертвого пространства и на установлении связи между этой шириной и предельной скоростью газа при проскоке. Важность подобных связей для понимания

общей проблемы стабилизации пламени или даже более частной проблемы проскока не вполне очевидна. Из того, что было сказано выше, ясно, что мертвое пространство представляет собою лишь часть возмущенной области вокруг кромки фронта пламени и что величинами, наиболее непосредственно связанными с устойчивостью пламени, являются критические значения градиентов скорости у границы.

§ 6. Определение формы фронта пламени и структуры потока газа.

Пламена, стабилизированные у оси или у периферии осесимметричного потока. Задача, которую мы теперь рассмотрим, заключается в определении формы конуса обычного бунзеновского пламени и структуры потока газа. Для упрощения анализа приняты следующие предположения: 1) фронт пламени

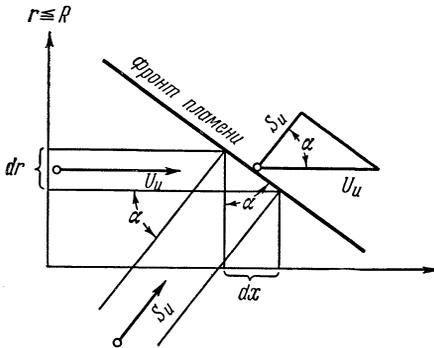


Рис. 33. Иллюстрация соотношения $dx/dr = \operatorname{tg} \alpha = (U_u^2 - S_u^2)^{1/2} / S_u$.

состоит из одной поверхности; 2) скорость распространения пламени постоянна по всей поверхности фронта и 3) от среза горелки до поверхности фронта направление линий тока и скорость остаются постоянными. Поток газа считается ламинарным, а линии тока — параллельными оси x . Согласно уравнению Пуазейля, скорость газа на любой линии тока равна

$$U_u = n(R^2 - r^2), \quad (6.1)$$

где R — расстояние от оси до границы потока, а r — расстояние от оси до любой линии тока. Постоянная n равна $a/4\mu$, где a — постоянный градиент гидродинамического давления $\Delta p/\Delta x$ вдоль трубы и μ — вязкость газа. Это уравнение одинаково применимо к потокам в цилиндрической трубе и между двумя плоскопараллельными пластинками. Угол α между векторами скорости U_u и S_u , как это следует из рис. 33, определяется уравнением

$$\frac{dx}{dr} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (6.2)$$

Так как

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(U_u^2 - S_u^2)^{1/2}}{S_u}, \quad (6.3)$$

то

$$\frac{dx}{dr} = \pm \frac{(U_u^2 - S_u^2)^{1/2}}{S_u}, \quad (6.4)$$

где U_u зависит от r согласно уравнению (6.1), а S_u по предположению постоянна. Интегрирование уравнения (6.4) дает [13]:

$$x_0 - x = \pm \frac{\dot{m}}{3} \left[\sin \varphi \cos \varphi \Delta \varphi + \left(1 - \frac{1}{k^2}\right) F(k, \varphi) + \left(1 + \frac{1}{k^2}\right) E(k, \varphi) \right], \quad (6.5)$$

где

$$\dot{m} = \left(\frac{nR^2}{S_u - U_u} \right) \left(\frac{nR^2 + S_u}{n} \right)^{1/2}, \quad k^2 = \frac{nR^2 - S_u}{nR^2 + S_u}, \quad \sin^2 \varphi = \frac{nr^2}{nR^2 - S_u},$$

$$\Delta \varphi = (1 - k^2 \sin^2 \varphi)^{1/2},$$

а $F(k, \varphi)$ и $E(k, \varphi)$ — эллиптические интегралы первого и второго рода, равные соответственно $\int_0^\varphi d\varphi/\Delta\varphi$ и $\int_0^\varphi \Delta\varphi d\varphi$.

Уравнение (6.5) дает форму фронта пламени в потоке газа. Приблизительно фронт является конусом с высотой x_0 . В зависимости от знака «плюс» или «минус» точки конуса располагаются либо против потока, либо по потоку.

Дополнительные соображения показывают, что конус всегда располагается по потоку от того тела, с которым он связан [13], поэтому конус, стабилизированный у основания, будет прямым (рис. 34), а конус, стабилизированный у вершины, — обращенным.

На рис. 34 представлено два возможных положения конуса, соответствующих уравнению (6.5). Предположим, что конус стабилизирован у основания и что под влиянием случайных возмущений вершина конуса в правой части потока смещена из положения x_0 в положение x'_0 . Тогда угол между направлением потока газа и нормали к поверхности фронта станет всюду меньше угла α и нормальная составляющая скорости газа превысит скорость распространения пламени. По этой причине конус пламени отойдет обратно в свое

прежнее положение. Если вершина конуса сместится в точку x''_0 , то скорость распространения превысит нормальную составляющую скорости газа и конус опять отойдет в первоначальное положение. Противоположный вывод справедлив для случая конуса, направленного навстречу потоку (слева на рис. 34). Когда вершина конуса смещается из точки $-x_0$ в точку $-x'_0$ или $-x''_0$, фронт пламени не может вернуться в первоначальное положение, так как в первом случае скорость распространения становится меньше, а во втором — больше, чем нормальная составляющая скорости газа. Отсюда следует, что конус пламени, обращенный вершиной навстречу потоку, является неустойчивым. Точно такие же соображения применимы и для случая стабилизации конуса у его вершины, что показано на нижней части рис. 34. Рассмотрим вопрос о величине и направлении скорости потока газа, проходящего через фронт пламени. Величины U_u и α на любом расстоянии r от оси определяются равенствами (6.1) и (6.3). Если известно отношение плотностей ρ_u/ρ_b , то угол β между направлением потока продуктов сгорания и направлением нормали к плоскости фронта можно вычислить из формулы (1.14), а скорость U_b за фронтом — из формулы (1.13).

Предположения 1), 2) и 3), принятые выше, в некоторой степени излишне упрощают постановку задачи. Вычисленный контур конуса оканчивается угловой точкой. Такой разрыв наклона контура, очевидно, физически невозможен. В действительности в этой точке скорость распространения увеличивается и, как уже указано в § 4, образуется закругленная вершина. Если основания конуса скорость распространения пламени быстро уменьшается до нуля и действительная форма фронта сильно отклоняется от вычисленной. Вычисления становятся невозможными, если расстояние от оси больше расстояния, при котором $U_u = S_u$, так как при этом выражение (6.3) становится мнимым. Это физически не осуществляется, так как

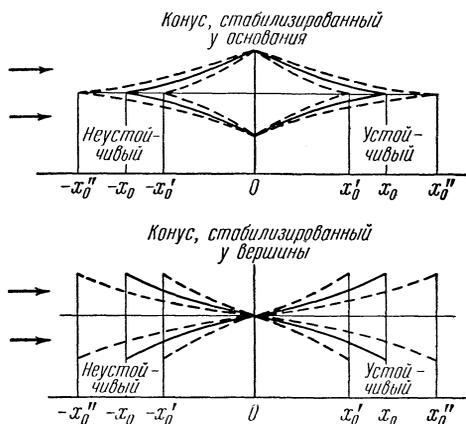


Рис. 34. Положение конического фронта пламени в газовом потоке.

в действительных стабилизированных пламенах по мере приближения к краю горелки скорость распространения стремится к нулю быстрее, чем скорость газа.

Распространение фронта пламени от точечного источника воспламенения на оси ламинарного осесимметричного потока. В предыдущих разделах разбирался вопрос о стабилизации и структуре пламени в потоках взрывчатого газа. Представляет интерес изучить различные стадии развития пламени в движущемся потоке от начала воздействия источника воспламенения до появления установившегося пламени.

Теоретические основы этой проблемы были рассмотрены Дери [3, стр. 235]. Предполагалось, что источник воспламенения расположен в точке на оси потока с пуазейлевским распределением скоростей. Точка воспламенения перемещалась с максимальной скоростью потока газа U_{\max} , которая, согласно уравнению (6.1), равна nR^2 . Для упрощения задачи предположим, что теплового расширения не происходит и поэтому линии тока остаются невозмущенными. В любой точке на расстоянии r от оси скорость газа по отношению к точке воспламенения равна $U - U_{\max}$, или, согласно уравнению (6.1), $-U_{\max} r^2/R^2$. Обозначим отношение r/R через ξ и примем такую систему координат, начало которой движется с точкой воспламенения вдоль оси потока со скоростью U_{\max} . Любая точка на поверхности фронта пламени движется по отношению к этой координатной системе со скоростью \mathbf{u} , равной векторной сумме $S_u \mathbf{n} - \xi^2 U_{\max}$, где S_u — величина скорости распространения, а \mathbf{n} — единичный вектор нормали к фронту, направленный в сторону горючей смеси. Одна ось этой системы координат направлена по r , а другая — совпадает с осью потока. Вместо этих координат введем безразмерные величины ξ и η . Величина η определяется как отношение расстояния от начала координат до точки воспламенения вдоль оси потока к радиусу потока R . Тогда можно написать следующее уравнение:

$$\frac{\mathbf{u}}{U_{\max}} = \left(\frac{S_u}{U_{\max}} \right) \mathbf{n} - \xi^2 \mathbf{j}, \quad (6.6)$$

где \mathbf{j} есть единичный вектор. Отсюда мы видим, что конфигурация пламени в безразмерных координатах в любой момент времени зависит лишь от начальных условий и величины S_u/U_{\max} .

Для получения начального условия предположим, что воспламенение происходит на поверхности сферы, радиус которой в безразмерных координатах равен $(\xi_0^2 + \eta_0^2)^{1/2}$. Увеличение поверхности со временем представлено семейством линий, каждая из которых дает положение фронта пламени в некоторый «приведенный» момент времени $\tau = U_{\max} t/R$. Эти линии в принципе можно получить простым графическим построением, для чего уравнение (6.1) приближенно представляется в виде

$$\Delta(\xi, \eta) = \left(\frac{S_u}{U_{\max}} \right) \Delta\tau \mathbf{n} - \xi^2 \Delta\tau \mathbf{j}. \quad (6.7)$$

Соединяя концы векторов, получающихся в результате сложения по формуле (6.7), можно построить семейство изохрон. Это приближенное решение можно затем уточнить методом, предложенным Дери [3, стр. 235]. Результаты графического интегрирования представлены на рис. 35 для случая $(\xi^2 + \eta^2)^{1/2} = 0,025$ и $S_u/U_{\max} = 0,25$. Видно, что поверхность фронта постепенно изменяет свою форму от сферической до продолговатой; последняя выпукла по отношению к горючей смеси, расположенной по потоку, и становится сильно вогнутой по отношению к набегающей горючей смеси. Другое семейство кривых представляет направление пламени, соответствующее локальному значению скорости газа и скорости распространения. Такое развитие пламени, несомненно, вызвано уменьшением скорости газа на

наружных линиях тока. Так как в рассматриваемом идеализированном случае скорость распространения границы потока, а скорость газа уменьшается до нуля, то вогнутая поверхность пламени в конце концов вытягивается до среза горелки и в зависимости от величины расхода газа превращается в устойчивый конус пламени или проскакивает в трубу. Поверхность пламени, расположенная по потоку, неограниченно увеличивается и, наконец, исчезает на таком расстоянии от среза горелки, где поток турбулизуется и смешивается с окружающей атмосферой. Так как в действительной ламинарной струе скорость распространения пламени около границы не остается конечной, а уменьшается до нуля, то возможно также, что фронт пламени никогда не проникнет в область, где скорость распространения больше скорости газа, и в этом случае происходит срыв. Если источник воспламенения помещен на расстояниях от среза горелки, больших критического, то это будет иметь место даже тогда, когда расход газа меньше его значения при срыве вследствие все увеличивающегося разбавления потока около его границы.

Общее соответствие теории с экспериментом иллюстрируется скоростными шпирен-фотоснимками, показанными на фотографии 2. При фотографировании затвор камеры оставался открытым, пока происходили следующие явления: 1) прохождение искры через струю обогащенной смеси природного газа с воздухом; 2) через несколько милли-секунд после этого вспышка света большой интенсивности и очень короткой продолжительности, обеспечивавшая получение шпирен-изображения, и 3) образование стационарного светящегося конуса пламени, немного возмущенного электродами, которые находятся в потоке и регистрируются на фотопленке за сравнительно большое время экспозиции. Сердцеобразный контур пламени, показанный на шпирен-фотоснимке и представляющий границу между внешней горючей смесью и продуктами сгорания внут-

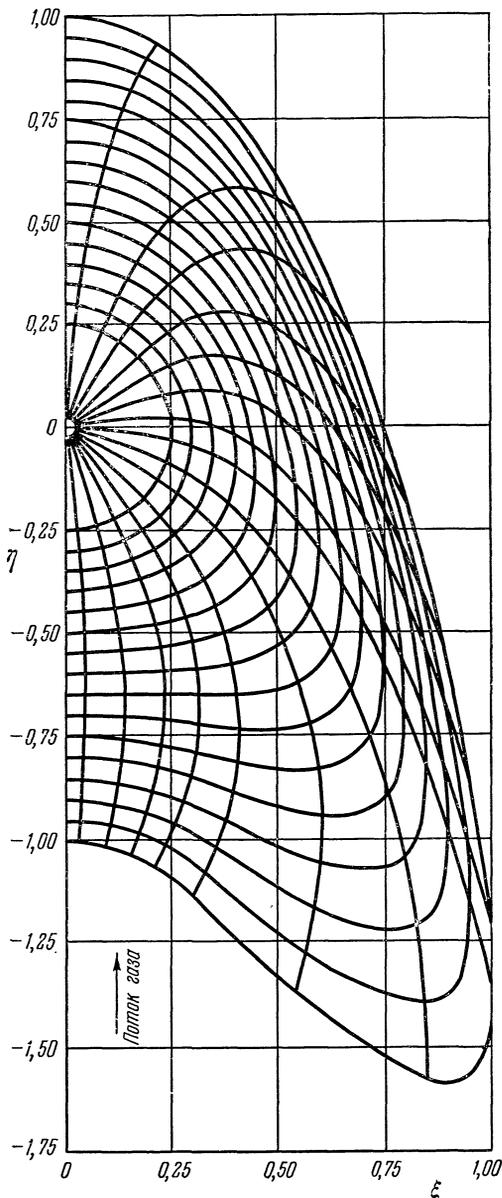


Рис. 35. Теоретическое построение формы фронта пламени при отсутствии расширения трубок тока в паузейловском потоке газа. Воспламенение происходит на сферической поверхности, отношение радиуса которой к ширине поперечного сечения потока равно 0,025. Отношение скорости распространения пламени к скорости потока газа равно 0,25. Скорость распространения равна 50 см/сек, а радиус поперечного сечения горелки 4 мм. Интервал между изохронами равен 4 мсек (Дери).

ри него, легко различим и очень похож на теоретический контур; вогнутая поверхность контура, обращенная навстречу потоку, оказывается не столь плавной, как в теории, но иначе едва ли могло бы быть, если принять во внимание нестационарность искрового воспламенения и возмущение потока электродами.

§ 7. Изменение количества движения и падение давления. Изменение количества движения, вызванное тепловым расширением газа в зоне горения, очень сильно изменяет структуру потока газа. Давление в горючей смеси несколько превышает давление в продуктах сгорания. Для случая плоского стационарного пламени вычисление падения давления $p_u - p_b$ производится очень просто. В этом случае изменяется лишь одна нормальная составляющая S массовой скорости. Принимая за направление оси x направление нормали к пламени, мы получим для изменения количества движения потока газа на единице длины x выражение $\rho S(dS/dx)$. Так как влияние вязкости пренебрежимо мало, то эта величина равна градиенту давления $-dp/dx$. В результате получаем уравнение $-dp = \rho S dS = \rho_u S_u^0 dS$, которое после интегрирования по ширине зоны горения дает соотношение

$$p_u - p_b = \rho_u S_u^0 (S_b^0 - S_u^0). \quad (7.1)$$

Так как $\rho_u S_u^0 = \rho_b S_b^0$, то из уравнения (7.1) следует:

$$p_u - p_b = \rho_u (S_u^0)^2 \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right). \quad (7.2)$$

Как упоминалось ранее, падение давления $p_u - p_b$ на фронте пламени очень мало по сравнению с полным давлением. Например, в случае пламен метано-воздушных смесей при атмосферном давлении величина $p_u - p_b$ составляет около 0,1 мм рт. ст., а в смесях ацетилена с кислородом — около 1 мм рт. ст. Такие давления не могут оказать значительного влияния на внутреннюю структуру зоны горения, но, как мы увидим позднее, могут вызвать движения газа, влияющие на структуру потока.

В пламени обычной бунзеновской горелки горючая смесь ограничена трубкой горелки и фронтом пламени, который остается стационарным на срезе горелки и имеет форму конуса. За исключением областей около основания и вершины конуса, фронт может считаться плоским, и поэтому давление p_u приблизительно постоянно в пространстве между фронтом и плоскостью среза горелки. В направлении от среза навстречу потоку газа давление возрастает благодаря трению газа о стенки трубки, которое можно вычислить по уравнению Пуазейля. Продукты сгорания вытекают в свободную атмосферу, и поэтому давление p_b равно давлению окружающей среды p_0 . В сферическом пламени, расширяющемся в атмосфере, газообразные продукты сгорания вытекают из фронта пламени в атмосферу, а давление p_u уменьшается от максимального значения на фронте пламени до давления p_0 на бесконечно большом расстоянии от фронта. Предполагая, что газ ведет себя как несжимаемая жидкость, т. е. что скорость распространения мала по сравнению со скоростью звука, Силсби [39] получил выражение для величины p_u как функции расстояния r от точки воспламенения

$$p_u = p_0 + \rho_u S_b^2 \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_u} \right) \left[\left(\frac{2r_b}{r} \right) - \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_u} \right) \frac{r_b^4}{2r^4} \right], \quad (7.3)$$

где $r_b \leq r$ обозначает радиус пламени. Давление p_b , постоянное внутри сферы, получается из уравнений (1.1), (7.2) и (7.3) при $r = r_b$:

$$p_b = p_0 + \rho_u S_b^2 \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_u} \right) \left(1,5 - 0,5 \frac{\rho_b}{\rho_u} \right). \quad (7.4)$$

§ 8. Распространение пламени в трубах. Диаметр трубы значительно больше гасящего расстояния. Когда пламя распространяется в трубе, поток, вызванный термическим расширением газа, ограничен стенками трубы и испытывает действие вязких сил вблизи стенок. Поэтому изменение структуры потока, формы и площади фронта пламени представляет важную проблему, которая, однако, еще не исследована настолько, чтобы можно было наряду с качественным описанием дать и некоторый количественный анализ этого явления.

Сравнительно простые условия существуют в том случае, когда труба, наполненная взрывчатой смесью, закрыта у одного конца, а газ воспламеняется у открытого конца. Во время распространения фронта пламени газообразные продукты сгорания текут от фронта пламени к открытому концу трубы. Благодаря силам вязкости этот поток замедляется у стенок и ускоряется у оси трубы. Вследствие этого профиль скорости потока на некотором расстоянии от фронта пламени не будет сильно отличаться от пуазейлевского, если число Рейнольдса

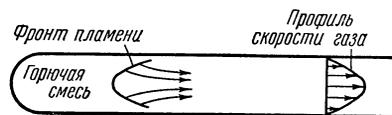


Рис. 36. Распространение фронта пламени от открытого к закрытому концу трубы.

не слишком велико. Чтобы достичь такого состояния, трубки тока вблизи стенок должны расширяться, а около оси — сжиматься; поэтому линии тока, начинающиеся на фронте пламени, должны быть наклонены по отношению к оси трубы приблизительно так, как это схематически показано на рис. 36. Если бы поверхность фронта пламени была частью плоскости, перпендикулярной к оси трубы, то угол α был бы равен нулю, тогда как угол β имел бы конечную величину. Это несовместимо с уравнением неразрывности (1.14). По этой причине фронт должен наклониться так, чтобы угол α был больше угла β . Тогда поверхность фронта станет выпуклой по отношению к закрытому концу. Дополнительные соображения приводят к заключению, что вершина фронта, лежащая на оси потока, должна быть тупой, а не заостренной. Если вершина пламени — острая, то фронт будет наклонен на острый угол по отношению к линиям тока вблизи оси; это означает, что скорость горючей смеси относительно фронта пламени будет значительно больше его скорости распространения. Так как осевая линия тока будет входить в вершину пламени под прямым углом, то скорость распространения у вершины должна быть больше, чем в других местах. Хотя такое положение возможно для конуса обычного бунзеновского пламени на горелке, где поверхность фронта вогнута по направлению к горючей смеси, в рассматриваемом случае это не может иметь места, так как поверхность выпукла по направлению к горючему газу. Ввиду этого фронт пламени должен принять форму, подобную той, которая изображена на рис. 36. Образование искривленного фронта такого типа легко установить путем визуальных наблюдений светящихся пламен в трубах, и оно было изучено фотографическими методами (см., например, [40]).

Необходимо различать искривление пламени, обусловленное описанным выше механизмом, от искривления в результате уменьшения скорости распространения вблизи стенки. Последний эффект распространяется только на глубину проникновения гашения и может быть сделан минимальным путем выбора диаметра трубы большим по сравнению с гасящим диаметром. Тогда уменьшение скорости распространения пламени происходит на малой части фронта вблизи стенки и скорость распространения почти постоянна и равна S_u^0 по всему пламени, так как радиус кривизны всюду велик по сравнению с шириной зоны горения. Если предположить, что фронт неподвижен, т. е. что система координат связана с фронтом, то труба

и заключенная в ней горючая смесь будут двигаться навстречу фронту со скоростью \bar{U} , а поток массы через фронт будет равен $\rho_u \bar{U} \times$ площадь поперечного сечения трубы. Так как поток массы приближенно равен $\rho_u \cdot S_u^0 \times$ площадь фронта пламени, а площадь фронта больше площади поперечного сечения трубы, то $\bar{U} > S_u^0$. Таким образом, фронт распространяется относительно фиксированной точки трубы со скоростью, превышающей скорость распространения пламени. Так как нормальная составляющая скорости горючей смеси по отношению к поверхности фронта равна S_u^0 , то около вершины пламени, где поверхность фронта нормальна к направлению потока газа, скорость горючей смеси будет уменьшаться от значения U_u до S_u^0 . Это означает, что в той области, где фронт расположен нормально к оси трубы, горючий газ проталкивается фронтом вперед по направлению к закрытому концу трубы, но так как плотность газа, заключенного между

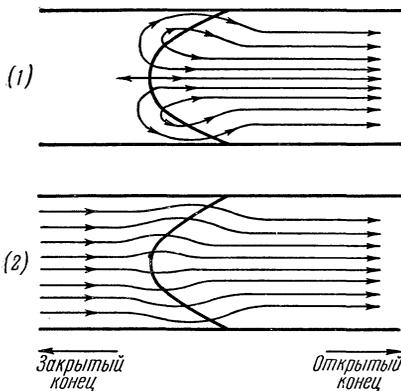


Рис. 37. Структура газового потока при распространении фронта пламени от открытого к закрытому концу трубы: 1— труба неподвижна; 2 — фронт неподвижен.

фронтом и закрытым концом, остается в действительности постоянной, то должен возникнуть поток массы в противоположном направлении в других частях фронта, компенсирующий поток у оси трубы. Другими словами, поток около поверхности фронта совершает циркуляционное движение, подобное изображенному на рис. 37, 1. На этой части фигуры труба считается неподвижной; с приближением фронта пламени частицы газа двигаются вдоль путей, указанных стрелками, до тех пор, пока они не войдут в пламя. Если считать фронт неподвижным, то структура потока будет иметь вид, указанный на рис. 37, 2. Здесь выявляются замедленные или ускоренные движения газа. Вблизи от оси трубки тока расширяются по мере приближения к фронту пламени, что соответствует уменьшению скорости горючей смеси, а позади фронта они сжимаются.

Вдали от оси трубы трубки тока сжимаются до входа в пламя в соответствии с увеличением скорости и расширяются позади фронта.

Из гидродинамики известно (принцип Бернулли), что падение количества движения вдоль трубки тока компенсируется увеличением давления. Ясно, что увеличение давления и соответствующее ему падение количества движения вызваны ускорением в осевой трубке тока за фронтом пламени. Это же ускорение вызывает течение в поперечных направлениях трубы перед фронтом пламени, которое приводит к движению горючей смеси возле стенки навстречу фронту пламени. Вследствие сил вязкости стенки оказывают влияние на это течение и поэтому препятствуют неограниченному ускорению потока массы в трубе. Можно предположить, что это сопротивление является определяющим для установления стационарного состояния. В противном случае невозможно объяснить, почему фронт пламени не вытягивается неограниченно, а его скорость не увеличивается беспрестанно. Действительно, известно, что в достаточно широких трубах стационарное состояние не достигается; пламя сильно турбулизируется, вследствие чего движется с очень большой скоростью.

Диаметр трубы сравним с гасящим расстоянием. В § 3 уже рассматривались условия у кромки фронта пламени, находящегося вблизи твердой поверхности. Здесь фронт зоны реакции (поверхность T_1) становится параллельным потоку газа, в то время как при увеличении расстояния от твер-

дой поверхности угол α между направлениями линий тока и нормальными к поверхности T_1 уменьшается; скорость распространения соответственно увеличивается от нуля до значения S_u^0 . Гасящее действие стенки, таким образом, простирается вдоль поверхности фронта на некоторое довольно хорошо определяемое расстояние. Когда труба достаточно узка, так что глубина проникновения гашения равна радиусу трубы, т. е. когда приближается предел гашения, скорость распространения пламени увеличивается вдоль фронта от нулевого значения около кромки до максимальной величины $(S_u)_{\max} \leq S_u^0$ на оси. На течение продуктов сгорания действуют силы вязкости, приводящие к пуазейлевскому распределению скорости, если не существует заметного градиента температуры от стенки к оси трубы и соответствующего ему уменьшения плотности. В последнем случае внешние

трубки тока имеют значительно меньшее, а внутренние — значительно большее поперечное сечение, чем в случае изотермического распределения Пуазейля. Можно предположить, что не существует заметного изменения трубок тока, проходящих через фронт пламени, т. е. линии тока остаются почти параллельными стенкам трубы. Так как при этом не существует потоков заметной величины в поперечном сечении трубы, то фронт распространяется вдоль трубы со скоростью $\bar{U} = (S_u)_{\max}$. Поверхность фронта пересекает ось

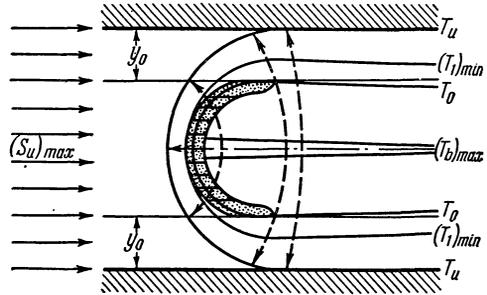


Рис. 38. Схема фронта пламени между охлаждаемыми поверхностями.

трубы под прямым углом, и нормаль к этой поверхности наклонена по отношению к потоку газа под углом α , определяемым равенством $\cos \alpha = S_u / (S_u)_{\max}$. Мы можем наглядно представить течение и характерные поверхности фронта так, как это показано на рис. 38. Профиль зоны реакции показан затененной площадью, а его серповидная форма объясняется тем, что по направлению к стенке скорость химической реакции убывает. Таким образом, чем ближе линии тока к твердой поверхности, тем больше должно быть время, необходимое для завершения химической реакции, и длиннее путь, проходимый элементом газа через зону реакции. Эти пути указаны горизонтальными линиями в затененной области. Распределение температуры представлено рядом изотерм. Твердая поверхность и газ на некотором расстоянии впереди фронта пламени имеют температуру T_u . По причинам, изложенным в § 3, температура вдоль фронта зоны реакции увеличивается при уменьшении расстояния от стенки. На оси скорость распространения пламени равна $(S_u)_{\max} \leq S_u^0$, а соответствующая точка перегиба на температурной кривой $(T_1)_{\min} \geq T_0^*$ и конечная температура $(T_b)_{\max} \leq T_0^*$. В направлении от оси к кромке T_1 увеличивается, а T_b уменьшается; у самой кромки пламени температура T_b становится равной T_1 . Температура у кромки обозначается через T_0 . Пунктирные линии указывают пути наиболее сильного падения температуры и, таким образом, представляют линии теплового потока. Замечено, что наибольшее количество тепла, получаемое горячей смесью до ее входа в зону реакции, и в особенности газом, который течет в «мертвом» пространстве y_0 , передается в большей мере от полностью сгоревших газов за фронтом пламени, чем от реагирующего газа в зоне реакции. Эти рассуждения одинаково применимы как к цилиндрической трубе, так и к каналам, образованным двумя плоскопараллельными пластинами, и являются основой теории срыва пламени у твердых поверхностей, которая будет изложена в § 15.

§ 9. Тепловая модель зоны горения. Избыток энтальпии. Продолжим развитие модели фронта пламени, в конечном итоге дающей результаты, которые могут сравниваться с экспериментальными данными. С этой целью проанализируем уравнение (1.4), которое выражает закон сохранения энергии для плоского адиабатического фронта пламени. Это уравнение может быть переписано в следующей форме:

$$\frac{\lambda (dT/dx) - \sum_i n_i V_i H_i}{\dot{m}} = \frac{\sum_i n_i H_i}{\rho} - \left(\frac{\sum_i n_i H_i}{\rho} \right)_b, \quad (9.1)$$

которая получается из (1.4) в результате замены $S = \dot{m}/\rho$ и перестановки членов. Величина $\sum_i n_i H_i/\rho$ является энтальпией газовой смеси на единицу массы, а правая часть уравнения (9.1) означает разность энтальпий на единицу массы между некоторой плоскостью x внутри зоны горения и плоскостью b , где горение уже завершилось. Если диффузионный член $\sum_i n_i V_i H_i$ в среднем меньше, чем $\lambda(dT/dx)$, по ширине зоны, то энтальпия на единицу массы газа в зоне горения больше, чем у границы b , а также и у границы u , так как при адиабатическом горении все эти величины равны между собой. В этом случае интегрирование уравнения (9.1) по ширине фронта пламени дает избыток энтальпии h на единицу площади фронта, который образует волну тепловой энергии, распространяющуюся вместе с фронтом пламени по взрывчатой смеси. Другими словами, в зоне предварительного подогрева горючая смесь достигает температуры, превышающей температуру T_u , без значительного изменения химического состава, вследствие чего энтальпия возрастает. Если диффузионный член $\sum_i n_i V_i H_i$ равен величине $\lambda(dT/dx)$ или больше ее, то избытка энтальпии не будет. Это означает, что диффузионные процессы вызывают настолько сильное разбавление горючей смеси продуктами сгорания, химическая энергия которых уже истощилась, что ее энтальпия может быть равна или меньше энтальпии свежей горючей смеси, несмотря на повышение температуры газов вследствие теплопроводности.

Доказательство или опровержение существования волны энергии, связанной с фронтом пламени, с чисто теоретической точки зрения в настоящее время представляется невозможным. Если избыток энтальпии в действительности имеет место, то это обстоятельство должно быть связано с величиной минимальной энергии источника воспламенения. Авторы придерживаются мнения, что избыток энтальпии всегда отличен от нуля; это выражается в том факте, что существует энергетический барьер, не допускающий воспламенения взрывчатой смеси источниками бесконечно малых размеров. Данные, подтверждающие это положение, приводятся ниже. Из них следует, что минимальные энергии воспламенения в большинстве случаев правильно вычисляются в предположении равенства нулю диффузионного члена $\sum_i n_i V_i H_i$ в уравнении (9.1). Диффузионный член, возможно, ненамного меньше члена $\lambda(dT/dx)$, а может быть и сравним по величине с этим членом. Это предполагалось в работе Иоста [2, стр. 113—115], где автор пользуется приближенным уравнением элементарной кинетической теории газов

$$\lambda \cong D\bar{c};$$

здесь D — коэффициент диффузии, $\bar{c} = C_p n$, C_p — молярная теплоемкость, а \bar{c} — теплоемкость на единицу объема. К числу дальнейших значительных упрощений относится предположение о линейном характере изменения температуры и концентрации реагирующих веществ по ширине зоны реакции Δx , так что тепловой поток от продуктов сгорания к горючей смеси равен $\lambda(T_b - T_u)/\Delta x = D\bar{c}(T_b - T_u)/\Delta x$, а диффузионный поток реагирующих веществ в противоположном направлении равен $Dn_0/\Delta x$, где n_0 — начальная моляр-

ная концентрация. Соответствующий поток энтальпии получается при умножении потока реагирующих веществ на тепловой эффект реакции; последний, если отнести его к 1 молю, равен $C_p(T_b - T_u)$, поэтому приближенно поток энтальпии выразится в виде $D\bar{c}(T_b - T_u)/\Delta x$, т. е. тепловой поток в результате теплопроводности и поток энтальпии вследствие диффузии в первом приближении, оказываются, имеют одинаковую величину. Как утверждал Иост, это заключение не является бесспорным ввиду принятых значительных упрощений. Если член, соответствующий теплопроводности, будет более чем вдвое превышать диффузионный член уравнения, то оценка Иоста еще может считаться достаточно справедливой; предположение же о равенстве нулю диффузионного члена дает правильный порядок величины избытка энтальпии.

Пренебрегая переносом энтальпии в процессе диффузии, мы вводим некоторое упрощение, которое, как можно полагать, не слишком сильно искажает результаты вычисления скорости переноса тепла через фронт пламени. Поэтому и профиль температуры во фронте, вычисленный при таком упрощении, не будет сильно искажен. С другой стороны, при вычислении скоростей распространения пламени имеются достаточные основания считать, что определяющим процессом является не перенос тепла, а диффузия активных центров, атомов и свободных радикалов в горючую смесь. Для того чтобы получить уравнения, определяющие скорости распространения пламени и допускающие простое решение, можно не придерживаться точного распределения температуры во фронте, но следует настолько возможно полнее представить диффузионные члены уравнений. Такие вычисления были успешно проведены в работах [24, 31, 32, 3, стр. 140—146].

Предложенная тепловая модель для вычисления переноса тепла не имеет практического значения при изучении стационарного адиабатического фронта пламени. Однако она может быть использована в исследованиях нестационарных процессов, вызываемых источниками тепла или пульсациями распределения температуры, а также возмущениями стационарного состояния стоками тепла. Эта модель оказывается поэтому полезной для выяснения механизма воспламенения, стабилизации фронта пламени и его срыва, а также для вывода приближенных количественных соотношений между скоростью распространения пламени, энергией воспламенения и гасящим расстоянием, которые могут быть проверены экспериментально.

§ 10. Принципы воспламенения. Переход от нестационарного пламени к стационарному в случае одномерного распространения. Стационарное состояние соответствует однозначному распределению температуры и концентраций во фронте пламени. Если возникают малые пульсации, нарушающие структуру фронта, то должен существовать механизм, возвращающий фронт в стационарное состояние, иначе он не будет действительно устойчив, а будет непрерывно ускоряться или замедляться. Другое положение существует в том случае, когда фронт пламени создается источником воспламенения. При этом начальные значения градиентов температуры и концентраций около источника вообще очень сильно отличаются от их значений в стационарном пламени, поэтому стационарное состояние должно развиваться через ряд переходных, или нестационарных, состояний. Таким образом, две проблемы — стабилизация пламени и воспламенение — оказываются в основном идентичными. В этом параграфе мы попытаемся качественно описать механизм, при помощи которого стационарное состояние возникает из нестационарных состояний, и указать критические условия, которые должны быть удовлетворены для образования стационарного фронта пламени. Затем мы можем вывести критерий эффективности источника воспламенения, а также учесть влияние разбавления взрывчатой среды инертными

веществами. Таким образом мы получим качественную теорию воспламенения и его пределы. Вывод приближенных количественных соотношений, за исключением вопроса о пределах воспламенения, будет изложен в следующем параграфе.

Выше было введено понятие о волне энергии, связанной с фронтом пламени. Вместо уравнения (9.1) имеем:

$$\lambda \frac{dT}{dx} = \frac{\dot{m}}{Q} \frac{dh}{dx}, \quad (10.1)$$

где dh/dx означает избыток энтальпии на единицу объема в плоскости x . Как и ранее, мы будем пользоваться индексом⁰ для обозначения величин, относящихся к адиабатическому плоскому стационарному фронту пламени.

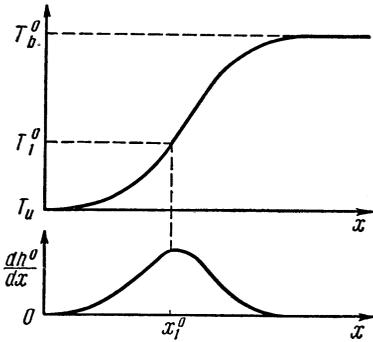


Рис. 39. Распределение температуры и избытка энтальпии в адиабатической стационарной зоне горения.

Зависимость величины dh^0/dx от x схематически показана на рис. 39, где она сопоставляется с кривой температуры. Эта зависимость имеет максимум при наибольшем значении градиента температуры в точке перегиба x_1^0 на кривой T . Площадь h^0 под кривой dh^0/dx представляет избыток энтальпии по всей ширине фронта, отнесенный к единице площади поверхности фронта.

Другие уравнения, описывающие стационарное состояние в тепловой модели, легко выводятся из общих уравнений (1.2) и (1.4). Дифференцируя уравнение (1.4) и пользуясь уравнением (1.2), получаем:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} = \sum_i H_i K_i + \sum_i n_i (S + V_i) \frac{dH_i}{dx}. \quad (10.2)$$

Первое слагаемое в правой части этого уравнения является скоростью изменения энтальпии в единице объема вследствие химической реакции. Оно отрицательно, так как в этом процессе исчезают компоненты с более высокой энтальпией. Абсолютную величину этого слагаемого обозначим через q . Производная dH_i/dx может быть написана в виде $\mathfrak{M}_i(c_p)_i dT/dx$, так что второе слагаемое в правой части уравнения является произведением величин dT/dx и $\sum_i \mathfrak{M}_i n_i (S + V_i) (c_p)_i$. Введем среднюю удельную теплоемкость $c_p =$

$= \sum_i \mathfrak{M}_i n_i (S + V_i) (c_p)_i / \dot{m}$, которая, вероятно, не слишком сильно отличается от обычной удельной теплоемкости газовой смеси, и перепишем уравнение (10.2) в следующем виде:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} + q = \dot{m} c_p \frac{dT}{dx}. \quad (10.3)$$

В согласии с введенными обозначениями для адиабатического плоского фронта пламени индекс⁰ приписывается величинам \dot{m} , q и dT/dx . Согласно нашей модели величина q^0 между плоскостями u и x_1^0 очень мала, и в приближенных вычислениях можно пренебречь этой величиной в указанных пределах. Более того, между плоскостями u и x_1^0 величину c_p можно считать постоянной. Тогда интегрирование уравнения (10.3) дает:

$$\left(\lambda \frac{dT}{dx} \right)_1^0 = \dot{m}^0 c_p (T_1^0 - T_u), \quad (10.4)$$

где индекс 1 относится к плоскости x_1^0 . Так как величина $(dT/dx)^0$ на плоскостях u и b равна нулю, то интегрирование уравнения (10.3) между этими пределами дает:

$$\int_{x^0}^b q^0 dx = \dot{m}^0 c_p (T_b^0 - T_u). \quad (10.5)$$

В результате исключения величины $\dot{m}^0 c_p$ из уравнений (10.4) и (10.5) получаем:

$$\left(\lambda \frac{dT}{dx} \right)_1^0 = \frac{T_1^0 - T_u}{T_b^0 - T_u} \int_{x_1^0}^b q^0 dx. \quad (10.6)$$

Обозначим левую часть уравнения (10.6) через u_1^0 , а правую — через W^0 ; тогда

$$u_1^0 = W^0. \quad (10.7)$$

Это уравнение выражает условие стационарного состояния в виде, удобном для дальнейшего рассмотрения. Величина u_1^0 обозначает отнесенное к единице площади фронта пламени общее количество тепла, полученного горючей смесью в единицу времени. Величина W^0 обозначает часть тепла, образующегося в зоне реакции в единицу времени и на единицу площади фронта, которая должна выйти из зоны для того, чтобы температура не поднялась выше значения T_b^0 .

Если горючая смесь подвергается местному подогреву, то возникает нестационарное состояние. В данном анализе мы будем предполагать, что тепло каким-то образом вносится в плоский слой среды так, что возникают две плоские температурные волны, которые могут превратиться в фронты пламени, распространяющиеся симметрично в обоих направлениях от центральной плоскости, где расположено начало координат. Количество поступающего тепла, отнесенное к единице площади плоскости, проходящей через начало координат, равно $2h$, где h — начальный избыток энтальпии каждого фронта. Для этих фронтов справедливо уравнение, аналогичное уравнению (10.7) и получающееся из уравнений (1.8) и (1.9). При применении этих уравнений к рассматриваемому одномерному случаю дифференциальный оператор ∇ заменяют на $\partial/\partial x$. Мы считаем, что при интересующих нас условиях давление по ширине фронта постоянно, а влияние вязкости пренебрежимо мало; таким образом, можно пренебречь уравнением движения, а правую часть уравнения (1.9) положить равной нулю. Обращаясь к уравнению неразрывности (1.8), вспомним прежнее рассуждение о его стационарной части (уравнение (1.2)). Ввиду того, что $\sum_i \mathfrak{M}_i K_i = 0$, мы можем написать:

$$\sum_i \frac{\partial \mathfrak{M}_i n_i}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial [\mathfrak{M}_i n_i (U + V_i)]}{\partial x}. \quad (10.8)$$

Так как $\sum_i \mathfrak{M}_i n_i (U + V_i)$ есть поток массы \dot{m} , а $\sum_i \mathfrak{M}_i n_i$ — плотность ρ , то

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \dot{m}}{\partial x} = 0. \quad (10.9)$$

Ввиду постоянства давления плотность ρ может изменяться лишь в результате теплового расширения или сжатия или же в результате изменения числа молекул в единице объема вследствие химической реакции. Эти процессы, оказывается, слабо влияют на процесс стабилизации фронта пламени. Поэтому

мы еще более упростим модель, полагая $\partial q/\partial t$ равным нулю, так что $\dot{m}/\partial x = 0$. Таким образом, поток массы можно считать не зависящим от x , хотя он и может изменяться во времени. Выполнив дифференцирование в уравнении (1.9), после преобразований получим:

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \left\{ \sum_i E_i \frac{\partial n_i}{\partial t} + \sum_i H_i \frac{\partial [n_i (U + V_i)]}{\partial x} \right\} = \\ = \sum_i n_i (U + V_i) \frac{\partial H_i}{\partial x} + \sum_i n_i \frac{\partial E_i}{\partial t}. \quad (10.10)$$

Это уравнение описывает нестационарное состояние, аналогично тому как уравнение (10.2) описывает стационарное состояние. Выражение в скобках в левой части уравнения является скоростью выделения тепла в химической реакции; оно сводится к выражению $\sum_i H_i K_i$, когда производная по времени равна нулю. Обозначив, как и ранее, выражение в скобках через q , перепишем уравнение (10.10) в виде, аналогичном уравнению (10.3),

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q = \dot{m} c_p \frac{\partial T}{\partial x} + \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (10.11)$$

Здесь c_v обозначает удельную теплоемкость при постоянном объеме; отличие от уравнения (10.3) возникает в результате учета первого слагаемого в левой части уравнения (1.9), представляющего изменение внутренней энергии E (а не энтальпии H) по времени вследствие либо изменения температуры, либо изменения концентрации молекул.

Можно ожидать, что кривая изменения температуры с каждой стороны начальной плоскости будет иметь S-образную форму, аналогичную форме кривой на рис. 39, и поэтому будет существовать точка перегиба x_1 , удаляющаяся от начала по мере развития фронта. Примем плоскость x_1 за начало отсчета. Тогда начало будет отступать назад от фиксированной плоскости x_1 , а поток массы \dot{m} будет определяться так же, как и в стационарном случае. Как и ранее, предположим, что перед плоскостью x_1 выделение тепла вследствие химической реакции незначительно, и проинтегрируем каждый из оставшихся трех членов уравнения (10.11) в пределах между плоскостями x_1 и u , расположенными перед фронтом; все изменения на расстояниях от фронта, больших x_1 , будут несущественны. Это приводит к уравнению

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_1 = \dot{m} c_p (T_1 - T_u) + \int_u^{x_1} \rho c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) dx. \quad (10.12)$$

В отличие от стационарного случая температура на любой плоскости x , расположенной перед плоскостью x_1 , изменяется во времени со скоростью $\partial T/\partial t$.

Площадь под кривой зависимости T от x сокращается или расширяется со скоростью, равной интегралу в правой части уравнения (10.12). Так как никаких химических процессов, поглощающих или выделяющих тепловую энергию, перед плоскостью x_1 не происходит, то эта площадь может сокращаться только в том случае, когда энергия переходит обратно в зону реакции через плоскость x_1 . Мы можем представить себе этот процесс более наглядно, принимая, что расстояние между плоскостями u и x_1 уменьшается, т. е. что плоскость x_1 приближается к плоскости u и «отсекает» часть площади под кривой $T(x)$ перед собой; при этом эта площадь сокращается, а градиент температуры между плоскостями u и x_1 в то же время увеличивается. Поток энергии через плоскость x_1 в направлении горючей смеси теперь не равен

величине $[\lambda(\partial T/\partial x)]_1$, а выражается разностью

$$u_1 = \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_1 - \int_u^{x_1} \rho c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) dx. \quad (10.13)$$

Это уравнение означает, что для положительных величин приведенного выше интеграла, а именно для возрастающих температур, величина u_1 меньше, чем $[\lambda(\partial T/\partial x)]_1$, так как площадь под кривой $T(x)$ сокращается. Другими словами, для положительных величин интеграла в уравнении (10.13) расстояние между плоскостями u и x_1 уменьшается, а градиент температуры увеличивается. Справедливо также и обратное положение: для отрицательных величин указанного интеграла расстояние между плоскостями u и x_1 увеличивается, а градиент температуры уменьшается.

Для того чтобы изучить изменение распределения температуры со временем по всей ширине фронта, мы должны проинтегрировать каждый член уравнения (10.11) в пределах от u до b . Плоскость b можно принять за начальную плоскость, где градиент температуры равен нулю. Однако вместо этого лучше поместить плоскость b на таком расстоянии от плоскости x_1 , чтобы вне его химические изменения были незначительны, т. е. чтобы функцией q можно было пренебречь. Граница b не является точно определенной, но она заключается в узких пределах, так как функция q быстро стремится к нулю.

Таким образом, выбранное положение границы b вообще не совпадает с положением начальной плоскости, а между плоскостью b и начальной плоскостью может существовать слой продуктов сгорания, внутри которого в нестационарных условиях температура непостоянна. Градиент температуры тогда вообще не равен нулю и между газом во фронте и продуктами сгорания за фронтом происходит теплообмен. Однако, вероятно, можно считать, что этот теплообмен играет малую роль в рассматриваемой проблеме о возникновении стационарного состояния из нестационарного, и поэтому мы предположим, что градиент температуры $(\partial T/\partial x)_b$, хотя и не равен нулю, но может считаться настолько малым, что им можно пренебречь. За плоскостью x_1 градиент $(\partial T/\partial x)_u$ и величина q равны нулю, поэтому из уравнения (10.11) получаем:

$$\int_{x_1}^b q dx = \dot{m} c_p (T_b - T_u) + \int_u^b \rho c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) dx. \quad (10.14)$$

Для положительных значений интеграла в правой части этого равенства интеграл от величины q , как видно, больше слагаемого, содержащего поток массы. Это означает, что молекулы реагирующих веществ расходуются быстрее, чем поступают вместе с потоком массы через границу x_1 , и поэтому общее число молекул реагирующих веществ между плоскостями x_1 и b со временем уменьшается. Это относительное уменьшение происходит сильнее всего в слое dx вблизи границы b ; через интервал времени dt реагирующие вещества в слое газа перед границей b оказываются израсходованными, так что новая граница b устанавливается несколько ближе к плоскости x_1 . Для отрицательных значений интеграла в правой части уравнения (10.14) справедливо обратное положение. В связи с предыдущим выводом относительно границ u и x_1 мы приходим к заключению, что для положительных значений этого интеграла ширина фронта уменьшается, а градиент температуры соответственно всюду увеличивается; для отрицательных значений этого интеграла ширина фронта увеличивается, а градиент температуры всюду уменьшается.

Исключая величину $\dot{m}c_p$ из уравнений (10.12) и (10.14), пользуясь уравнением (10.13) и вводя обозначение

$$W = \frac{T_1 - T_u}{T_b - T_u} \int_{x_1}^b q dx, \quad (10.15)$$

получаем:

$$W - u_1 = \frac{T_1 - T_u}{T_b - T_u} \int_u^b qc_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) dx. \quad (10.16)$$

Когда величина W больше u_1 , интеграл в правой части уравнения (10.10) положителен, и наоборот. Поэтому уравнение (10.16) определяет направление развития фронта пламени. Если величина u_1 больше W , то фронт расширяется и градиенты становятся более пологими, а если величина W больше u_1 , то фронт сжимается и градиенты делаются более крутыми. Уравнение (10.7), характеризующее стационарное состояние, соответствует специальному случаю, когда ширина фронта и градиенты не изменяются во времени.

Когда величина W равна u_1 , то интеграл в правой части уравнения (10.16) также равен нулю, но это еще не значит, что величина $\partial T/\partial t$ всюду исчезает. Интегралы могут состоять из положительных и отрицательных частей равной величины; с течением времени эти части могут стать неравными, так что зона горения либо расширится, либо сожмется. Для того чтобы использовать уравнение (10.16) в качестве критерия стационарного состояния, нужно исследовать все возможные состояния, в которых величина W равна u_1 , и определить среди них одно, представляющее собой истинное равновесие.

Такое состояние должно удовлетворять уравнению (10.1), которое при интегрировании дает величину h^0 , являющуюся избытком энтальпии для стационарного состояния, отнесенным к единице площади фронта пламени. В данном случае мы поэтому рассмотрим только такие состояния, в которых имеется общий избыток энтальпии h^0 . Разделим эти состояния по таким группам, чтобы для каждой из них расстояние между границами x_1 и b оставалось постоянным. Каждая из этих групп затем может быть разбита на еще меньшие группы, такие, чтобы избыток энтальпии между плоскостями x_1 и b , т. е. в зоне реакции, составлял определенную долю величины h^0 . Внутри любой из таких подгрупп возможно представить себе бесконечное число состояний, соответствующих некоторому произвольному распределению избытка энтальпии, т. е. распределению температуры. Выберем одно из состояний, для которого величина интеграла в правой части уравнения (10.16), т. е. величина разности $W - u_1$, является минимальной; это состояние представляет наилучшее возможное приближение к стационарному состоянию при выбранных ограничениях.

Вначале мы рассмотрим такой случай, когда ширина зоны реакции или расстояние между плоскостями x_1 и b , значительно меньше, чем ее величина в стационарном состоянии. Если на объем, расположенный между плоскостями x_1 и b , приходится значительная доля энтальпии h^0 , то температура в зоне реакции становится очень высокой. Теперь интеграл от величины q , содержащийся в выражении для W , увеличивается с ростом температуры главным образом благодаря множителям вида $e^{-E/RT}$, содержащимся в законе Аррениуса; однако эти множители не могут увеличиваться сверх конечной величины, равной единице. Поэтому величина рассматриваемого интеграла при малой ширине зоны реакции определяется главным образом разностью пределов интеграла $b - x_1$, и при достаточно малой шири-

не становится меньше, чем в стационарном состоянии. Эта величина зависит от температуры, увеличиваясь с ростом доли энтальпии h^0 в зоне реакции и убывая с уменьшением этой доли. Когда энтальпия h^0 целиком содержится в зоне реакции, температура перед плоскостью x_1 резко падает до величины T_u , а функция u_1 становится бесконечно большой. Чем больше доля h^0 , распределяемая перед плоскостью x_1 , тем меньше величина u_1 . Величина W также уменьшается; зависимости величин W и u_1 от доли избыточной энтальпии h^0 в зоне реакции представлены на рис. 40, 1. Эти две кривые не пересекаются, т. е. величина u_1 всегда больше W , поэтому зона горения должна расширяться. По мере расширения зоны горения величина u_1 уменьшается, а W увеличивается вследствие увеличения разности $b-x_1$, так что при все возрастающей ширине зоны реакции соответствующие кривые W и u_1 приближаются друг к другу до соприкосновения, как показано на рис. 40, 2. В точке соприкосновения $W=u_1$; эта точка соответствует критическим значениям ширины зоны реакции и доли h^0 в этой зоне. Пульсация доли h^0 при постоянной ширине зоны приводит к увеличению u_1 по сравнению с W , вследствие чего зона горения должна расширяться. Если фронт пламени может распространяться в среде, то это приведет к пересечению кривых (рис. 40, 3), величина W станет больше u_1 и зона реакции еще сожмется. Таким образом, фронт является устойчивым, и в зависимости от величины перекрытия кривых W и u_1 фронт будет в большей или меньшей степени протівостоять пульсациям. Вследствие этого точка касания должна соответствовать устойчивому состоянию. По мере безграничного увеличения ширины зоны реакции температура в ней становится очень низкой и обе величины, u_1 и W , уменьшаются. Предполагая, что экспоненты в законе Аррениуса являются определяющими, получим, что величина W уменьшается быстрее, чем u_1 . Обе кривые проходят отдельно друг от друга, и при ширине зоны, большей некоторой предельной ширины, функция u_1 всегда будет больше, чем W , что показано на рис. 40, 4. Из таких состояний фронт уже не может вернуться и вырождается в обычную температурную волну.

На рис. 40, 2 отношение величин W и u_1 в точке касания кривых равно единице, в то время как во всех остальных точках оно меньше единицы. Среди всех возможных состояний в группе, для которой ширина зоны реакции равна ширине зоны в стационарном состоянии, устойчивое состояние характеризуется максимальной величиной отношения W/u_1 . Если построить зависимость максимальных значений величины W/u_1 во всех группах состояний от ширины фронта¹⁾, то получим кривую, подобную кривой h^0 на рис. 41. Одна из точек этой кривой должна соответствовать стационарному

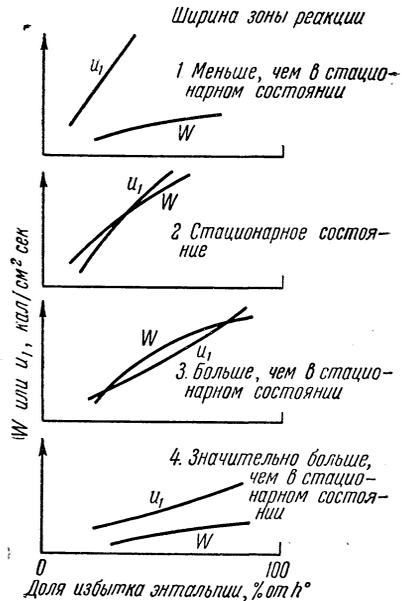


Рис. 40. Кривые зависимости величин W и u_1 от избытка энтальпии (выраженного в процентах от его общего количества в зоне реакции) для различной ширины зоны реакции.

¹⁾ Ширина фронта может быть заменена шириной зоны горения, так как рассматриваемые состояния имеют одинаково распределенные энтальпии и температуры.

состоянию; такой точкой является пересечение этой кривой с прямой линией, абсцисса которой равна единице. Существуют две точки пересечения. Первая из них соответствует меньшей ширине фронта, т. е., очевидно, стационарному состоянию, тогда как вторая точка относится к максимальному значению ширины зоны горения, при которой фронт еще может возвратиться к своему стационарному состоянию. При больших значениях ширины зоны отношение $(W/u_1)_{\max}$ становится меньше единицы. Фронт непрерывно расширяется и вырождается в температурную волну, как только ширина зоны горения станет больше ширины, определяемой второй точкой пересечения.

Каждому значению величины h , отличному от h^0 , соответствует группа кривых, подобных показанным на рис. 40, и одна кривая $(W/u_1)_{\max}$ на рис. 41. В этом случае предыдущие рассуждения остаются в силе. Любая точка кривой h на рис. 41, лежащая между началом координат и первой точкой ее

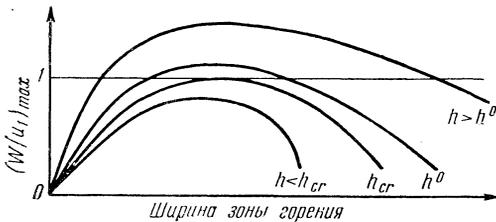


Рис. 41. Кривые зависимости максимальных отношений W/u_1 от ширины зоны горения для различных значений величины h .

пересечения с горизонталью (имеющей ординату, равную 1), характеризует расширяющуюся зону горения, а любая точка, лежащая между первой и второй точками пересечения кривой, — сжимающуюся зону горения. Таким образом, ширина зоны стремится к значению абсциссы первой точки пересечения. Однако эта точка не соответствует стационарному состоянию, так как уравнение (10.1) не выполняется, т. е. $dh/dx \neq dh^0/dx$.

Если h больше h^0 , то уровни температур для сравнимых значений ширины зоны горения в этом случае будут больше и температура T_b будет превышать T_b^0 . Развитие фронта определяется тем фактом, что химической энтальпии в горючей смеси оказывается не достаточно для поддержания температуры горения при $T_b > T_b^0$. По мере развития фронта температура T_b постепенно уменьшается и позади фронта образуется градиент температуры, который растет в направлении от границы b до начальной плоскости. Избыток энтальпии между границами u и b зоны горения постепенно уменьшается до величины h^0 , и в конце концов устанавливается стационарное состояние. В том случае, когда избыток энтальпии h меньше, чем h^0 , уровень температур для сравнимых значений ширины зоны горения уменьшается. Между значением h^0 и критической энтальпией $h_{кр} < h^0$, для которой кривая $(W/u_1)_{\max}$ касается прямой с ординатой, равной единице, величина T_b в первой точке пересечения меньше, чем T_b^0 , и у границы b существует недостаток энтальпии. Однако с развитием фронта при $W \geq u_1$ величина h постепенно увеличивается до значения h^0 , а T_b — до T_b^0 за счет химической энергии. Таким образом, позади фронта образуется градиент температур, знак которого противоположен знаку градиента для случая $h > h^0$, наивысшее значение температуры соответствует границе b , а наинизшее — начальной плоскости. Когда избыток энтальпии меньше, чем $h_{кр}$, то не существует состояния, в котором W превосходит или равно u_1 , и фронт всегда вырождается, несмотря на то, что может происходить химическая реакция.

Дополнительные соображения приводят к выводу, что критическое значение энтальпии $h_{кр}$ едва ли может быть значительно меньше, чем стационарное значение h^0 . Если бы доля тепла h^0 была отведена из зоны горения, находящейся в стационарном состоянии, без изменения ее ширины, а оставшееся количество энтальпии распределилось так, чтобы отношение W/u_1 оставалось максимальным, то в результате установилось бы более

равномерное распределение температуры. Функция W в большей степени зависит от температуры, чем u_1 , и поэтому будет уменьшаться быстрее, чем u_1 , так что отношение W/u_1 станет меньше единицы. Как показано на рис. 41, критическая ширина зоны горения, соответствующая величине $h_{кр}$ и условию $(W/u_1)_{max} = 1$, больше, чем ширина зоны горения в стационарном состоянии. Если мы теперь увеличим ширину зоны горения от ее стационарного значения до критического, то уменьшение W будет компенсироваться расширением пределов интеграла от величины q (уравнение (10.15)) и величина u_1 уменьшится, так как уменьшится градиент температуры, так что отношение $(W/u_1)_{max}$ будет увеличиваться. С другой стороны, так как расширение зоны горения также вызывает уменьшение уровня температур в зоне, то прирост функции W вследствие расширения пределов интегрирования до некоторой степени уменьшается. Оказывается, что ввиду сильной зависимости функции W от температуры значительное уменьшение избытка энтальпии препятствует стремлению величины W/u_1 к 1 при увеличении ширины зоны горения. Мы можем поэтому предположить, что h^0 и $h_{кр}$ сравнимы по величине и вообще, вероятно, так мало отличаются друг от друга, что в экспериментальных исследованиях могут считаться совпадающими.

Подведем итог наиболее важным выводам предыдущего обсуждения: существует критическое значение энергии источника $h_{кр}$, отнесенное к единице площади фронта пламени, ниже которого воспламенение невозможно даже в том случае, когда в примыкающей к источнику взрывчатой среде может быть вызвана химическая реакция. Более того, для любой энергии источника h существует предельная ширина зоны реакции, при больших значениях которой зона горения вырождается в температурную волну; эта ширина является наименьшей для критического значения энергии источника $h_{кр}$ и увеличивается с ростом величины h (см. рис. 41).

Принципы теории пределов воспламенения. Применим теперь принципы перехода от нестационарного состояния к стационарному, которое иллюстрировано на рис. 40, к проблеме пределов воспламенения. То, что путем изменения состава или уменьшения давления можно достигнуть истинных пределов устойчивости фронта, не является непосредственно очевидным. Общее уравнение стационарного фронта пламени применимо к любой среде, выделяющей тепло, и может предсказать только расширение зоны горения или уменьшение скорости ее распространения при изменении параметров в направлении уменьшения скорости реакции. Поэтому можно было бы предположить, что пределы воспламенения являются не истинными, а практическими пределами, определяемыми конечными размерами сосуда и конвективными возмущениями в очень медленно движущемся фронте пламени. Однако такое предположение невероятно, так как в жидких и твердых взрывчатых средах точно определенные пределы получены, а опыты с газовыми смесями приводят к выводу, что скорость распространения не уменьшается до нуля с приближением к пределу. При обсуждении рис. 40 показано, что устойчивость стационарного состояния зависит от величины области перекрытия кривых W и u_1 . Это заставляет предполагать, что теоретический критерий для пределов воспламенения может быть получен путем исследования условий, требующихся для перекрытия этих кривых, т. е. относительного изменения функций W и u_1 , когда зона горения имеет ширину, большую, чем в стационарном состоянии. При математическом рассмотрении вопроса должны быть определены производные функций W и u_1 в зависимости от ширины зоны реакции. Если производная W больше, чем производная u_1 , а величина W также больше u_1 , то фронт возвращается в стационарное состояние; если производная W меньше, чем производная u_1 , то стационарное состояние не достигается, так как малое изменение ширины зоны горения вызывает вырождение этой зоны в температурную волну.

В последующем изложении мы не будем применять индекс 0, так как будет понятно, что все величины относятся к стационарному состоянию или к малым смещениям из этого состояния. Интегрируя уравнение (10.1) между пределами u и b и вводя среднюю плотность \bar{q} , получаем:

$$h = \frac{\lambda \bar{q} (T_b - T_u)}{\dot{m}} \quad (10.17)$$

Из уравнений (10.17) и (10.4) находим:

$$u_1 = \frac{\lambda \bar{q} c_p (T_b - T_u) (T_1 - T_u)}{h}, \quad (10.18)$$

так как $\lambda (dT/dx)_1 = u_1$.

Когда ширина зоны реакции $b - x_1$ изменяется, общий избыток энтальпии h и конечное значение температуры T_b фронта пламени остаются постоянными и единственным членом уравнения (10.18), учитывающим смещение из стационарного состояния, является температура T_1 . Полагая $b - x_1 = s$, получаем:

$$\frac{du_1}{ds} = \frac{u_1 (dT_1/ds)}{T_1 - T_u} = \frac{W (dT_1/ds)}{T_1 - T_u}, \quad (10.19)$$

так как $u_1 = W$. Введя среднюю величину скорости тепловыделения \bar{q} между пределами x_1 и b , напишем W в виде $\bar{q}s (T_1 - T_u)/(T_b - T_u)$. Тогда производная W примет вид

$$\frac{dW}{ds} = \frac{[\bar{q} + s(d\bar{q}/ds)] (T_1 - T_u)}{T_b - T_u} + \frac{W (dT_1/ds)}{T_1 - T_u}. \quad (10.20)$$

Отсюда видно, что величина dW/ds больше, чем du_1/ds , когда первый член уравнений (10.20) положителен. Поэтому следует рассматривать лишь относительные величины \bar{q} и $s(d\bar{q}/ds)$. Последняя из них отрицательна, так как увеличение ширины зоны реакции s вызывает распределение энтальпии по большему объему, поэтому средняя температура по этой зоне падает и средняя скорость реакции уменьшается. Следовательно, условие устойчивости стационарного состояния имеет вид

$$\bar{q} > -s \left(\frac{d\bar{q}}{ds} \right), \quad (10.21)$$

а условие воспламенения определяется равенством этих членов. Если T_{cp} — температура, соответствующая средней скорости реакции, то правая часть условия (10.21) может быть представлена в форме $s(d\bar{q}/dT_{cp})(-dT_{cp}/ds)$; как видим, эта величина должна быть положительной, так как производная $d\bar{q}/dT_{cp}$ положительна, а dT_{cp}/ds отрицательна. Величина \bar{q} пропорциональна $e^{-E/RT_{cp}}$, и поэтому производная $d\bar{q}/dT_{cp}$ пропорциональна $(E/RT_{cp}^2)e^{-E/RT_{cp}}$. Условие для предела воспламенения будет тогда иметь вид

$$\frac{E}{RT_{cp}} \left(-\frac{dT_{cp}}{ds} \right) s = 1. \quad (10.22)$$

Температура T_{cp} получена путем осреднения величины q по зоне реакции, так что \bar{q} приближенно можно представить как кинетическую функцию вида $\bar{q} = ce^{-E/RT_{cp}}$. Согласно этому доля высоких температур в зоне горения значительно больше, чем низких, и температура T_{cp} имеет величину, вероятно, не намного меньшую, чем T_b . Когда ширина зоны реакции увеличивается, разность $T_b - T_{cp}$ увеличивается в соответствии с уменьшением средней величины dh/dx , избытка энтальпии в единице объема. В первом приближении это означает, что разность $T_b - T_{cp}$ пропорциональна s , так что $(T_b - T_{cp})/s =$

= const. После дифференцирования можно получить:

$$-\left(\frac{dT_{\text{ср}}}{ds}\right)s = T_b - T_{\text{ср}} = T_b \left(1 - \frac{T_{\text{ср}}}{T_b}\right), \quad (10.23)$$

где $T_{\text{ср}}/T_b$ — число, немного меньшее единицы. Предельное условие (10.22), в предположении, что $T_{\text{ср}}$ точно равно T_b , и уравнение (10.23) дают:

$$\frac{E}{RT_b} \left(1 - \frac{T_{\text{ср}}}{T_b}\right) = 1. \quad (10.24)$$

Хотя это соотношение является приближенным, а множитель $1 - T_{\text{ср}}/T_b$ в настоящее время еще не определен, оно указывает на характер связи, которая должна существовать у пределов воспламенения между температурой пламени и характерными кинетическими параметрами смеси.

Минимальная энергия воспламенения; критическая температура источника; критический период подогрева. Предыдущие соображения можно распространить на случаи двух- и трехмерного распространения пламени. В случае одномерного распространения предполагалось, что нагревается очень тонкий слой взрывчатой смеси и в обоих направлениях от начальной плоскости распространяются два фронта. Когда подогреваемый объем имеет форму цилиндра, фронт распространяется в виде расширяющейся цилиндрической оболочки, если же этот объем образует сферу, то фронт распространяется, как расширяющаяся сферическая оболочка. Теперь функции W и u_1 зависят от радиуса кривизны фронта пламени. Нет необходимости писать новые уравнения для этих функций, так как условие, определяющее изменение ширины зоны горения (уравнение (10.16)), остается прежним. Однако, основываясь на предыдущих положениях, иллюстрированных рис. 40 и 41, применительно к случаям цилиндрического и сферического фронтов, мы должны считать, что кривизна поверхности T_1 остается постоянной при различных гипотетических изменениях ширины зоны горения и избытка энтальпии. Стационарное состояние теперь не представляется при помощи графиков зависимости W/u_1 от ширины зоны горения, так как по мере распространения фронта пламени радиус кривизны увеличивается. Как и ранее, будет существовать такая величина избытка энтальпии $h_{\text{кр}}$, отнесенная к единице площади поверхности T_1 , которая достаточно велика, чтобы обеспечить равенство $W = u_1$ и, таким образом, не допустить вырождения фронта пламени. При этом условии температура T_b за фронтом меньше, чем T_b^0 . При распространении пламени площадь цилиндрической или сферической поверхностей T_1 увеличивается и поэтому слой газа в зоне горения должны получить дополнительное количество энтальпии, чтобы поддерживалось критическое значение $h_{\text{кр}}$ на единицу площади. Увеличение радиуса пламени от значения r до $r + dr$ должно сопровождаться увеличением энтальпии на величину $dh_{\text{кр}} = h_{\text{кр}} dr/r$ в случае цилиндрического фронта и $dh_{\text{кр}} = 2h_{\text{кр}} dr/r$ в случае сферического фронта. Так как энтальпия продуктов сгорания в элементе с высотой dr и площадью основания за фронтом, равной единице, равна $Q_b c_p T_b \times dr$, а при адиабатическом горении она равна $Q_b c_p T_b^0 \times dr$, то энтальпия, отнесенная к единице площади фронта, в обоих случаях равна $Q_b c_p (T_b^0 - T_b) dr$. Если эта величина равна или больше $dh_{\text{кр}}$, то фронт продолжает распространяться; если же она меньше, чем $dh_{\text{кр}}$, то фронт вырождается. Так как предельные условия распространения пламени, а именно $h = h_{\text{кр}}$ и $W = u_1$, определяющие минимальную величину T_b , получаются путем приравнивания избытка энтальпии величине энтальпии, необходимой для поддержания цилиндрического фронта, то

$$Q_b c_p [T_b^0 - (T_b)_{\text{min}}] = \frac{h_{\text{кр}}}{r_{\text{min}}}. \quad (10.25)$$

Подобное же уравнение справедливо и для случая сферического фронта.

среды. Примем, что начальная температура взрывчатой смеси вне этого слоя равна 0°C . Уравнение, определяющее изменение температуры возле точки воспламенения, следует из уравнения (10.11), если положить $\dot{m}=0$. Запишем это уравнение в следующей форме:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{q}{\rho c_v}, \quad (10.27)$$

где κ — коэффициент температуропроводности, равный $\lambda/\rho c_v$. Предположим, что член $q/\rho c_v$, представляющий скорость увеличения температуры за счет химической реакции, равен $\text{const} \times e^{-E/RT}$, где E — энергия активации. Решение уравнения (10.27) не может быть получено в аналитическом виде. Поэтому рассмотрим два крайних диапазона изменения температуры источника, один из которых соответствует $q=0$, а в другом справедливо уравнение

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{q}{\rho c_v} = \text{const} \times e^{-E/RT}. \quad (10.28)$$

В первом диапазоне температура настолько мала, что выделение тепла в химической реакции несущественно и воспламенение не может произойти. Во втором диапазоне температура настолько высока, что тепло, выделяемое в химической реакции, значительно превышает потери тепла путем теплопроводности, вследствие чего происходит воспламенение. Критическая температура $T_{\text{кр}}$ лежит где-то между двумя температурами, определяющими соответственно верхнюю и нижнюю границы этих диапазонов. Решение уравнения (10.27) [41] в центре подогреваемого объема при $q=0$ имеет вид

$$\frac{T}{T_1} = \psi\left(\sqrt{\frac{1}{\vartheta}}\right), \quad \vartheta = \frac{4\kappa t}{d^2}, \quad (10.29)$$

где T_1 — начальная температура в слое газа, d — половина ширины слоя, t — время, а ψ — интеграл ошибок с аргументом $\sqrt{\frac{1}{\vartheta}}$ (см., например, [42]).

Дифференцирование уравнения (10.29) дает:

$$\frac{d(T/T_1)}{d\vartheta} = -\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right) \vartheta^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{\vartheta}}. \quad (10.30)$$

Это выражение является мерой скорости уменьшения температуры в результате теплопроводности. Функция $d(T/T_1)/d\vartheta$ достигает максимума, равного 0,23, при $\vartheta = \frac{2}{3}$. Скорость роста температуры в предположении адиабатического тепловыделения определяется равенством (10.28), которое может быть приведено к виду

$$\frac{d(T/T_1)}{d\vartheta} = k e^{-E/RT}. \quad (10.31)$$

Возле предела воспламенения эта зависимость должна давать величины, сравнимые с величинами, получаемыми из соотношения (10.30). Выберем $k e^{-E/RT_1} = 0,01$ и $e^{-E/RT_1} = 10^{-20}$, что соответствует энергии активации $E = 62\,000$ кал/моль при $T_1 = 400^\circ \text{C}$; тогда $k = 10^{18}$ и

$$k e^{-E/RT} = 10^{(18-20 T_1/T)}. \quad (10.32)$$

Если температура, выраженная в градусах Кельвина, увеличивается на 5%, то из (10.31) получаем:

$$k e^{-E/RT} = 10^{(18-19 T_1/T)}. \quad (10.33)$$

На рис. 42 построены графики, показывающие относительное изменение температуры во времени в центре источника. Промежуточные кривые, отмеченные словом «охлаждение», построены по уравнению (10.29) и представляют уменьшение температуры во времени при условии, что никакого тепла в среде не выделяется. Самая нижняя и самая верхняя кривые, отмеченные словами «самопроизвольный подогрев», получены путем численного интегрирования уравнения (10.31) соответственно при условиях (10.32) и (10.33), для которых температуры T_i отличаются на 5%. Эти кривые представляют зависи-

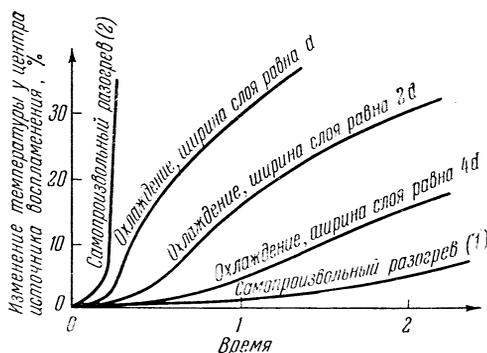


Рис. 42. Изменение температуры со временем в центре источника воспламенения. Источник имеет форму слоя и помещен во взрывчатую среду значительно большего объема. Энергия источника вначале равномерно распределена по его объему, а ширина слоя имеет значения d , $2d$ или $4d$. Время выражено в безразмерных единицах.

мости температуры от времени в предположении адиабатического тепловыделения в среде. В случае, к которому относится кривая 1 (соотношение (10.32)), тепловыделение настолько мало по сравнению со скоростью охлаждения, что им можно пренебречь, и температура в центре источника со временем существенно уменьшается, как это видно по кривым охлаждения для различных значений ширины слоя. При увеличении начальной абсолютной температуры источника на 5% получаем кривую 2, показывающую, что температура растет настолько быстро, что охлаждение является несущественным. Таким образом, при более низкой температуре центр источника становится холоднее, а при более высокой температуре T_i — горячее, даже несмотря на то, что энергия источника изменяется в четыре раза, в соответствии с четырехкратным изменением ширины слоя. Это означает, что граница воспламенения не изменяется при больших изменениях энергии источника. В нашем примере ошибка в величине критической температуры составляет только 34° . Результаты расчета изменятся не сильно, если взять меньшее значение энергии активации, например $40\,000$ кал/моль. Величины E такого порядка имеют место для твердых и жидких взрывчатых веществ, а эти вещества воспламеняются путем соприкосновения с источниками, имеющими очень низкую температуру, что является подтверждением применимости полученного результата к таким веществам.

Рассмотрим теперь некоторые вопросы, относящиеся к реальным источникам воспламенения. Для того чтобы обеспечить воспламенение при энергиях, сравнимых с теоретической минимальной энергией, необходимо создавать высокие температуры в объемах, размеры которых не должны превышать порядка величины ширины зоны горения. Это требует использования быстродействующих и компактных источников энергии. В газах для этой цели хорошо подходят электрические разряды. Они не всегда имеют достаточно малые размеры, но зато обычно удовлетворяют требованию высокой скорости выделения энергии, так как время разряда порядка 10^{-7} сек. К проблеме, имеющей общие черты с проблемой локализации источников воспламенения, относится поглощение тепла различными телами, помещаемыми в среде. В случае искрового воспламенения это явление оказывает меньшее влияние при разведении электродов на расстояния, превышающие гасящее расстояние. Для таких источников, как нагреваемые электрическим током проволоки, часть энергии источника поглощается самой проволокой.

Предположим, что проволока настолько тонка, что в ней остается лишь ничтожная часть энергии источника. Если электрическое сопротивление постоянно, то энергия источника определяется силой тока и периодом нагревания.

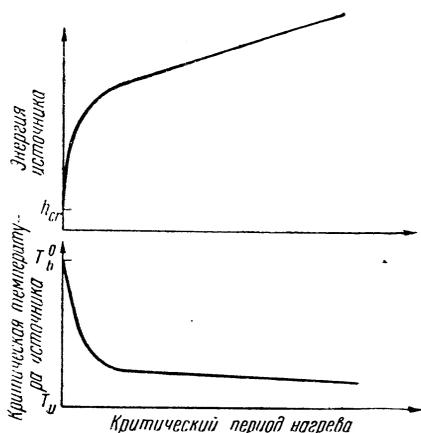


Рис. 43. Энергия и температура источника для различных значений критического периода нагрева.

ческого периода нагревания резко возрастает до тех пор, пока температура источника не уменьшится до квазипостоянного значения, а затем почти линейно увеличивается со значительно меньшей скоростью. На рис. 43 схематически показаны зависимости критической энергии источника и его температуры от периода нагрева.

Воспламенение телами с большой теплоемкостью; каталитические и некаталитические поверхности. Теплоемкость вещества, из которого изготовлен источник воспламенения, обычно не настолько мала, чтобы ею можно было пренебречь. Рассмотрим взрывчатую среду, соприкасающуюся с большим телом, имеющим высокую теплопроводность и находящимся при температуре немного ниже адиабатической температуры горения T_0^0 , что является обычным случаем, например, когда во взрывчатый газ помещают массивное твердое тело. На рис. 44, а показаны последовательные стадии воспламенения телами с некаталитической поверхностью. Тепло передается среде, в которой происходит химическая реакция, освобождающая дополнительное количество тепла. В стадии 1 показано распределение температуры в тот момент, когда градиент температуры у границы источника становится равным нулю и тепловой поток в среду прекращается. Возле границы темпе-

т. е. временем протекания тока. При постоянной энергии источника объем, на который энергия распространяется в среде, тем больше, чем меньше сила тока или дольше период нагревания. При некотором критическом значении периода нагревания объем источника превысит критическое значение и воспламенение не произойдет. Для некоторой очень высокой силы тока критический период нагревания уменьшается до минимального значения, связанного с теоретической минимальной энергией источника. С уменьшением силы тока критический период нагревания увеличивается, а критическая температура источника уменьшается. Благодаря экспоненциальной зависимости между скоростью реакции и температурой, согласно закону Аррениуса, энергия источника как функция крити-

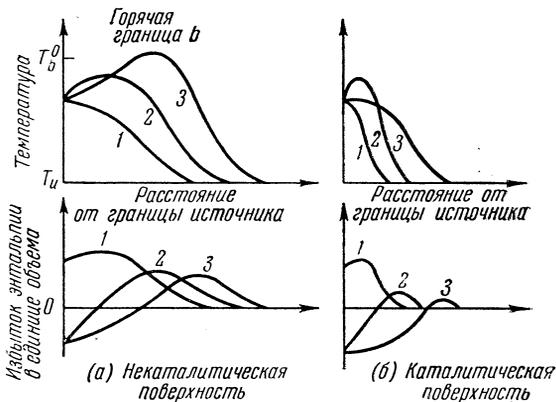


Рис. 44. Последовательные стадии распределения температуры и избытка энтальпии во взрывчатой среде около поверхности большого нагретого тела. Стадия 1 — градиент температуры у границы источника тепла равен нулю. Стадия 2 — нагретый слой устанавливается у границы источника. Стадия 3 — нагретый слой перемещается в среду.

рады воспламенения телами с некаталитической поверхностью. Тепло передается среде, в которой происходит химическая реакция, освобождающая дополнительное количество тепла. В стадии 1 показано распределение температуры в тот момент, когда градиент температуры у границы источника становится равным нулю и тепловой поток в среду прекращается. Возле границы темпе-

ратура остается почти постоянной вследствие большой теплоемкости и теплопроводности тела, но в среде она продолжает увеличиваться благодаря химической реакции, так что устанавливается такой градиент температуры, который приводит к возвращению некоторого количества тепла, первоначально переданного среде, обратно в поджигающее тело. Когда химическая энтальпия веществ, находящихся возле поверхности тела, израсходуется (стадия 2), образуется слой среды с недостатком энтальпии, в то время как дальше от тела сохраняется избыток энтальпии. Этот избыток энтальпии в среде продолжает возвращаться в тело в виде потока тепла вдоль направленного к телу градиента температуры, но так как зона нулевой химической энтальпии, и, следовательно, граница b , движется от поверхности, то градиент температуры становится меньше и количество возвращающегося тепла уменьшается.

Когда граница b доходит до положения максимума кривой температуры (стадия 3), обратный поток тепла делается очень малым, и если при этом остается достаточный избыток энтальпии, то фронт разовьется в стационарный фронт пламени. Это обязательно произойдет, когда температура тела лишь немного ниже адиабатической температуры горения T_0^* . При уменьшении температуры тела кривые температур и избытка энтальпии располагаются все ниже и становятся более плоскими; наконец, если остающийся избыток энтальпии распределится по зоне, ширина которой превышает предельную ширину, то фронт вырождается в температурную волну. В последнем случае температура среды в конце концов упадет до значения, меньшего температуры тела, в результате чего возникнет тепловой поток от тела к среде. Понятно, что этот поток может вызвать постоянное повышение температуры в не реагирующей среде, а среда сможет получить от температурной волны достаточно большую избыточную энтальпию для воспламенения. Этому процессу может воспрепятствовать рассеяние тепла на границах, например на стенках сосуда, содержащего взрывчатую среду.

Некоторые поверхности, например платиновые, являются каталитически активными при соприкосновении с большинством газовых смесей, т. е. на таких поверхностях топливо реагирует с кислородом с выделением тепла. Рассмотрим два больших тела, из которых одно каталитическое, а другое — некаталитическое, но одинаковых в остальных отношениях, соприкасающихся с взрывчатой средой. Пусть температуры этих тел равны предельной температуре воспламенения некаталитического тела. На рис. 44, *a* и *b*, сравниваются различные стадии распределения температуры и избытка энтальпии. Скорость реакции на каталитической поверхности очень велика, и поэтому стадия 1 завершается быстрее и меньший поток тепла течет в среду. В стадии 2 каталитическая реакция приводит к появлению мало протяженного и резкого градиента температуры обратного направления, приводящего к быстрому истощению энтальпии среды. Вследствие этого остающийся избыток энтальпии делается меньше, чем в случае некаталитической поверхности, и вместо того, чтобы способствовать воспламенению, катализатор в действительности затрудняет его. Этот вывод несправедлив, если масса катализатора настолько мала, что его температура сильно увеличивается в результате подвода тепла от среды; таким образом, небольшое количество платиновой черни в потоке водорода и кислорода может получить достаточно тепла от катализа среды для разогрева и воспламенения смеси.

§ 11. Упрощенные уравнения для проведения расчетов при наличии потока тепла через фронт пламени. *Приближенное определение профиля температуры в зоне горения через минимальную энергию воспламенения и скорость распространения пламени.* Упростим уравнения тепловой модели плоского адиабатического фронта пламени, введя среднюю скорость

тепловыделения \bar{q}^0 . С целью систематизации обозначений, которая позднее станет очевидной, заменим величину b , соответствующую горячей границе пламени, величиной x_3^0 . Аналогично уравнению (10.5) получим:

$$\bar{q}^0 (x_3 - x_1)^0 = \rho_u S_u^0 c_p (T_b^0 - T_u), \quad (11.1)$$

где \dot{m}^0 представлено как произведение плотности газа и скорости распространения пламени. Когда элемент массы проходит через зону реакции, где его химическая энтальпия преобразуется в тепло, он использует часть своей химической энтальпии для повышения температуры от значения T_1^0 до значения T_b^0 , а остальное количество энтальпии возвращает горючей смеси в процессе теплопроводности. Из условия стационарности и закона сохранения энергии следует, что последнее количество равно теплу, полученному элементом до его поступления в зону реакции через плоскость x_1^0 . Если теперь предположить, что тепловыделение происходит с постоянной скоростью \bar{q}^0 во всех слоях dx зоны реакции, то по аналогии с действительным фронтом нужно предположить, что элемент массы может удерживать тепло, выделяющееся в нем в результате химической реакции, до тех пор, пока температура в элементе не достигнет температуры T_b^0 ; остальное количество тепла передается горючей смеси. Разделим поэтому зону на две части: в первой части, простирающейся от плоскости x_1^0 до плоскости x_2^0 , тепловыделение адиабатично, а его скорость равна

$$\bar{q}^0 (x_2 - x_1)^0 = \rho_u S_u^0 c_p (T_b^0 - T_1^0). \quad (11.2)$$

Во второй части, простирающейся от x_2^0 до x_3^0 , тепловыделение изотермично. а его скорость равна

$$\bar{q}^0 (x_3 - x_2)^0 = \rho_u S_u^0 c_p (T_1^0 - T_u), \quad (11.3)$$

в чем можно убедиться, сопоставляя уравнения (11.1) и (11.2), а также непосредственно, имея в виду, что правая часть (11.3) представляет тепло, полученное потоком массы перед плоскостью x_1^0 ; таким образом, закон сохранения энергии выполнен. Эта величина связана с градиентом температуры около плоскости x_1^0 согласно уравнению (10.4), которое запишем в виде

$$\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_1^0 = \rho_u S_u^0 c_p (T_1^0 - T_u). \quad (11.4)$$

Предполагая, что величины ρ_u , c_p , λ , T_b^0 , T_u и S_u^0 и ширина зоны реакции $(x_3 - x_1)^0$ известны или могут быть измерены, остальные величины мы должны вычислять из уравнений, так как они встречаются лишь в модели фронта, а не в действительном фронте, и поэтому не могут определяться независимо. Такими величинами являются \bar{q}^0 , T_1^0 , $(dT/dx)_1^0$, а также одна из величин: $(x_3 - x_2)^0$ или $(x_2 - x_1)^0$. Для их определения выведены только три независимых уравнения, так как уравнение (11.3) получается путем вычитания соответственно левых и правых частей уравнений (11.1) и (11.2): следовательно, для определения четырех неизвестных величин требуется четвертое уравнение.

Так как в любом слое dx между плоскостями x_1^0 и x_2^0 не должно быть потери или подвода тепла путем теплопроводности, то между этими плоскостями выражение $\lambda(d^2T/dx^2)$ должно обращаться в нуль. Отсюда следует, что между x_1^0 и x_2^0 величина dT/dx равна $(T_b^0 - T_1^0)/(x_2 - x_1)^0$. Для того чтобы кривая температуры была непрерывна на границе между зонами подогрева и реакции, наклон касательной к этой кривой не должен иметь разрыва на плоскости x_1^0 . Это позволяет написать четвертое уравнение

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_1 = \frac{T_b^0 - T_1^0}{(x_2 - x_1)^0}. \quad (11.5)$$

Теперь рассматриваемая модель полностью описывается при помощи известных или измеряемых величин. Распределение температуры в зоне предварительного подогрева следует из уравнения (10.3), если в нем положить $q=0$. Интегрируя сначала в пределах от x_1^0 до $x < x_1^0$, получаем:

$$\frac{dT}{dx} = \left(\frac{dT}{dx} \right)_1 e^{-\varrho_u S_u^0 c_p (x_1^0 - x)/\lambda}, \quad x \leq x_1^0. \quad (11.6)$$

Второе интегрирование дает:

$$T - T_u = (T_1 - T_u) e^{-\varrho_u S_u^0 c_p (x_1^0 - x)/\lambda}. \quad (11.7)$$

Следовательно, температура растет экспоненциально от значения T_u до значения T_1^0 .

Соотношение между распределением температуры в модели фронта пламени и в действительном фронте наглядно представлено на рис. 45.

Можно ожидать, что первая кривая довольно близка к действительной кривой, и ее можно использовать для получения распределений неизвестных величин. Соответствующие кривые избытка энтальпии показаны на графике, помещенном под кривыми распределения температуры. В зоне предварительного подогрева, где распределение температуры в модели фронта и в действительном фронте почти одинаковы, эти кривые совпадают. В зоне реакции модели фронта элемент массы сохраняет избыток энтальпии, который он имел в момент прохождения плоскости x_1^0 , до тех пор, пока не достигнет плоскости x_2^0 , так как не происходит ни потери, ни прироста тепла путем теплопроводности. Вследствие этого избыток энтальпии на единицу объема dh^0/dx пропорционален плотности. В свою очередь плотность обратно пропорциональна температуре, и поэтому между x_1^0 и x_2^0 кривая должна иметь отрицательный наклон, как это показано на рис. 45. В любом слое между плоскостями x_2^0 и x_3^0 избыток энтальпии равен остаточной химической энтальпии, так как дальше плоскости x_2^0 температура в модели фронта уже не увеличивается. Энтальпия уменьшается с постоянной скоростью, равной \bar{q}^0 , а массовый поток имеет постоянное значение $\dot{m}/\varrho = S_b^0$; поэтому величина dh^0/dx , как показано, линейно уменьшается до нуля. Если необходимо вычислить полный избыток энтальпии для плоского адиабатического фронта пламени, то применение предыдущих уравнений «осредненной» зоны горения не требуется, так как для этого можно легко проинтегрировать уравнение (10.4), введя среднюю плотность $\bar{\varrho}$. Такое интегрирование уже было выполнено в уравнении (10.17). Для вычислений с точностью до порядка величины вместо $\bar{\varrho}$ можно подставить ϱ_u , и тогда, учитывая соотношение $\dot{m}^0/\varrho_u = S_u^0$, получим:

$$h^0 \cong \frac{\lambda_u}{S_u^0} (T_b^0 - T_u). \quad (11.8)$$

Это уравнение будет использовано позднее при анализе экспериментальных значений энергии воспламенения.

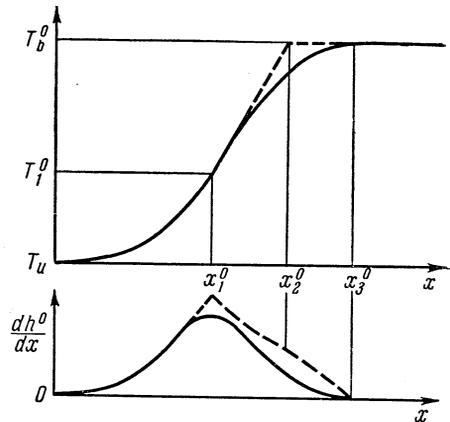


Рис. 45. Распределение температуры и избытка энтальпии в адиабатической стационарной зоне горения. Пунктирные кривые соответствуют приближенной модели зоны.

Может быть высказано сомнение в том, что ширина зоны реакции $x_3 - x_1$ действительно является измеряемой величиной, так как в реальной зоне горения положение границ x_3 и x_1 не определяется при помощи легко устанавливаемых критериев. Следовательно, для получения величин \bar{q} , T_1^0 , $(dT/dx)_1^0$ и $(x_2 - x_1)_1^0$, входящих в модель фронта, желательнее ввести в рассмотрение некоторую другую экспериментальную величину. В качестве такой величины выберем величину минимальной энергии воспламенения H точечного источника. Система уравнений, при помощи которой эта величина связана с другими величинами, либо измеряемыми, либо принадлежащими модели фронта пламени, довольно сложна. Эта система приводится в ряде работ, например в [37]. Здесь мы ограничимся лишь изложением принципов, на которых основана такая связь.

Как видно из уравнения (10.26), величины H и $h_{кр}$ определяют радиус r_1 и поверхности T_1 сферического пламени минимального размера; величина $h_{кр}$

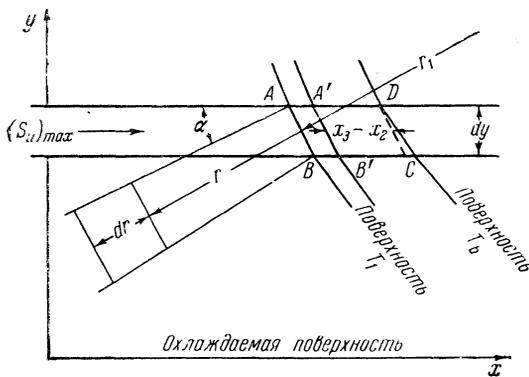


Рис. 46. Элемент фронта пламени возле охлаждаемой поверхности.

может быть отождествлена с величиной h^0 и потому оказывается известной согласно уравнению (11.8). Кроме того, предположим, что профиль температуры по ширине зоны реакции не сильно отличается от профиля температуры в плоском фронте, и поэтому величину $x_2 - x_1$ будем считать равной $r_1 - r_2$, а температуру внутри сферы радиуса r_2 — равной T_b . Более того, температуры T_b и T_1 считаются соответственно равными T_b^0 и T_1^0 , что справедливо для плоского фронта. Требуется получить граничное условие, связывающее

скорость тепловыделения в шаровом объеме, имеющем радиус r_2 , с потоком тепла через поверхность T_1 . Это условие дает связь между величинами r_1 и r_2 , но так как величина r_1 уже известна из предыдущих соображений, то известна и величина $r_1 - r_2$. Так как величина $r_1 - r_2$ принята равной $x_2 - x_1$, то становится возможным вычислить температуру T_1^0 и остальные параметры модели по уравнениям (11.1) — (11.5).

Вычисление гасящего расстояния и пределов при проскоке пламени. На рис. 38 схематически изображены контуры фронта пламени, распространяющегося в канале между двумя пластинами или в трубе с поперечными размерами, сравнимыми с гасящим расстоянием. Фронт находится в стационарном состоянии, а поток массы считается всюду параллельным стенкам. Задача осложняется тем, что тепловой поток вследствие теплопроводности нельзя считать одномерным. Рассмотрим сначала область перед зоной реакции. Из общего уравнения сохранения энергии (1.9) в стационарных условиях следует:

$$\nabla \mathbf{m} c_p (T - T_u) - \lambda \nabla^2 T = \quad (11.9)$$

где ∇ — векторный дифференциальный оператор, а \mathbf{m} — вектор потока массы. В случае канала, образованного двумя полубесконечными параллельными пластинами, зона реакции и изотермические поверхности перед зоной искривлены подобно полуцилиндрическим поверхностям. Часть этого фронта показана на рис. 46. Элемент AB фронта зоны реакции является цилиндрической поверхностью с радиусом кривизны r_1 , а нормаль к элементу образует угол α с направлением потока массы. Элемент ограничен углом $d\alpha$, а так как

тангенс малого угла равен самому углу, то $da = AB/r_1$. Для простоты примем, что изотермы параллельны зоне реакции, так как рассматриваются центральная и крайние части фронта, поэтому в пределах угла da изотермические поверхности соосны с элементом AB . Ввиду этого уравнение (11.9) можно выразить в цилиндрических координатах, приписывая угол α и радиус r любому элементу изотермической поверхности. Вектор \dot{m} по величине равен $-q_u (S_u)_{\max} \cos \alpha$, а вектор $\nabla^2 T$ равен $(1/r) [d(rdT/dr)/dr]$. Вводя обозначение $a_m = q_u (S_u)_{\max} c_p / \lambda$, получаем уравнение

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + a_m \frac{d[(T - T_u) \cos \alpha]}{dr} = 0, \quad (11.10)$$

или

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = -a_m \left[\left(\frac{dT}{dr} \right) \cos \alpha - (T - T_u) \sin \alpha \frac{d\alpha}{dr} \right]. \quad (11.11)$$

У кромки фронта пламени изотермические поверхности становятся параллельными стенке, так что $\alpha = 90^\circ$, $\cos \alpha = 0$, $r = \infty$ и da/dr исчезает. Уравнение (11.11) принимает вид $d^2 T/dr^2 = 0$ и в координатах x и y (где координата x параллельна, а координата y нормальна к стенке) дает:

$$\frac{d^2 T}{dy^2} = 0 \quad \text{при } \alpha = 90^\circ, \quad (11.12)$$

так как при $\alpha = 90^\circ$ координата y совпадает с радиусом r .

В центре фронта $\alpha = 0$ и $\sin \alpha = 0$, $\cos \alpha = 1$. Интегрирование остающихся членов уравнения (11.11) в пределах от r_1 до ∞ дает:

$$\lambda (T_1 - T_u) = u_1 r_1 e^{a_m r_1} [-Ei(-a_m r_1)]; \quad \alpha = 0. \quad (11.13)$$

Интегральная показательная функция может быть выражена в виде ряда

$$-Ei(-z) = e^{-z} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{z^2} + \frac{2!}{z^3} - \dots \right),$$

так что

$$\lambda (T_1 - T_u) = \frac{u_1}{a_m} \left(1 - \frac{1}{z} + \frac{2!}{z^2} - \dots \right), \quad z = a_m r_1. \quad (11.14)$$

Как показано в ряде расчетов [37, стр. 418], величина $a_m r_1$ обычно порядка 10, поэтому сумма внутри скобок в уравнении (11.14) отличается от единицы только на 10%. Ввиду этого с достаточной точностью можно положить $\lambda (T_1 - T_u) = u_1 / a_m$, или

$$u_1 = q_u (S_u)_{\max} c_p (T_1 - T_u), \quad \alpha = 0, \quad (11.15)$$

где u_1/λ — абсолютное значение градиента температуры $(dT/dr)_1$. Это соотношение получается непосредственно из уравнения (11.11), если пренебречь членом $(1/r) \cdot (dT/dr)$.

За элементом AB происходит горение. В соответствии с предыдущим рассмотрением фронта пламени профиль температуры является линейным с наклоном, равным u_1/λ , до тех пор, пока температура не достигнет значения T_b на плоскости $A'B'$. Между плоскостями AB и $A'B'$ тепловыделение адиабатично, а между плоскостями $A'B'$ и CD оно является изотермическим. Расстояние $A'D$ равно $x_3 - x_2$. Объем $ABCD$ ограничивается трубкой тока с единичной площадью поперечного сечения. За плоскостью CD температура по предположению остается постоянной вдоль трубки тока; таким образом, охлаждение газа считается относительно медленным процессом, и поэтому изменением температуры вдоль координаты x можно пренебречь. Так как удельная теплоемкость принята постоянной, то энтальпия $c_p (T_b - T_u)$ газа, протекающего через плоскость $A'B'$ в объем $A'B'CD$, равна теплу, протекающему через плоскость DC из этого объема, а чистое приращение энтальпии в объеме $A'B'CD$ в единицу времени равно

скорости тепловыделения, величина которого, отнесенная к единице площади поперечного сечения трубки тока, равна $q(x_3 - x_2)$. Так как температура остается постоянной, то эта величина должна быть равна сумме кондуктивных тепловых потоков через плоскости $A'B'$, $A'D$, $B'C$ и CD . Тепловой поток через плоскости $A'D$ и $B'C$ в сумме составляет $d[(x_3 - x_2)\lambda dT_b/dy]/dy$. Поток тепла через плоскость CD равен $\lambda(dT_b/dy)[\text{tg } \alpha - d(x_3 - x_2)/dy]$, а через плоскости $A'B'$ и AB он равен $u_1/\cos \alpha$. Приравняв величину $q(x_3 - x_2)$ сумме этих трех потоков, после дифференцирования и преобразований имеем:

$$(x_3 - x_2) \left[q + \lambda \left(\frac{d^2 T_b}{dy^2} \right) \right] = \frac{u_1}{\cos \alpha} - \lambda \frac{dT_b}{dy} \text{tg } \alpha, \quad (11.16)$$

так как члены, содержащие величину $d(x_3 - x_2)/dy$, уничтожаются.

Поток тепла $u_1/\cos \alpha$ частично используется для повышения температуры газа от значения T_u до значения T_1 , а частично поглощается охлаждающими поверхностями перед фронтом пламени. Этот тепловой поток берет начало как в полностью сгоревших газах, так и в зоне реакции. Первая его часть равна $\lambda(dT_b/dr)/\cos \alpha$, если опять пренебречь членами, учитывающими расходимость потока, как это было сделано при выводе уравнения (11.15); вторая часть составляет $q_u S_u c_p (T_1 - T_u)$. Так как

$$\frac{dT_b}{dr} = \frac{dT_b}{dy} \sin \alpha, \quad (11.17)$$

то можно получить соотношение

$$\frac{u_1}{\cos \alpha} = \lambda \frac{dT_b}{dy} \text{tg } \alpha + q_u S_u c_p (T_1 - T_u). \quad (11.18)$$

Окончательно уравнение (11.16) принимает вид

$$(x_3 - x_2) \left[q + \lambda \left(\frac{d^2 T_b}{dy^2} \right) \right] = q_u S_u c_p (T_1 - T_u). \quad (11.19)$$

Уравнение (11.19) равносильно уравнению для зоны реакции, фронт которой всюду перпендикулярен к потоку газа. Модель такого фронта

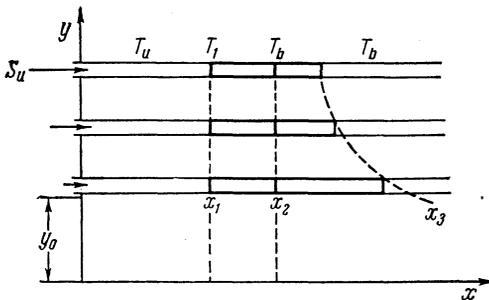


Рис. 47. Трубки тока, проходящие через элементы идеализированного фронта пламени; y — расстояние от охлаждаемой поверхности.

нормальной к оси x , т. е. эквидистантной с плоскостью x_1 . За плоскостью x_2 температура изменяется только в направлении y , а тепло поглощается стенками. Так как между плоскостями x_1 и x_2 температура повышается адiabатически до значения T_b за счет выделения тепла в газе, то

$$(x_2 - x_1) q = q_u S_u c_p (T_b - T_1). \quad (11.20)$$

Поток тепла через плоскость x_2 равен потоку тепла через плоскость x_1 и составляет $u_1 = q_u S_u c_p (T_1 - T_u)$, или

$$\lambda \frac{T_b - T_1}{x_2 - x_1} = q_u S_u c_p (T_1 - T_u), \quad (11.24)$$

а так как при отсутствии тепловых потерь в стенку температура T_b поднялась бы до значения T_b^0 , то

$$(x_3 - x_1) q = \rho_u S_u c_p (T_b^0 - T_u). \quad (11.22)$$

Согласно первоначальной модели фронта пламени (рис. 39 и 46) у кромки фронта имеют место соотношения $\alpha = 90^\circ$, $T_b = T_0$ и $T_1 = T_0$; следовательно, $dT_b/dy = u_1/\lambda$, а $(x_3 - x_2) [q + \lambda(d^2T_b/dy^2)]$ обращается в нуль, так как правая часть уравнения (11.16), равная $u_1(1/\cos\alpha - \operatorname{tg}\alpha)$, по формулам тригонометрии обращается в $u_1[\cos\alpha/(1 + \sin\alpha)]$ и поэтому при $\alpha = 90^\circ$ исчезает. Из уравнений (11.19) и (11.22) следует, что S_u и q также становятся равными нулю и, следовательно, у кромки фронта

$$\frac{d^2T_b}{dy^2} = 0. \quad (11.23)$$

Уравнение (11.19) и два уравнения (11.12) и (11.23), полученные для случая двух поверхностей, отделенных расстоянием, сравнимым с гасящим расстоянием, могут быть также использованы и в случае далеко отстоящих поверхностей, что эквивалентно случаю одиночной поверхности, ограничивающей взрывчатую среду квазибесконечной глубины. В этом случае $(S_u)_{\max}$ обращается в S_u^0 , $(T_b)_{\max} \rightarrow T_b^0$, а $(T_1)_{\min} \rightarrow T_1^0$. Если фронт пламени распространяется не в плоскопараллельном канале, а в цилиндрической трубе, то к членам в скобках в левой части уравнения (11.19) необходимо добавить только член $\lambda(dT_b/dy)/y$, учитывающий расходимость теплового потока, а также соответствующим образом изменить уравнения (11.12) и (11.23).

Разрешая уравнения (11.20) и (11.21) относительно q , получаем:

$$\frac{q}{\lambda} = a^2 (T_1 - T_u), \quad (11.24)$$

где $a = \rho_u S_u c_p / \lambda$. Уравнение (11.24) вместе с уравнениями (11.20) и (11.22) дает:

$$x_3 - x_2 = \frac{T_b^0 - T_b + T_1 - T_u}{a(T_1 - T_u)}. \quad (11.25)$$

Подставляя величины q/λ и $(x_3 - x_2)$ в уравнение (11.19), после преобразований получаем:

$$-\frac{d^2T_b}{dy^2} = \frac{a^2 (T_1 - T_u) (T_b^0 - T_b)}{T_b^0 - T_b + T_1 - T_u}. \quad (11.26)$$

Здесь T_b^0 и T_u — постоянные величины, а чтобы это уравнение можно было проинтегрировать, величины T_1 и a должны быть выражены в зависимости от температуры T_b . Наибольшая возможная величина T_b равна T_b^0 и соответствует бесконечному расстоянию, отсчитываемому вдоль фронта от стенки; наименьшая величина T_b , равная T_0 , соответствует кромке фронта. Подобные же величины для T_1 равны T_1^0 и T_0 ; можно предположить, что промежуточные величины этих температур довольно хорошо представляются линейной функцией, а именно:

$$T_1 - T_1^0 = T_b^0 - T_b, \quad (11.27)$$

так что для узких каналов справедливо соотношение

$$(T_1)_{\min} - T_1^0 = T_b^0 - (T_b)_{\max}.$$

Связь между величинами a и T_b определяется уравнением (11.21), которое можно переписать в форме

$$a(x_2 - x_1) = \frac{T_b - T_1}{T_1 - T_u}. \quad (11.28)$$

Так как расстояние $x_2 - x_1$ постоянно по всему фронту, то

$$\frac{a}{a^0} = \frac{(T_b - T_1)(T_1^0 - T_u)}{(T_b^0 - T_1^0)(T_1 - T_u)}. \quad (11.29)$$

Теперь уравнение (11.26) можно проинтегрировать. Введем безразмерную переменную

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_b^0 - T_0}, \quad (11.30)$$

где T принимает любое значение между T_b^0 и T_u . Температура $T = (T_b)_{\max} \leq T_b^0$ соответствует значению $\theta_{\max} \leq 1$; равенство $T = T_u$ соответствует $\theta = 0$, а $T = T_0$ соответствует $\theta = (T_0 - T_u)/(T_b^0 - T_u)$. Вместо расстояния y введем безразмерную переменную

$$v = a^0 y. \quad (11.31)$$

Ширина «мертвого» пространства, т. е. расстояние от кромки фронта до стенки, равна y_0 . В безразмерных переменных v и θ кромка фронта определяется условиями $v = v_0$ и $\theta = 0$. Полагая

$$\tau = \frac{T_1^0 - T_u}{T_b^0 - T_1^0} \quad (11.32)$$

и учитывая, что, согласно уравнению (11.27), $T_0 = (T_b^0 + T_1^0)/2$, напомним это уравнение в форме

$$\frac{T_1 - T_u}{T_b^0 - T_0} = 1 - \theta + 2\tau. \quad (11.33)$$

Далее, из соотношения $(T_b^0 - T_b)/(T_b^0 - T_0) = 1 - \theta$ и уравнений (11.27) и (11.29) следует:

$$\frac{a}{a^0} = \frac{2\theta\tau}{1 - \theta + 2\tau}. \quad (11.34)$$

Так как $(d^2T_b/dy^2)/[a^{02}(T_b^0 - T_0^2)] = d^2\theta/dv^2$, то уравнение (11.26) можно переписать в виде

$$-\frac{d^2\theta}{dv^2} = \frac{2\theta^2(1-\theta)\tau^2}{(1-\theta+2\tau)(1-\theta+\tau)}. \quad (11.35)$$

Если вместо предположения (11.27) относительно изменения T_1 вдоль фронта принять

$$T_1 = \text{const} = T_1^0, \quad (11.27a)$$

то уравнение (11.34) примет вид

$$\frac{a}{a^0} = \theta, \quad (11.34a)$$

а уравнение (11.35) — вид

$$-\frac{d^2\theta}{dv^2} = \frac{\theta^2(1-\theta)\tau}{1-\theta+\tau}. \quad (11.35a)$$

Попыток интегрирования уравнений (11.35) и (11.35a) в аналитической форме не делалось, но эти уравнения легко могут быть проинтегрированы численно для любой данной величины τ и в предположении, что верхний предел $\theta \leq 1$. Требующееся дополнительно граничное условие имеет вид

$$\left(\frac{d\theta}{dv}\right)_{\theta_{\max}} = 0 \quad (11.36)$$

и применимо для случаев, когда одиночная поверхность ограничивает взрывчатую среду квазибесконечной глубины и когда взрывчатая среда содержится между двумя сравнительно близкими параллельными поверх-

ностями. В первом случае градиент температуры $dT_b/dy \sim d\theta/dv$ асимптотически стремится к нулю с увеличением расстояния от поверхности, т. е. при стремлении T_b к T_b^0 , когда $\theta_{\max} = 1$. Во втором случае градиент температуры проходит через нуль при значении $(T_b)_{\max}$ на середине расстояния между плоскостями, а температура всегда меньше T_b^0 , т. е. $\theta_{\max} < 1$. Интегрирование дает зависимость θ от $v = v_0$, а для окончательного решения необходимо еще определить постоянную интегрирования v_0 .

Уравнение (11.12), определяющее мертвое пространство, после интегрирования дает:

$$-\frac{dT}{dy} = -\left(\frac{dT}{dy}\right)_{v_0}. \quad (11.37)$$

Вводя переменные θ и v и интегрируя между пределами $\theta = 0$ и $\theta = \theta_u$, можно получить:

$$v_0 = \theta_u \left(\frac{dv}{d\theta}\right)_0, \quad (11.38)$$

где $\theta_u = 1 + 2\tau$.

Для случая цилиндрической трубы уравнения (11.35) и (11.35а) видоизменяются в результате добавления ко второй производной члена $(1/v) d\theta/dv$. Переменная v изменяется до значения $v = a^0 r$, где r — расстояние от оси трубы. Для $\theta = 0$ $v = v_0$; а для $\theta = \theta_u$ $v = v_R = a^0 R$, где R — радиус трубы. Уравнение для мертвого пространства при этом принимает вид

$$v \frac{d\theta}{dv} = v_0 \left(\frac{d\theta}{dv}\right)_0, \quad (11.39)$$

и его интегрирование в пределах от v_0 до v_R дает

$$v_R = v_0 e^{(\theta_u/v_0)/(d\theta/dv)_0}. \quad (11.40)$$

Предыдущая теория, описывающая изменение скорости распространения пламени и температуры с расстоянием от охлаждающей поверхности, применима для определения трех измеряемых величин: 1) критического градиента скорости у границы при проскоке g_F ; 2) гасящего расстояния между плоскопараллельными пластинами $d_{||}$ и 3) гасящего диаметра труб d_0 .

Заменим критический градиент скорости у границы g_F эквивалентной величиной, называемой глубиной проникновения d_p , которая определяется соотношением

$$d_p = \frac{S_u^0}{g_F}. \quad (11.41)$$

Обращаясь к рис. 30 (слева), видим, что для определения глубины проникновения d_p необходимо построить кривую зависимости S_u от расстояния y от границы и касательную к этой кривой, проведенную из начала координат. Величина d_p является расстоянием от стенки, при котором касательная проходит через точку максимума скорости распространения пламени. Это изображено в безразмерных координатах в нижней части рис. 48 для

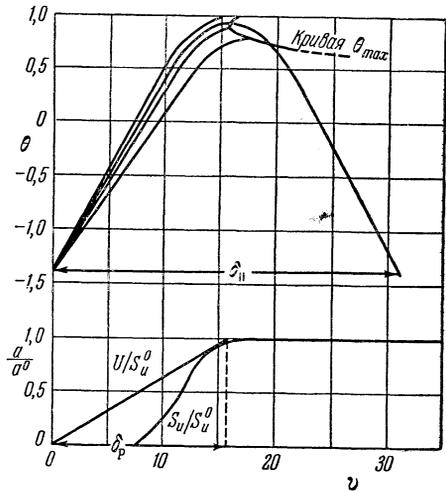


Рис. 48. Определение скорости газа при проскоке пламени по кривой зависимости a/a^0 от v , а также гасящего расстояния между параллельными пластинами по кривым зависимости Q от $v \cdot \tau = 0,2$.

значения $\tau=0,2$, построенной по уравнению (11.35). В теоретических расчетах зависимость θ от ν определялась при граничном условии $\theta_{\max}=1$, а зависимость $S_u/S_u^0 (=a/a^0)$ от ν найдена из уравнения (11.34). Касательная к этой кривой определяет отношение U/S_u^0 , где U — скорость газа. В безразмерных единицах глубина проникновения равна

$$\delta_p = a^0 d_p. \quad (11.42)$$

Для вычисления гасящих расстояний и гасящих диаметров определена серия кривых зависимости θ от ν при $\theta_{\max} < 1$. Эти кривые имеют вид параболических дуг. Было обнаружено, что с ростом разности $1 - \theta_{\max}$ дуги сперва сжимаются, а затем снова расширяются. Это показано на верхней части рис. 48, полученной также из уравнения (11.35) для значения $\tau=0,2$. Некоторые из этих дуг изображены на рис. 48. Очевидно, что дуга с наименьшей шириной соответствует гасящему расстоянию, а дуги, лежащие ниже нее, не имеют физического смысла. Величина абсциссы, соответствующая концу дуги наименьшей ширины, равна

$$\delta_{||} = a^0 d_{||} \quad (11.43)$$

или

$$\delta_0 = a^0 d_0 \quad (11.44)$$

в зависимости от того, проводится ли вычисление для случаев плоскопараллельных пластин или цилиндрических труб. Кривая, проведенная через максимумы дуг, показывает, что наименьшая ширина дуги соответствует величине θ_{\max} , несколько меньшей единицы.

Так как уравнения (11.35) и (11.35а) могут быть проинтегрированы для любых значений величины τ , то можно построить кривые зависимостей δ_p , $\delta_{||}$ и δ_0 от τ . Такие кривые, следующие из уравнения (11.35), показаны на рис. 49. В параметр τ входит адиабатическая температура пламени T_b^0 , которая легко вычисляется для любого взрывчатого газа, и температура T_1^0 , которая может быть вычислена по экспериментальным значениям минимальной энергии воспламенения с помощью указанного выше метода. Если величина τ для действительного газа известна, то величины δ_p , $\delta_{||}$ и δ_0 можно получить по построенным кривым. Действительное гасящее расстояние и пределы проскока можно выразить из уравнений

(11.42)—(11.44) через параметры d_p , $d_{||}$ и d_0 , измеряемые в сантиметрах, имея в виду, что a^0 составляется из измеряемых величин.

Вычисление пределов срыва. Механизм, удерживающий пламя возле кромки горелки, был иллюстрирован на рис. 31, где показан фронт пламени в трех положениях по отношению к срезу горелки, одно из которых соответствует равновесию, а два других — смещениям из положения равновесия либо в положение, слишком близкое к горелке, либо в положение, слишком далекое от нее. Рис. 31 будет использован в качестве схемы при получении уравнений фронта пламени в равновесном положении.

Поток газа предполагается параллельным оси x . В плоскости среза горелки x принимается равным нулю, а y равно нулю у границы струи. Расхожде-

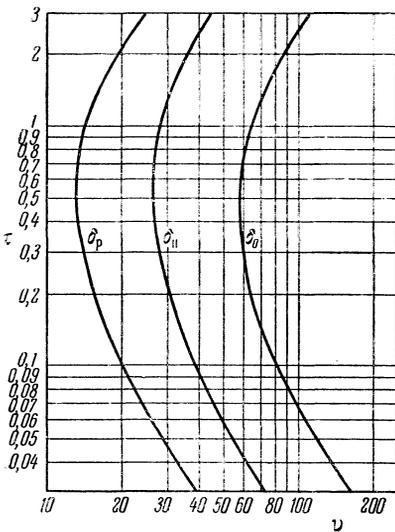


Рис. 49. Кривые зависимостей δ_p , $\delta_{||}$ и δ_0 от τ .

нием потока тепла вследствие кривизны фронта мы опять пренебрегаем, так что поток тепла предполагается направленным только вдоль оси x . В любой точке x, y поток массы \dot{m} равен $\rho_u U_u$, и поэтому перед зоной реакции, где $q=0$, общее уравнение стационарного состояния (10.2) принимает вид

$$\rho_u U_u c_p \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2}, \quad (11.45)$$

что после интегрирования в пределах от T_u до T (соответственно от $x=0$ до x) дает:

$$\rho_u U_u c_p (T - T_u) = \lambda \frac{dT}{dx} - u_0. \quad (11.46)$$

Постоянная интегрирования u_0 является потоком тепла, направленным к срезу горелки, и равна теплопроводности λ , умноженной на градиент температуры при $x=0$. Рассматривая линию тока, на которой скорость газа равна скорости распространения пламени S_u , из уравнения (11.46) получаем:

$$\rho_u S_u c_p (T - T_u) = \lambda \frac{dT}{dx} - u_0. \quad (11.47)$$

Интегрирование в пределах от $x=0$ до $x=x_1$ по области перед зоной реакции дает:

$$x_1 = \frac{1}{a} \ln \left[1 + \frac{a\lambda(T_1 - T_u)}{u_0} \right], \quad (11.48)$$

где $a = \rho_u S_u c_p / \lambda$; x_1 есть расстояние от плоскости среза горелки до фронта зоны реакции вдоль любой линии тока, на которой скорость газа равна скорости распространения пламени. Линия тока, на которой имеет место такое равенство, существует как для неустойчивых положений фронта (положение 3), так и для положения равновесия (положение 2). В последнем случае x_1 принимает наименьшее значение.

Обозначая через t_1 время, за которое элемент газа перемещается из положения $x=0$ в положение x_1 , причем

$$x_1 = S_u t_1, \quad (11.49)$$

и учитывая, что $a/a^0 = S_u/S_u^0$, перепишем уравнение (11.48) в виде

$$a^0 S_u^0 t_1 = \left(\frac{a^0}{a} \right)^2 \ln \left[1 + \frac{a\lambda(T_1 - T_u)}{u_0} \right]. \quad (11.50)$$

Как и ранее, зона реакции разделяется на адиабатическую и изотермическую зоны. Адиабатическая зона определяется соотношением $(dT/dx)_1 = (T_b - T_1)/(x_2 - x_1)$, и поэтому из уравнения (11.47) следует:

$$[\rho_u S_u c_p (T_1 - T_u) = \frac{\lambda(T_b - T_1)}{x_2 - x_1} - u_0. \quad (11.51)$$

Общее количество тепла, выделяемое в единицу времени, равно $(x_3 - x_1)q$. Тепло, получаемое потоком газа в единицу времени, равно $\rho_u S_u c_p (T_b - T_u)$, а скорость потери тепла к поверхности равна u_0 . Поэтому из теплового баланса следует:

$$(x_3 - x_1)q = \rho_u S_u c_p (T_b - T_u) + u_0. \quad (11.52)$$

Если никаких тепловых потерь нет, то величина T_b увеличится до значения T_b^0 и уравнение (11.52) сведется к уравнению (11.22). Вычитая соответственно левые и правые части уравнений (11.52) и (11.22) и деля на λ , получаем:

$$\frac{u_0}{\lambda} = a(T_b^0 - T_b). \quad (11.53)$$

Уравнения (11.27), (11.29) и (11.32), как и ранее, остаются в силе. Вместе с уравнением (11.52) в результате ряда алгебраических операций они дают:

$$\frac{a\lambda(T_1 - T_u)}{u_0} = \frac{1 + 2\tau}{1 - a/a^0}. \quad (11.54)$$

Подставляя это выражение в уравнение (11.50), получаем:

$$a^0 S_u^0 t_1 = \left(\frac{a^0}{a}\right)^2 \ln \left[\frac{2(1 + \tau) - a/a^0}{1 - a/a^0} \right]. \quad (11.55)$$

В равновесном положении t_1 имеет минимальное значение, так как при этом x_1 минимально. Тогда, согласно уравнению (11.55),

$$2 \ln \left[\frac{2(1 + \tau) - a/a^0}{1 - a/a^0} \right] = \frac{a}{a^0} \frac{1 + 2\tau}{2(1 + \tau) - a/a^0} \frac{1}{1 - a/a^0}, \quad (11.56)$$

где величины τ , a^0 и S_u^0 являются функциями лишь состава смеси. Состав смеси определяется разбавлением первоначальной смеси газом из атмосферы, окружающей струю. Если первоначальная смесь состоит из топлива и воздуха, а окружающая атмосфера есть воздух, то состав любой смеси, образовавшейся в результате взаимной диффузии, определяется простой величиной, а именно молярной долей X_f топлива. Любой величине X_f соответствуют определенные значения τ , a^0 и S_u^0 . Значения τ определяют отношение a/a^0 и величину $a^0 S_u^0 t_1$ согласно уравнениям (11.55) и (11.56). Так как $S_u = S_u^0 a/a^0$, то величина S_u также определена. Аналогично определяется величина t_1 по S_u , a^0 и $a^0 S_u^0 t_1$. Таким образом, можно построить кривые зависимостей S_u и t_1 от X_f при условии, что имеются зависимости S_u^0 и τ от X_f .

Составим теперь уравнение, описывающее процесс диффузии. Рассмотрим слой первоначальной смеси с составом X_{f_0} , вытекающей из трубы. Момент времени, в который этот слой входит в свободную струю, примем за начало отсчета времени для процесса диффузии. Общее время диффузии есть t_1 . Чтобы упростить рассмотрение, примем, что слой движется равномерно со скоростью S_u и процесс диффузии происходит только в направлении y . Из уравнения диффузии тогда следует [41, стр. 537]:

$$\frac{2X_f}{X_{f_0}} = 1 \pm \psi \left(\frac{y}{2\sqrt{Dt_1}} \right), \quad (11.57)$$

где функция ψ обозначает интеграл вероятности, а D является коэффициентом диффузии. Так как согласно уравнению (5.1)

$$y = \frac{S_u}{g}, \quad (11.58)$$

то аргумент функции ψ равен $S_u/2/g\sqrt{Dt_1}$. Эта величина может быть определена из уравнения (11.57) для любой величины отношения X_f/X_{f_0} , или, так как X_{f_0} известно, — для любой величины X_f .

Теперь оказывается возможным определить ряд значений величины g . Для этой цели выбирают величину $X_f < X_{f_0}$. По ней согласно уравнениям (11.57) и (11.58) определяется выражение $S_u/2g\sqrt{Dt_1}$. Тогда для известного коэффициента диффузии D находится g , а величины S_u и t_1 получаются из кривых зависимостей S_u и t_1 от X_f . Выбирая все уменьшающиеся значения величины X_f , мы будем получать сначала возрастающие, а затем убывающие значения величины g . Максимальное значение g , очевидно, равно g_B , т. е. критическому значению градиента скорости у границы при срыве.

Этим завершается теоретическое исследование проблем, связанных с внутренней структурой фронта пламени. В следующей главе на основе экспериментальных данных будет доказана справедливость нашего представ-

ления о связи между минимальной энергией воспламенения и избытком энтальпии. В § 14 сделано сравнение вычисленных и экспериментальных значений пределов потухания, проскока и срыва, где используются величины T_1^0 или τ , полученные из экспериментов по воспламенению.

РАЗДЕЛ 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОНЫ ГОРЕНИЯ

§ 12. Воспламенение; опыты и сопоставление с теорией. *Воспламенение с помощью электрической искры.* Наилучшим приближением к мгновенному точечному источнику воспламенения является емкостная искра. При определении предельной энергии воспламенения необходимо принять во внимание эффект гашения на искровых электродах. Такие эксперименты были предприняты Бланком, Гестом, Эльбе и Льюисом [43, 3, стр. 363]. Так как эти работы подробно изложены в [37, стр. 390—418], то здесь достаточно привести лишь наиболее важные их результаты.

На рис. 50 показаны значения минимальных энергий воспламенения в зависимости от расстояния между электродами. Минимальные энергии воспламенения для данного расположения электродов были определены экспериментально методом проб; при этом емкость разрядной схемы изменялась постепенно вплоть до получения порога воспламенения. Величина энергии вычислялась как произведение $\frac{1}{2}CV^2$, где C есть емкость при

достижении порога воспламенения и V — напряжение. Рис. 50 показывает, что если на концах электродов имеются стеклянные диски, то существует определенный зазор между ними, равный гасящему расстоянию; если этот зазор меньше гасящего расстояния, то воспламенение не может быть получено даже при очень сильной искре. Если диски удалить, то газ можно воспламенить и при зазорах, меньших этого расстояния, однако с приближением электродов друг к другу энергия возрастает. Это возрастание минимальной энергии воспламенения происходит только при зазорах, которые меньше гасящего расстояния; когда этот зазор больше гасящего расстояния, то величина минимальной энергии воспламенения будет одинаковой для точечного электрода и электрода с дисками.

Калориметрические измерения теплоты, создаваемой искрой [44], показали, что непосредственно после искрового разряда свыше 95% электрической энергии ($\frac{1}{2}CV^2$) содержится в газе в виде тепла. Это тепло постепенно распределяется в объеме газа и в материале электрода; последний в конце концов поглощает основную долю тепла. Измерения производились таким образом, чтобы иметь возможность определить скорость теплоотвода от электродов. Таким образом можно было сравнить по порядку величины промежутки времени, в течение которого значительная доля энергии искры терялась в электродах, с промежутком времени, за который искра развивается в зону горения. Несмотря на то, что для определения этого последнего

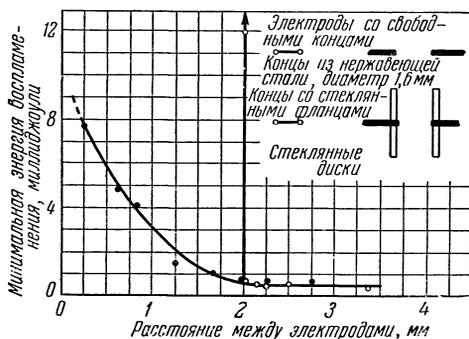


Рис. 50. Минимальные энергии воспламенения для электродов со свободными концами и электродов со стеклянными фланцами в зависимости от расстояния между электродами. Стехиометрическая смесь натурального газа (около 83% $\text{CH}_4 + 17\% \text{C}_2\text{H}_6$) и воздуха при давлении 1 атм.

промежутка времени не существует экспериментального критерия, верхняя граница устанавливается по отношению ширины зоны горения к нормальной скорости распространения пламени, как было указано в § 10 данной главы. Сравнение показывает, что искра развивается в зону горения намного раньше, чем электроды поглотят значительную долю энергии искры. Таким образом, зазор между электродами должен быть не больше, а несколько меньше гасящего расстояния. Произойдет воспламенение или нет, т. е. будет ли зона

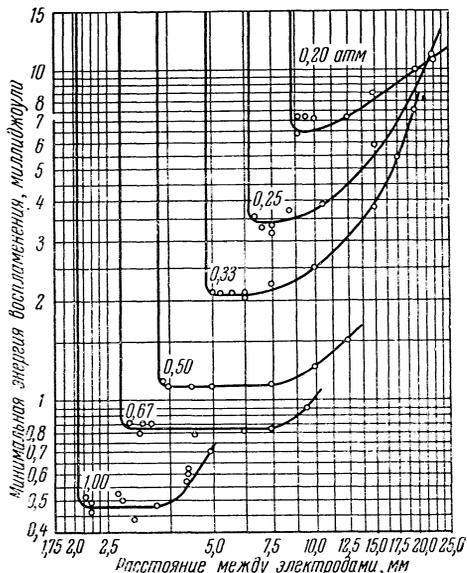


Рис. 51. Минимальные энергии воспламенения для электродов, имеющих концы со стеклянными фланцами, в зависимости от расстояния между электродами и от давления. Стехиометрическая смесь метана и воздуха.

минимальная энергия воспламенения в значительном диапазоне зазоров и давлений не зависит от величины зазора. Если бы энергия искры распределялась равномерно по длине канала искры, то отсутствие этой зависимости трудно было бы объяснить; с другой стороны, поскольку в этом случае порог воспламенения соответствует критической энергии, приходящейся на единицу длины искры, то можно ожидать, что полная критическая энергия увеличивается пропорционально длине искрового зазора. Поэтому можно предположить, что существует некоторый процесс, способствующий концентрации энергии в более компактном объеме между электродами. Бланк, Гест, Эльбе и Льюис предполагали, что это вызвано неравномерным рассеянием электрической энергии вдоль искрового промежутка. При этом они исходили из существующих теорий искрообразования [45], согласно которым перед прохождением искры возникает значительный пространственный заряд, обусловленный образованием в промежутке положительных ионов; это приводит к тому, что между электродами распределение потенциала становится нелинейным и, по крайней мере в начальной фазе прохождения искры, распределение энергии неоднородно. Кроме того, можно предположить также, что это явление вызывается процессами, происходящими после электрического разряда. В частности, можно предположить, что в искровом канале вследствие движения ионов в электрическом поле и обмена количеством движения между ионами и другими молекулами образуется значительный

горения распространяться дальше, зависит от формы электродов и расстояния между ними. Если последние представляют собой плоские поверхности, то распространение возможно лишь в том случае, когда зазор между электродами превышает гасящее расстояние. Если этот зазор больше гасящего расстояния, то вследствие быстрого развития зоны горения из искры потери тепла в электроды не могут существенно повлиять на величину порога воспламенения; этот факт подтверждается данными, приведенными на рис. 50. При точечных электродах с зазором, меньшим гасящего расстояния, начальные тепловые потери сферически растущего пламени можно компенсировать путем увеличения энергии искры.

Серия кривых на рис. 51 иллюстрирует зависимость величины минимальной энергии искры от давления и расстояния между электродами. Можно заметить, что при зазорах между электродами, меньших гасящего расстояния, мини-

поток массы. Этот поток, который должен существовать и после завершения разряда, может, благодаря его особой форме, сжать электрически заряженный газ в канале до более компактного объема. Экспериментально существование такого процесса можно, по-видимому, доказать с помощью скоростной киносъемки. На фотографии 3 в конце книги показаны три кадра, на которых зарегистрированы определенные моменты после прохождения искры

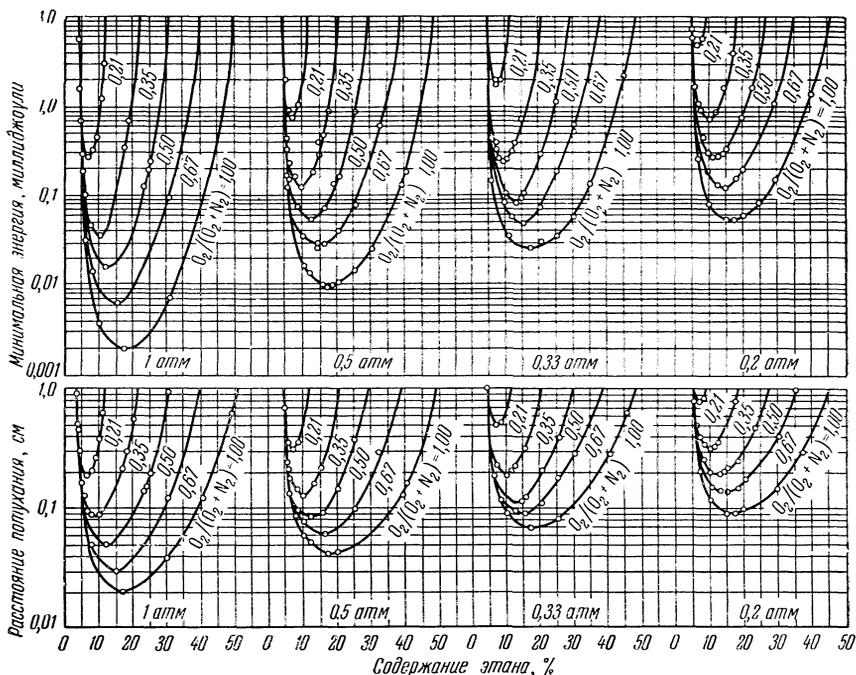


Рис. 52. Минимальные энергии воспламенения в миллиджоулях для смесей этана, кислорода и азота при давлениях 1 атм и ниже, а также гасящие расстояния между электродами с фланцами для тех же смесей. Кривые соответствуют постоянным отношениям кислорода к азоту.

с энергией, близкой к порогу воспламенения, через струи взрывчатой метановоздушной смеси; сопло струи располагалось ниже электродов вне кадра. На первом кадре фотографии 3 пламя близко к потуханию, происходящему на следующем кадре. На этой серии кадров показано развитие канала искры между электродами и последующее сокращение канала в более компактный объем. Перечисленные фотоснимки наводят на мысль о том, что это вызывается потоком массы, направленным, как это ни странно, в сторону отрицательного электрода и смещающим электрически заряженный газ к середине промежутка, но несколько ближе к положительному электроду. В настоящее время это явление, по-видимому, нельзя удовлетворительно объяснить при помощи механизма искрового разряда и процессов, происходящих после его прохождения. Появление потока массы в электрических разрядах давно известно под названием «электрического ветра». Это явление применительно к проблеме воспламенения горючих газов искрой систематически, по-видимому, не исследовалось.

В этой связи следует упомянуть об интересном явлении, заключающемся в том, что для очень больших энергий искры гасящее расстояние между плоскими электродами со стеклянными фланцами на концах оказалось не меньше, а больше, чем для малых энергий. Это явление можно объяснить тем, что

потеря тепла вследствие интенсивной турбулентности, возникающей при мощном искровом разряде, превышает величину дополнительной энергии; поэтому для получения воспламенения пластины должны быть разведены на большее расстояние.

Термином «минимальная энергия воспламенения» мы называем здесь наименьшие величины энергии, которые могут быть определены по кривым зависимости энергии воспламенения от расстояния между электродами, как это показано на рис. 51. Такие минимальные энергии воспламенения, по существу, зависят только от состава смеси и давления. Их значения были определены для многочисленных смесей углеводородов или водорода с кислородом и инертным газом при различных давлениях; одновременно были определены гасящие расстояния. На рис. 52 показаны типичные семейства кривых для смесей этана, кислорода и азота.

Можно получить интересное и весьма примечательное соотношение, если построить зависимость логарифма минимальной энергии воспламенения от логарифма гасящего расстояния. Было найдено, что для широкого класса топливо-кислородо-азотных смесей в большом диапазоне давлений экспериментальные точки группируются в узкой полосе около прямой, имеющей наклон, равный 2, и соответствуют приближенному соотношению $H_{кр} = Cd^2$, где $H_{кр}$ есть минимальная энергия воспламенения, которая была определена ранее, d — гасящее расстояние и C — приблизительно постоянная величина. Это уравнение можно сравнить с теоретическим уравнением, которое показывает, что минимальная энергия воспламенения пропорциональна критической величине избыточной энтальпии $h_{кр}$, отнесенной к единице поверхности зоны горения, а также квадрату минимального радиуса пламени. Гасящее расстояние по порядку величины равно $d/2$, так что правая часть уравнения приближенно равна $\pi d^2 h_{кр}$. Из анализа, сделанного в § 10, следует, что величина $h_{кр}$ не может быть значительно меньше h^0 . Пользуясь уравнением (11.8), мы можем поэтому приближенно записать:

$$H_{кр} \cong \pi d^2 h^0 \cong \pi d^2 \frac{\lambda}{S_u^0} (T_b^0 - T_u). \quad (12.1)$$

Это уравнение было проверено при исследовании горения смесей метана с кислородом и азотом, а также водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении [37, стр. 390—418]. Результаты показаны в таблице 10. Дополнительная проверка уравнения (12.1), произведенная недавно Калькотом [46] для большого числа топлив, показала аналогичное согласование эксперимента и теории (см. таблицу 10).

Наблюдаемое иногда удивительно точное согласование экспериментальных и теоретических величин минимальной энергии воспламенения нужно рассматривать как случайное; однако тот факт, что результаты эксперимента и теории согласуются по порядку величин и что характер зависимостей не вызывает сомнений, можно рассматривать как доказательство того, что теория, хотя и весьма приближенна, но в основном правильна.

Сравнение уравнения (12.1) с уравнением $H_{кр} = Cd^2$ показывает, что коэффициент C равен $\pi (\lambda / S_u^0) (T_b^0 - T_u)$. Можно показать, что этот коэффициент действительно является постоянным в том смысле, что он изменяется в пределах, обусловленных разбросом точек на кривой зависимости $\ln H_{кр}$ от $\ln d$.

Обзор литературы по искровому зажиганию показывает, что сделанный ранее вывод о том, что различные электрические параметры искрового разряда в большей степени, чем полная энергия, играют определяющую роль в искровом зажигании, был основан на ошибочной интерпретации результатов экспериментов. В частности, не была выявлена роль гасящего расстояния. Критический обзор опубликованной литературы можно найти в [37, стр. 419—425].

Таблица 10

Сравнение экспериментальных и расчетных минимальных энергий воспламенения при атмосферном давлении и комнатной температуре

Состав смеси, %			S_{cr}^0 , см/сек	T_{cr}^0 , °K	$\lambda \cdot 10^5$ кал/см сек °C	d , см	Минимальная энергия воспламенения, кал $\times 10^6$	
CH ₄	O ₂	N ₂					экспер.	расч.
10	90	—	80	2200	6,3	0,072	19	24
15	85	—	175	2650	6,4	0,050	3,1	6,7
25	75	—	304	3000	6,5	0,028	1,4	1,4
40	60	—	305	3000	6,7	0,051	5,0	4,9
50	50	—	122	2650	6,9	0,165	110	109
52,5	47,5	—	87	2500	6,9	0,38	430	790
10	18,8	71,2	36	2200	6,3	0,28	170	830
16,3	29,3	54,4	110	2620	6,4	0,079	20	26
21,5	39,75	39,75	170	2810	6,5	0,053	9	8,4
26,4	49,1	24,5	240	2940	6,5	0,045	5,3	4,5
H ₂			Воздух					
20		80	(100)*	1910	7,2	0,071	6,2	(18)*
30		70	195	2300	8,0	0,064	4,5	10
40		60	265	2240	9,0	0,076	6,6	12
57		43	190	1850	9,0	0,165	49	63

*) Эта величина ненадежна.

Воспламенение с помощью других источников. Рис. 40 схематически иллюстрирует соотношение между источником энергии, критической температурой источника и критическим периодом нагрева в идеальном случае воспламенения нагретой нитью с нулевой теплоемкостью. При экспериментальном исследовании воспламенения подводимая энергия потребляется не только самим источником энергии, определение которого дано в § 10, но также материалом нити. Представим себе, что тепло, поглощенное материалом нити, значительно больше энергии источника. В этом случае минимальная подводимая энергия, необходимая для воспламенения, соответствует температуре источника на нижней ветви кривой, отвечающей постоянному значению $T_{кр}$; это значит, что температура источника не зависит от критического периода подогрева. Таким образом, кажущаяся минимальная энергия воспламенения на порядок больше своего истинного значения. Такой случай был исследован Джонсом [47, также 37, стр. 429—437], который использовал тонкие нити, покрытые запальным составом. Зная величину подводимой энергии в зависимости от критического периода подогрева при различных длинах и диаметрах нити, а также от ее материала, можно составить уравнение подводимой энергии E :

$$E = (K + La) l + (H + Jl) t. \quad (12.2)$$

В этом уравнении первый член представляет собой подводимую энергию при нулевом критическом подогреве (соответствующем очень большому току, включенному на очень короткое время). Через l и a обозначены длина и площадь поперечного сечения нити. Тепло, поглощенное взрывчатой средой и отнесенное к единице длины нити, равно K , а L представляет собой теплоемкость единицы объема нити при почти постоянной температуре источника. Второй член уравнения (12.2) представляет собой увеличение подводимой энергии, обусловленное продолжительностью критического периода

подогрева. Если критический период подогрева t больше нуля, то некоторое количество тепла теряется в токопроводящих проводниках нити; так как при этих условиях температурная волна проникает во взрывчатую среду более глубоко, чем в условиях мгновенного подогрева, то взрывчатая среда поглощает тепло, количество которого превышает величину Kl . Величина H представляет собой скорость потери тепла в токопроводящих проводниках нити, а J — скорость поглощения тепла средой, отнесенная к единице длины нити. О других подробностях этого исследования читатель может узнать в литературе. В таблице 11 представлены величины температуры $T_{кр}$ и энергии источника K для трех запальных составов. Как видим, критические температуры источника довольно низки.

Таблица 11

Величины температуры $T_{кр}$ и энергии источника
для различных запальных составов

Запальный состав 1)	1	2	3
°С	380	440	740
кал/см	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

1) Состав 1. Четыре части мононитрорезорцината свинца и одна часть бертолетовой соли (по весу).
Состав 2. Ацетирид меди.
Состав 3. Одна часть древесного угля и пять частей бертолетовой соли (по весу).

Совершенно другой тип источника воспламенения использован в опытах Боудена с сотрудниками [48]; этот источник состоял из чувствительного к ударам нитроглицерина, в который был введен маленький газовый пузырек. Опыты показывают, что воспламенение обусловлено энергией, сообщаемой газовому пузырьку при адиабатическом сжатии. С другой стороны, нитроглицерин, лишенный газа, нечувствителен к ударам. Зная критический объем пузырька и степень сжатия, можно вычислить величину минимальной энергии воспламенения, которая оказалась равной около 10^{-8} кал. Она представляет собой абсолютную минимальную энергию воспламенения, определение которой было дано в § 10.

Зная диаметр пузырька, величину преддетонационной нормальной скорости распространения пламени [49], величины адиабатической температуры горения, удельной теплоемкости и теплопроводности нитроглицерина, по формуле (12.1) можно вычислить величину минимальной энергии воспламенения, которая оказалась равной около 10^{-8} кал.

Опыты Стоута и Джонса [3, стр. 329], в которых изучалось воспламенение богатой метано-воздушной смеси с помощью тонкой нити такого же типа, что и в опытах с запальными составами, привели к результатам, очень сильно отличающимся от результатов предыдущих опытов. Длина нитей не превышала размеров минимального объема пламени; поэтому результаты этих опытов показывают, что для очень малых критических периодов подогрева энергия, требуемая для воспламенения, является просто суммой абсолютной минимальной энергии воспламенения и тепла, поглощенного материалом нити [37, стр. 443—444]. Было обнаружено, что при этих условиях критическая температура источника должна быть несколько больше адиабатической температуры пламени. Влияние более сложных условий, встречающихся при

проведении таких опытов, иллюстрируется данными, полученными при исследованиях водородо-воздушных смесей. Для таких смесей минимальный диаметр пламени всегда значительно меньше длины нити, причем можно показать, что воспламенение происходит от электрических дуг малого диаметра, которые образуются в тот момент, когда токопроводящая нить расплавляется и распадается на капельки [37, стр. 445—446]. Очевидно, что в опытах по воспламенению, даже если способы их проведения кажутся идентичными, должно быть уделено большое внимание возможному изменению природы процесса воспламенения, обусловленному изменением некоторых экспериментальных параметров.

Весьма показательны опыты Коварда и Геста [50, 51], в которых изучалось воспламенение с помощью нагретых никелевых и платиновых стержней. Первый из этих металлов не является катализатором, а второй — катализатор. В согласии с теорией, изложенной в § 10, было обнаружено, что для платинового стержня температура воспламенения всегда значительно выше, чем для никелевого стержня. Эти результаты показаны на рис. 53. Обращает на себя внимание острый пик на кривой для платины при стехиометрическом составе смеси. Это указывает на трудности, связанные с воспламенением горючей смеси, не содержащей избыточного кислорода или топлива.

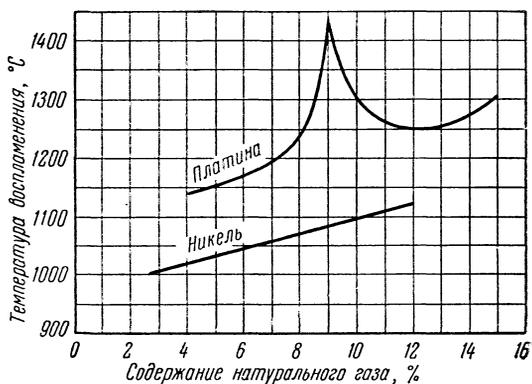


Рис. 53. Воспламенение смеси натурального газа с воздухом с помощью никелевого и платинового нагретых стержней (Ковард и Гест).

§ 13. Исследование распространения фронта пламени. Распространение пламени в трубах большого диаметра. Течение газа через фронт пламени в трубе, описанное в § 8 и изображенное на рис. 37, может быть экспериментально исследовано следующим образом. Труба, закрытая с одного конца и открытая в атмосферу с другого конца, заполняется горючим газом, в котором взвешены частицы пыли подходящего вещества, например окиси магния. Газ воспламеняется у открытого конца; фронт пламени распространяется к закрытому концу и с той же скоростью параллельно трубе перемещается фотокамера, так что изображение фронта пламени остается неподвижным. С помощью плоского и тонкого пучка света, пересекающего трубу, можно получить на фотопленке следы частиц пыли и тем самым определить направление линий тока.

Стробоскопическое устройство через постоянные интервалы времени прервет следы частицы, давая, таким образом, возможность измерить скорость частицы по отношению к фронту пламени. Такие опыты были проведены Грумером [52]. На рис. 54 схематически показан использованный им прибор. Фотоснимки оказались недостаточно контрастными, поэтому они здесь не приводятся. Однако полученные им негативы достаточно ясно показывают расширение и последующее сжатие центральной трубки тока, а также соответствующее сжатие и последующее расширение трубок тока вблизи стенки, как это описано в § 8. Результаты обработки одного из таких фотоснимков представлены на рис. 54.

При увеличении диаметра трубы осевой размер поверхности фронта пламени, напоминающей собой параболоид, возрастает быстрее, чем диаметр

трубы, вследствие чего увеличивается отношение поверхностей фронта пламени и поперечного сечения трубы. Следовательно, с возрастанием диаметра трубы скорость распространения фронта пламени вдоль трубы увеличивается. Когда диаметр трубы превышает критическое его значение, поток газа становится турбулентным, однако фотоснимки распространения пламени в недетонирующих смесях показывают [40], что средняя скорость распространения пламени может оставаться при этом постоянной. На кривых зависимости скорости равномерного движения пламени от диаметра трубы заме-

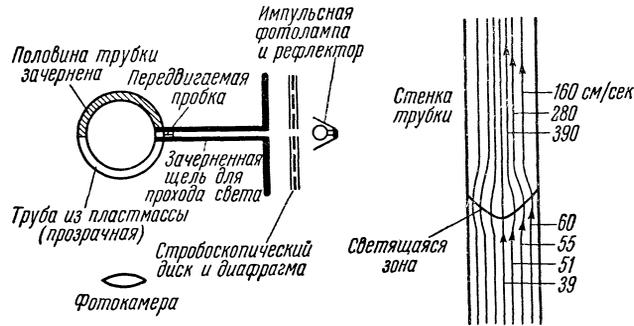


Рис. 54. Исследование распространения фронта пламени в трубах с помощью метода трассирующих частиц. Слева — схема оптической системы. Трубка горелки была закрыта снизу и заполнена горючим газом, содержащим взвешенные частицы магния. Фотокамера двигалась параллельно оси трубки со скоростью, равной скорости фронта пламени. Справа — обработка результатов эксперимента. Трубка диаметром 18 мм; газовая смесь: 4,7% этана в воздухе; нормальная скорость распространения пламени около 32 см/сек. Стрелки на линиях тока обозначают скорости частиц по отношению к фронту пламени.

чается излом в области перехода от ламинарного режима к турбулентному. В трубах любого диаметра могут быть возбуждены акустические колебания газового столба, которые взаимодействуют с процессом распространения фронта пламени, вынуждая этот фронт колебаться. Наблюдается, что при ламинарном режиме эти колебания появляются в те моменты, когда фронт пламени приходит в пучности, причем в зоне между пучностями движение оказывается равномерным. Опыты не установили предела возрастания скорости распространения пламени при увеличении диаметра трубы. В больших трубах или каналах вследствие увеличения турбулентности равномерное вначале движение переходит в ускоренное. Поток массы может достичь скорости звука; при этом наблюдаются разрушения, похожие на разрушения, производимые детонационными волнами.

Изотропное и неизотропное распространение пламени. Вогнутость фронта пламени со стороны горючей смеси, как указывалось в § 4, может вызвать увеличение нормальной скорости распространения пламени вследствие увеличения теплового потока в горючую смесь, однако в определенных случаях возможен противоположный эффект. Этот эффект приписывается воздействию диффузионного потока, который уносит молекулы реагирующих веществ из горючей смеси в продукты сгорания; если вследствие диффузии измененный состав горючего газа приближается к пределам воспламенения, то скорость распространения пламени уменьшается. Опыты Мэнтона, Эльбе и Льюиса [53, также 37, стр. 308—313] показали, что такое явление происходит либо в бедных, либо в богатых смесях, когда недостающий компонент является в то же время компонентом с наибольшим коэффициентом диффузии.

Распространение фронта пламени от электрической искры в неподвижной смеси наблюдалось в этих опытах с помощью высокоскоростной шпиренкиносъемки. Опыты показали, что в таких смесях, как смесь окиси углерода с воздухом и этилена с воздухом, компоненты которых имеют приблизительно одинаковые коэффициенты диффузии, сферический фронт пламени распространяется симметрично.

Сферически-симметричное распространение пламени наблюдалось также в бедных смесях высших углеводородов, пропана, бутана и т. д. с воздухом, а также в богатых смесях водорода или метана с воздухом. С другой стороны, в богатых смесях высших углеводородов и в бедных смесях водорода или метана с воздухом сферическая симметрия никогда не возникает, а на поверхности фронта пламени появляются более или менее регулярные выступы и впадины. В таких смесях недостающий компонент является также компонентом с более высоким коэффициентом диффузии. Эти два типа распространения пламени можно назвать изотропным и неизотропным. Более подробные описания и фотоснимки этого явления читатель может найти в литературе [37, стр. 308—313].

Это явление можно наблюдать и в других случаях [37, стр. 276—279]. В пламенах горелок, работающих на смесях, которые вызывают неизотропное распространение пламени, вершина фронта пламени при скоростях газового потока, превышающих некоторую критическую скорость, может раскрыться, нарушая при этом непрерывность фронта пламени и открывая проход горючей смеси. На внутреннем конусе бунзеновского пламени могут появиться грани, вдоль которых нормальная скорость распространения пламени уменьшена.

При использовании богатых углеводородных смесей изменение состава смеси в этом случае можно заметить по изменению окраски люминесцентного излучения и по появлению сажистых полосок, начинающихся у граней. Это указывает на локальное обогащение смеси, вследствие которого образуется твердый углерод. Пламя смеси кислорода с водородом и уголекислотой в потоке, вытекающем через пластинку, полученную путем сплавления стеклянных шариков, распадается на нити, а в пламенах богатых углеводородо-воздушных смесей возникают пульсирующие разрывы непрерывности. В смесях водорода и инертных газов вблизи нижнего предела воспламенения распад фронта пламени вызывает интересные явления, которые можно продемонстрировать, если смесь, заключенную в вертикальную трубу, воспламенить снизу. Систематические исследования ячеистого распада пламени богатых углеводородных смесей, содержащих топливо с различными молекулярными весами и при различных давлениях, были сделаны Маркштейном [54, также 37, стр. 330—333].

Поскольку это явление, по-видимому, играет определяющую роль вблизи пределов воспламенения, то оно, вероятно, определяет главным образом изменение этих пределов при варьировании условий опыта (например, при изучении распространения пламени вверх или вниз по трубе). Если не считать некоторых наблюдений над водородными смесями, в таком аспекте это явление не изучено.

§ 14. Пределы устойчивости и потухания пламени, структура пламен горелок. *Пределы устойчивости.* Принципы стабилизации пламени, рассмотренные в § 5, легко могут быть использованы при экспериментальном определении критических градиентов скорости на границе при срыве и обратном проскоке пламени внутри горелки в зависимости от параметров горючего газа, в частности от состава смеси. В этих опытах использовались горелки с цилиндрическими трубками; расход смеси увеличивался или уменьшался вплоть до срыва или проскока пламени внутри горелки.

Градиент скорости g на границе определяется из уравнения Пуазейля по величине производной $-dU_w/dr$ на стенке трубки. В результате получим:

$$g = 2nR, \quad (14.1)$$

где R — радиус трубки и n — постоянная. Расход смеси V равен

$$\int_0^R 2\pi U_w r dr,$$

так что

$$V = \frac{1}{2} \pi n R^4. \quad (14.2)$$

Отсюда следует, что

$$g = \frac{4}{\pi} \frac{V}{R^3}, \quad (14.3)$$

так что величины g_B и g_F легко вычисляются по диаметру трубки и измеренному критическому расходу при срыве или проскоке пламени. Опыты показали, что если диаметр трубки велик по сравнению с гасящим диаметром, то при ламинарном режиме g_B и g_F действительно не зависят от диаметра трубки. Оказалось, что величина g_B , как и следовало ожидать, сильно зависит от природы окружающей атмосферы, тогда как величина g_F от нее, конечно, не зависит. Пламена богатых смесей, горящих в воздухе, очень устойчивы: если окружающей средой является кислород, то устойчивость возрастает еще более; с другой стороны, для атмосферы инертного газа величины g_B малы как в случае богатых, так и в случае бедных смесей. Данные, опубликованные в литературе [37, стр. 279—308], относятся к смесям светильного газа и чистых углеводородов с воздухом, смесям водорода с воздухом и кислородом, а также к смеси ацетилена с кислородом.

При турбулентном режиме поток вблизи границы может оставаться ламинарным, вследствие чего пульсации скорости не оказывают влияния на механизм стабилизации. Воль, Капп и Гэзли [3, стр. 3; 55], а также Боллинджер и Вильямс [56] показали, что величины g_B , полученные из полуэмпирических уравнений турбулентного потока, приводимых в технической литературе, позволяют получить хорошее согласование с результатами опытов в ламинарной области. Этот вопрос рассматривается далее, в главе IX.

Если градиент скорости на границе превышает его критическое значение, соответствующее срыву пламени, то пламя может стабилизироваться на некотором расстоянии над кромкой горелки, величина которого может быть существенно больше диаметра горелки. Так называемые поднятые пламена образуются в богатых смесях, горящих в воздухе, и, как это будет подробно рассмотрено в главе IX, их устойчивость объясняется диффузией горячего газа в окружающую медленно движущуюся среду.

Для перевернутых пламен, которые стабилизированы на конце проволоки, укрепленной по оси цилиндрической трубки, градиент скорости на поверхности проволоки равен

$$g = \frac{(2V/\pi R^3) [-2 + (1 - 1/b^2)/\ln b] b}{[1 - b^4 + (b^2 - 1)^2/\ln b]}, \quad (14.4)$$

где $b = R_w/R$, R_w — радиус проволоки. Оказалось, что величины g_B зависят не от диаметра трубки, а только от диаметра проволоки, как это указано в § 5.

Определение условий гашения, проскока пламени внутрь горелки и срыва пламени с кромки горелки — сравнение опытов и теории. Уравнения, выведенные в § 11, могут быть применены для определения величин d_p (ср.

уравнение (11.41)), $d_{||}$ и d_0 , представляющих собой соответственно глубину проникновения гашения от одиночной поверхности, т. е. гасящее расстояние для двух плоскопараллельных пластин, и гасящий диаметр трубки. Согласно уравнениям (11.42)—(11.44) для расчета необходимо знать величину a , определяемую (см. уравнение (11.24)) по формуле

$$a^0 = \frac{Q_u \delta u c_p}{\lambda}, \quad (14.5)$$

а также безразмерные величины δ_p , $\delta_{||}$ и δ_0 . Последнюю величину можно получить из рис. 49, если известна величина τ , которая определяется по уравнению (11.32), причем необходимо знать значения T_b^0 и T_1^0 . Величина T_b^0 определяется из термодинамических расчетов, а T_1^0 можно получить, исходя из минимальной энергии воспламенения и нормальной скорости распространения пламени, с помощью метода, изложенного в § 11. В таблице 12 дано сравнение расчетных и экспериментальных значений d_p , $d_{||}$

Таблица 12

Расчетные и экспериментальные предельные концентрации смесей метана, кислорода и азота при проскоке пламени внутрь горелки и при гашении пламени

Состав смеси, %			По уравнению (11.27)						По уравнению (11.27а)	
CH ₄	O ₂	N ₂	d_p , мм		$d_{ }$, мм		d_0 , мм		d_p , мм	$d_{ }$, мм
			расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
10	90	—	0,43	0,40	0,86	0,86	1,9	1,18	0,22	0,47
15	85	—	0,19	0,14	0,39	0,46	0,94	0,68	0,10	0,21
25	75	—	0,096	0,066	0,19	0,28	0,39	0,48	0,035	0,09
40	60	—	0,16	0,11	0,33	0,43	0,65	0,69	0,05	0,13
50	50	—	0,48	0,41	0,90	1,5	1,9	2,15	0,12	0,30
52,5	47,5	—	0,74	1,0	1,4	2,2	3,40	3,25	0,25	0,50
10	18,8	71,2	0,85	0,90	1,7	2,8	3,54	3,35	0,40	0,90
16,3	29,3	54,4	0,28	0,44	0,53	0,79	1,17	1,42	0,12	0,29
21,5	39,8	39,7	0,17	0,19	0,38	0,53	0,75	0,92	0,07	0,17
26,4	49,1	24,5	0,15	0,11	0,39	0,45	0,61	0,70	0,05	0,12

и d_0 для ряда метано-кислородо-азотных смесей. Кривые для δ и τ на рис. 49 были построены на основании гипотезы об изменении величины τ_1 , содержащейся в уравнении (11.27). Если использовать гипотезу, содержащуюся в уравнении (11.27а), то численные значения изменяются. Из таблицы видно, что величины, вычисленные по уравнению (11.27), согласуются с экспериментальными данными значительно лучше, чем вычисленные по уравнению (11.27а). Однако даже эти последние результаты лишь по порядку величины являются правильными; это показывает, что на результатах расчета не очень сильно сказываются различные предположения относительно изменения температуры вдоль поверхности τ_1 .

Расчеты срыва пламени были сделаны для метано-воздушных смесей по методу, изложенному в § 11. На рис. 55 показаны экспериментальные и расчетные значения g_B в зависимости от процентного содержания метана в первоначальной смеси. Ход расчетной кривой следует ходу экспериментальной кривой, а численные значения согласуются по порядку величин; это согласование вследствие приближенности теории может считаться удовлетворительным.

Структура симметричных пламен. Картину течения в обычном бунзеновском пламени можно исследовать с помощью метода трассирующих частиц, описанного в § 13 [см. также 38]. На рис. 56 показано сравнение

экспериментальных и расчетных картин течения, а также форм фронта пламени при использовании уравнений, приведенных в § 6. Как видим на правой части фигуры, измеренная нормальная скорость распространения пламени значительной части фронта пламени между его основанием и вершиной является постоянной; в левой части фигуры показано, что в этой области картина течения и форма фронта пламени очень хорошо согласуются. Так как в теоретической модели нормальная скорость распространения пламени взята постоянной по всей поверхности фронта пламени, то вычисленная площадь у основания является заниженной, а у вершины пламени — завышенной. Скорости газа при выходе из горелки и за фронтом пламени указаны с помощью векторов. Вследствие преломления потока максимальная скорость продуктов сгорания смещена от оси; это показано векторами в плоскости A [см. 37, стр. 250—258].

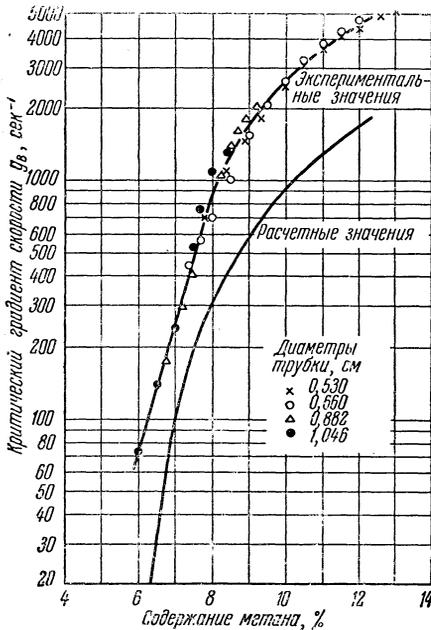


Рис. 55. Расчетные и экспериментальные значения критического градиента скорости на границе g_B при срыве пламени. Метано-воздушные смеси при комнатной температуре, атмосферное давление и ламинарное течение. Экспериментальные определения на цилиндрических трубках различных диаметров.

нения пламени. Если в примере, показанном на рис. 56, нормальная скорость распространения пламени оказалась в значительном диапазоне постоянной, то при измерениях на осесимметричных пламенах, произведенных другими исследователями [3, стр. 80; 57, 37, стр. 470—471], были получены непрерывно возрастающие нормальные скорости распространения вдоль конической поверхности. Современное состояние вопроса об определении нормальных скоростей распространения пламени изложено в [38].

Асимметричные, многогранные и другие структуры пламен. Типичная форма пламени, которая наблюдается в том случае, когда при постоянном уменьшении расхода газа приближаются условия проскока пламени внутрь горелки, показана на фотографии 4 [58, стр. 270—272]. Как видно, нарушается динамическая симметрия потока газа; часто фронт пламени уходит внутрь трубки горелки, вследствие чего возникает противодавление, нормальное к оси трубки, которое вызывает отклонение линий тока вправо в сторону горючей смеси и приводит к увеличению расстояния между линиями тока вблизи стенки. Это эквивалентно уменьшению градиента около стенки;

взята постоянной по всей поверхности фронта пламени, то вычисленная площадь у основания является заниженной, а у вершины пламени — завышенной. Скорости газа при выходе из горелки и за фронтом пламени указаны с помощью векторов. Вследствие преломления потока максимальная скорость продуктов сгорания смещена от оси; это показано векторами в плоскости A [см. 37, стр. 250—258].

На рис. 57 представлено распределение температуры в пламени, изображенном на рис. 56. Измерения были сделаны с помощью метода обращения линий натрия [37, стр. 258—262, а также 38]. Для того чтобы ограничить измерения только центральной плоскостью, соль натрия подмешивалась через внутреннюю концентрическую трубку только к некоторой части газовой смеси.

Следует заметить, что данные рис. 56 относятся к пламени плоской горелки, рассматриваемому с узкой стороны. Таким образом, пламя состоит, собственно, из двух наклонных слабо изогнутых поверхностей. В осесимметричном пламени кривизна фронта увеличивается от основания к вершине, что может дать заметную добавку к величине нормальной скорости распространения

показанном на рис. 56, нормальная скорость распространения пламени оказалась в значительном диапазоне постоянной, то при измерениях на осесимметричных пламенах, произведенных другими исследователями [3, стр. 80; 57, 37, стр. 470—471], были получены непрерывно возрастающие нормальные скорости распространения вдоль конической поверхности. Современное состояние вопроса об определении нормальных скоростей распространения пламени изложено в [38].

Асимметричные, многогранные и другие структуры пламен. Типичная форма пламени, которая наблюдается в том случае, когда при постоянном уменьшении расхода газа приближаются условия проскока пламени внутрь горелки, показана на фотографии 4 [58, стр. 270—272]. Как видно, нарушается динамическая симметрия потока газа; часто фронт пламени уходит внутрь трубки горелки, вследствие чего возникает противодавление, нормальное к оси трубки, которое вызывает отклонение линий тока вправо в сторону горючей смеси и приводит к увеличению расстояния между линиями тока вблизи стенки. Это эквивалентно уменьшению градиента около стенки;

так как градиент скорости на границе потока до наложения на него пламени был лишь ненамного больше критического градиента $g_{кр}$, то уменьшение градиента, обусловленное скашиванием, приводит к местному проникновению пламени внутрь трубки. Это проникновение не может продолжаться бесконечно вследствие влияния стенок трубы, которое постепенно приводит к тому, что отклоняющее действие пламени на линии тока ослабляется. Наконец, достигается положение равновесия, в котором градиент скорости у границы в точке наиболее глубокого проникновения становится равным

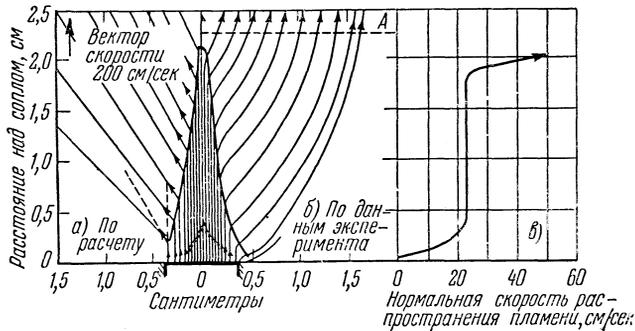


Рис. 56. Вертикальное центральное сечение пламени смеси натурального газа с воздухом. Горелка прямоугольного сечения 0,755-2,19 см. Состав смеси: 7,5% натурального газа; расход газа 204 см³/сек; а) и б) — зона горения и картина потока; в) нормальная скорость распространения пламени.

критическому градиенту скорости при проскоке пламени внутрь горелки, но превышает критическую величину в более низких точках. Очевидно, что положение равновесия достигается только в том случае, когда часть трубки горелки, расположенная ниже точки проникновения, поддерживается холодной. В противном случае температура горючей смеси увеличивается, а также возрастают нормальная скорость распространения пламени и критический градиент при проскоке пламени $g_{кр}$, что приводит к непрерывному перемещению фронта пламени вниз. Если предусмотрено, например, водяное охлаждение трубки горелки, то такие наклоненные пламена становятся устойчивыми. Точка на периферии кромки горелки, в которой происходит проникновение, является произвольной; следовательно, небольшие изменения распределения температуры по периферии могут вызвать вращение пламени. На диаграмме (фотография 4) показан профиль скорости продуктов сгорания в сечении, которое расположено несколько выше фронта пламени. Мы видим, что линия тока при максимальной скорости не проходит через вершину пламени, а располагается ближе к точке входа, причем значительная часть продуктов сгорания проходит между точкой входа и вершиной. Это же самое явление связано с существованием предела послесвечения продуктов сгорания.

Когда расход газа постепенно увеличивается, приближаясь к его значению при срыве пламени, фронт пламени часто удерживается в одной точке кромки горелки, от которой он простирается вверх под малым углом к направлению потока газа. Это явление аналогично ранее описанному наклоненному пламени: противодавление, оказываемое фронтом пламени, отклоняет линии тока в направлении горючей смеси, изменяя распределение скорости и вызывая уменьшение градиента скорости у границы в точке стабилизации до величины, которая меньше критического градиента при срыве

пламени g_B . В любой другой точке вдоль кромки горелки величина градиента скорости выше его критического значения при срыве пламени. Дальнейшее, обычно небольшое, увеличение расхода газа приводит к полному срыву пламени.

Предыдущий факт является только одним из примеров изменения структуры пламени, происходящего вследствие противодействия, со стороны фронта пламени. Как показали Капп, Воль и Гэзли [3, стр. 3; 55], в определенных

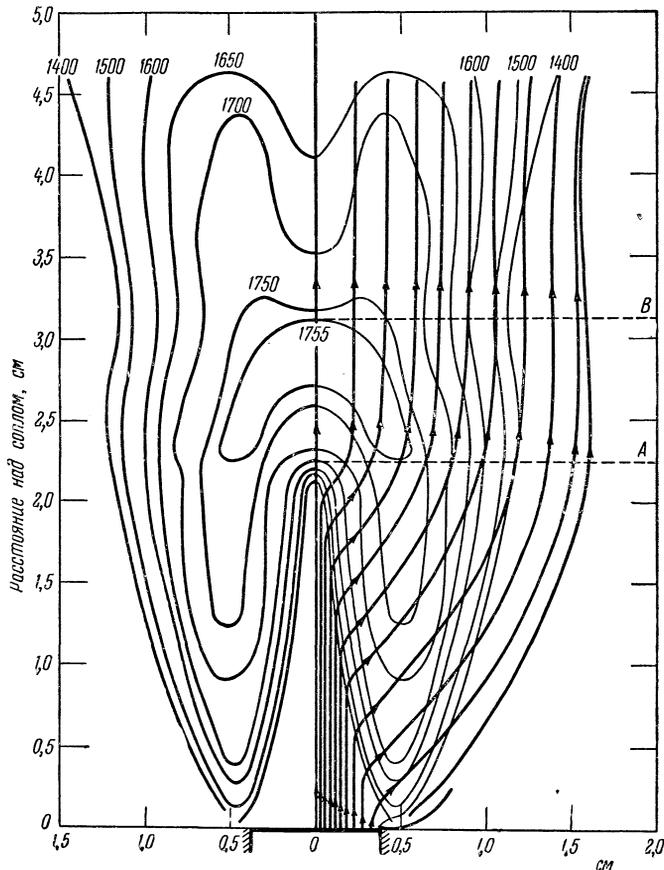


Рис. 57. Распределение температуры и картина потока для пламени, изображенного на рис. 56. Температуры в °С.

случаях линии тока цилиндрической струи изгибаются наружу симметрично относительно оси; характерными формами пламени являются плоское пламя и пламя в виде бутона.

Вследствие образования граней вдоль поверхности конуса пламени, о котором упоминалось в § 13, изменяется структура потока; между углом грани и структурой потока существует сложная зависимость. Смит и Пикеринг [59] показали, что при определенных критических значениях расхода газа и состава смеси конус пламени принимает устойчивую многогранную форму, число возникающих граней составляет от трех до семи. При промежуточных режимах не существует устойчивого состояния, а грани быстро смещаются, создавая видимость вращающегося пламени.

РАЗДЕЛ 3

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В ЗАКРЫТЫХ СОСУДАХ

§ 15. Зависимость повышения давления и распределения температуры от степени выгорания газа. В закрытых сосудах распространение фронта пламени сопровождается повышением давления и потоком массы, который сначала направлен от точки воспламенения, а затем обратно к этой точке. Как только фронт пламени переместится, температура, а также давление горючего газа возрастут в соответствии с уравнением адиабатического сжатия, при этом нормальная скорость распространения пламени увеличится. Особенностью процесса является образование градиента температуры в продуктах сгорания, температура становится максимальной в точке, где происходит воспламенение, и минимальной — на поверхности фронта пламени. Можно легко понять образование градиента температуры, если рассмотреть начальную и конечную стадии процесса. В точке воспламенения газ сгорает, расширяясь практически при постоянном давлении, которое равно первоначальному давлению p_i . Затем газ сжимается приблизительно до его первоначального объема в результате сгорания в сосуде остального газа. Работа этого сжатия превышает предыдущую работу расширения вследствие того, что сжатие газа в точке воспламенения имеет место при давлении, непрерывно возрастающем от p_i до конечного давления p_e , тогда как расширение газа происходит при более низком давлении p_i . С другой стороны, остальная часть газа сгорает, будучи первоначально сжатой до давления, которое возрастает от p_i до p_e , а затем в процессе горения расширяется при давлении p_e приблизительно до ее первоначального объема. В этом случае работа расширения, очевидно, больше работы сжатия. Таким образом, газ, который сгорает последним, теряет некоторую часть своей энергии, тогда как газ, сгорающий первым, получает энергию, превышающую выделившуюся в нем химическую энергию. В результате устанавливается градиент температуры, который возрастает при переходе от части газа, сгоревшей позже, в ту часть газа, которая сгорела первой; разность температур достигает величины в несколько сотен градусов Цельсия [37, стр. 651—655]. Аналогичные соображения применимы к объему продуктов сгорания в любой стадии процесса, если только часть газа выгорела.

Исходя из термодинамических соображений, можно связать давление в любой момент времени с количеством и объемом продуктов сгорания, а также определить распределение температуры в любой стадии процесса. Теория, которая впервые была разработана Фламмом и Махе [60], изложена, например, в [37, стр. 451—455]. Здесь достаточно указать, что соотношение между долей продуктов сгорания n и величинами p , p_i и p_e , т. е. мгновенным начальным и конечным давлениями соответственно, в первом приближении имеет вид

$$n = \frac{p - p_i}{p_e - p_i} . \quad (15.1)$$

Это уравнение, которое показывает, что доля продуктов сгорания равна степени повышения полного давления, является достаточно точным для многих практических целей. В случае малых повышений давления в ранних стадиях процесса это соотношение является точным, причем величина p_e не равна истинному максимальному давлению при взрыве, а вычисляется термодинамически в предположении, что теплоемкости и константы равновесия при диссоциации продуктов сгорания в ранних стадиях процесса горения остаются неизменными.

При адиабатическом сжатии температура данного элемента массы возрастает от T_i до T_u , причем T_u является температурой, которая достигается

непосредственно перед фронтом пламени. Как только фронт пламени минует элемент массы, температура возрастет до T_b , значения, которое можно вычислить по термохимическим данным, а затем, вследствие дальнейшего адиабатического сжатия, до температуры T_e .

§ 16. Соотношение между скоростью повышения давления и нормальной скоростью распространения пламени. В случае сферического сосуда с воспламенением в центре и изотропного распространения пламени для определения нормальной скорости его распространения в любой момент времени в течение процесса может быть использована осциллограмма изменения давления по времени. Часть газа n , которая, сгорая, приводит к возрастанию давления до величины p , занимает перед воспламенением сферу радиуса r_i , так что

$$n = \left(\frac{r_i}{a}\right)^3, \quad (16.1)$$

где a — радиус сосуда. Таким образом, r_i является известной функцией давления в соответствии с уравнением (15.1). Объем, занимаемый долей сгорающего газа n , является сферой радиуса r_b . Этот объем определяется путем вычитания объема оставшейся горючей смеси из объема сосуда. Отсюда находится величина r_b в зависимости от давления:

$$\left(\frac{r_b}{a}\right)^3 = 1 - \frac{p_i}{p} \frac{T_u}{T_i} \frac{p_e - p}{p_e - p_i}, \quad (16.2)$$

где

$$T_u = T_i \left(\frac{p}{p_i}\right)^{\frac{\gamma_u - 1}{\gamma_u}}. \quad (16.3)$$

Для получения величин нормальных скоростей распространения пламени необходимо построить график зависимости от времени величин r_i , соответствующих данному давлению на осциллограмме, и определить наклоны dr_i/dt . Если бы при перемещении пламени в сосуде продукты сгорания не расширялись, то элемент dr_i на этой кривой представлял бы толщину сферического слоя при температуре T_i и давлении p_i , через который фронт пламени проходит за время dt . Объем сферического слоя должен быть равен

$$4\pi r_i^2 dr_i. \quad (16.4)$$

Однако при расширении радиус сферического слоя увеличивается от r_i до r_b , давление возрастает до p , а температура в нем — до T_u . Поэтому в действительности объем слоя равен

$$4\pi r_i^2 dr \left(\frac{T_u p_i}{T_i p}\right). \quad (16.5)$$

Так как толщина сферического слоя равна $S_u dt$, то его объем также равен

$$4\pi r_b^2 S_u dt. \quad (16.6)$$

Приравнивая выражения (16.5) и (16.6) и подставляя величину T_u/T_i в уравнение (16.3), получим формулу для нормальной скорости распространения пламени

$$S_u = \left(\frac{dr_i}{dt}\right) \left(\frac{r_i}{r_b}\right)^2 \left(\frac{p_i}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma_u}}. \quad (16.7)$$

На рис. 58 приводится анализ осциллограммы давления при распространении фронта пламени в смеси озона и кислорода, содержащей 40,06% озона [37, стр. 458]. В верхнем октанте показаны условия при распростра-

нении фронта пламени через каждый интервал, равный 0,1 общего времени горения; в нижнем октанте дано распределение температуры и массы в конце процесса. Радиусы окружностей $1b$, $2b$ и т. д. являются радиусами r_b объемов продуктов сгорания через указанные интервалы времени; $1i$, $2i$ и т. д. являются радиусами r_i объемов, соответствующих радиусам r_b ; наконец $1e$, $2e$ и т. д. соответствуют объемам, занимаемым газом после завершения процесса горения.

Для практического определения нормальной скорости распространения пламени из опытов в сферических сосудах с центральным воспламенением удобнее ограничить измерения более ранними стадиями процесса, соответствующими n , равному нескольким процентам сгоревшего газа. Давление p_e должно быть вычислено при условии, что теплоемкости и константы равновесия при диссоциации постоянны, о чем указывалось в § 15 в связи с уравнением (15.1). Если одновременно с регистрацией давления также фотографически регистрировать диаметр пламени, то радиус r_b , вычисленный по уравнению (16.2), можно сравнить с экспериментальной величиной, что дает возможность проверить методику эксперимента. Расхождение может возникать от нескольких причин. Так как расчет основан на предположении, что фронт пламени является математической поверхностью, то возникает проблема выбора экспериментально определяемой исходной поверхности горения. Очевидно, что прямое фотографирование и шпирен-фотографии дадут несколько отличающиеся результаты. Кроме того, пламя может быть неидеальной сферой. Возможная третья причина может состоять в запаздывании установления термодинамического равновесия в продуктах сгорания. При обработке осциллограмм для пламени смеси окиси углерода с кислородом были получены приемлемые значения нормальной скорости распространения пламени. Разброс, обусловленный ошибками измерения, оказался небольшим. Согласование между расчетными и экспериментальными значениями r_b было очень хорошим. Подробности методики этих измерений приведены в [37, стр. 473—479].

Если, с другой стороны, экспериментальные значения r_b , которые определены для некоторой исходной поверхности, считаются заранее идентичными со значениями r_b , определяемыми по уравнению (16.2), то можно обойтись без термодинамического расчета p_e и вычислить нормальную скорость распространения пламени по результатам измерения r_b и p в зависимости от времени. Для этой цели величина r_i выражается в зависимости

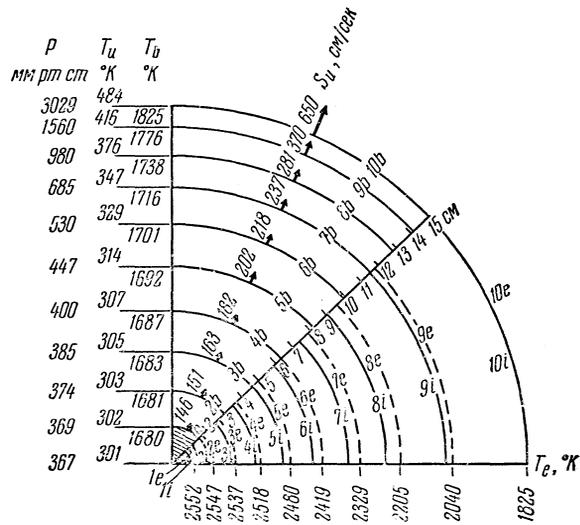


Рис. 58. Фронт пламени в сферическом сосуде с центральным воспламенением. Данные вычислены на основании осциллограммы давления. Смесь: 40% O_3 +60% O_2 . Радиус сосуда 15 см. На верхнем октанте показаны положения фронта $1b$, $2b$ и т. д. через интервалы 1,65 мсек. На нижнем октанте показаны сферические объемы $1i$, $2i$ и т. д. и $1e$, $2e$ и т. д. долей n , соответствующих положениям фронта $1b$, $2b$ и т. д. Положения b показывают процесс горения; положения i — начальное состояние; положения e — конечное состояние.

от p и r_b

$$\frac{r_1}{a} = \left[1 - \left(\frac{p}{p_i} \right)^{\frac{1}{\gamma_u}} \left(1 - \frac{r_b^3}{a^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (16.8)$$

что следует из уравнений (16.1)–(16.3); таким образом можно определить величину dr_i/dt , так как известно изменение p и r_b по времени, а величина S_u определяется по уравнению (16.7). Другой вид уравнения для S_u получается путем дифференцирования по r_b правой части уравнения (16.8) и использования уравнения (16.7). Это дает:

$$S_u = \left(1 - \frac{a^3 - r_b^3}{3p\gamma_u r_b^2} \frac{dp}{dr_b} \right) \frac{dr_b}{dt}. \quad (16.9)$$

Это уравнение может быть также выведено из уравнения адиабатического сжатия в дифференциальной форме, как это было сделано Фиоком и др. [61, также 38].

Применение уравнения (16.9) требует нахождения из осциллограммы двух производных. Вблизи начала координат $dr_b/dt = S_u$, и так как S_u/S_b равно отношению q_b/q_u , то вычитаемое в скобках мало по сравнению с единицей. Поэтому значение S_u получается как разность двух сравнимых величин и любая ошибка в величине производной и других данных сильно возрастает, в результате чего можно ожидать большего разброса, чем на самом деле [37, стр. 473–479]. То же самое относится к методу определения S_u при использовании уравнения (16.8) в недифференциальной форме, о чем указывалось выше. Поэтому применять метод одновременной регистрации величин r_b и p без термодинамического расчета p_c не рекомендуется.

Дальнейшее рассмотрение теории стационарного фронта пламени в однородных газовых смесях (см. § 2) произведено Хиришфельдером, Кёртисом и Кэмпбеллом [62, стр. 190–211]. Их теория содержит условия перехода к детонации. Другой вывод системы уравнений фронта пламени был сделан Карманом и Пеннером [63, стр. 5]; эти уравнения с помощью соответствующих упрощающих предположений были использованы для получения численных решений, относящихся к распространению пламени в смеси паров гидрозина с озоном.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Damköhler G., Der Chemieingenieur 3 (1934); см. [2, стр. 17].
2. Иост В., Взрывы и горение в газах, ИЛ, М., 1952.
3. Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, Williams and Wilkins, 1949.
4. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Univ. Wisconsin Rept. CM-529 (1949).
5. Curtiss C. F., Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys. 17, 550 (1949); см. также [3] и [4].
6. Mallard E., Le Chatelier H., Ann. mines 8 (ser. 4), 274 (1883).
7. Crussard L., Compt. rend. 158, 125, 340 (1914).
8. Jouguet E., Compt. rend. 156, 872 (1913); 179, 454 (1924).
9. Jouguet E., Crussard L., Compt. rend. 168, 820 (1919).
10. Nusselt W., Z. Ver. deut. Ing. 59, 872 (1915).
11. Eucken A., Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, vol. 3, Barth, Leipzig, 1926.
12. Daniell P. J., Proc. Roy. Soc. London A126, 393 (1930).
13. Mache H., Die Physik der Verbrennungserscheinungen, Veit & Co., Leipzig, 1918.
14. Зельдович Я. Б. и Франк-Каменецкий Д. А., Докл. АН СССР 19, 693 (1938).
15. Зельдович Я. Б. и Семенов Н. Н., Журн. эксп. и теор. физ. 10, 1116 (1940).
16. Семенов Н. Н., Успехи физ. наук 24, 433 (1940).
17. Зельдович Я. Б., Журн. физ. химии 22, 1 (1948).
18. Bartholome E., Naturwissenschaften 36, 171, 206 (1949).
19. Bartholome E., Hermann C., Z. Elektrochem. 54, 165 (1950).

20. Bartholome E., Dreyer H. F., Leseman K. J., Z. Elektrochem. 54, 246 (1950).
21. Sachsse H., Bartholome E., Z. Elektrochem. 53, 183 (1949).
22. Bechert K., Z. Naturforsch. A3, 584 (1948).
23. Bechert K., Portugaliae Phys. 3, 29 (1948); Ann. Physik (6) 5, 349 (1950); Naturwissenschaften 37, 112 (1950); Z. Elektrochem. 54, 239 (1950).
24. Lewis B., von Elbe G., J. Chem. Phys. 2, 537 (1934).
25. Boys S. F., Corner J., Proc. Roy. Soc. London A197, 90 (1949).
26. Corner J., Proc. Roy. Soc. London A198, 388 (1949).
27. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., J. Chem. Phys. 17, 1076 (1949).
28. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Univ. Wisconsin Nav. Research Lab. Bull. CM-398 (1950).
29. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Spatz E. L., The Properties of Gases, Wiley, 1954.
30. Stevens F. W., NACA Tech. Mem. 372, 1931.
31. Tanford C., Pease R. N., J. Chem. Phys. 15, 431, 861 (1947).
32. Tanford C., J. Chem. Phys. 15, 433 (1947).
33. Hoare M. F., Linnet J. W., J. Chem. Phys. 16, 747 (1948).
34. Dugger G. L., J. Am. Chem. Soc. 72, 5271 (1950).
35. Evans M. W., Project Squid Tech. Rept. 27, 1952; Chem. Revs. 51, 363 (1952).
36. Lewis B., von Elbe G., J. Chem. Phys. 11, 75 (1943); Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 70, 307 (1948).
37. Lewis B., von Elbe G., Combustion, Flames and Explosion of Gases, Academic Press, 1951.
38. Forsythe J. S., Davies D. G. R., Townend D. T. A., Inst. Gas Engrs. Commun., 244, 1941.
39. Silsbee F. B., cf. Stevens F. W., NACA Rept. 176, 1923.
40. Coward H. F., Hartwell F. J., J. Chem. Soc. 1996, 2676 (1932).
41. Франк Ф., Мизес Р., Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, М., 1937.
42. Peirce B. O., A Short Table of Integrals, Ginn. & Co., 1910.
43. Blanc M. V., Guest P. G., von Elbe G., Lewis B., J. Chem. Phys. 15, 798 (1947).
44. Roth W., Guest P. G., von Elbe G., Lewis B., J. Chem. Phys. 19, 1530 (1951).
45. Wheatcroft E. L. E., Gaseous Electrical Conductors, Oxford Univ. Press, 1938.
46. Calcote H. F., Частное сообщение об эксперименте.
47. Jones E., Proc. Roy. Soc. London A198, 523 (1949).
48. Bowden F. P., Mulcahy M. F. R., Vines R. G., Yoffe A., Proc. Roy. Soc. London A188, 291 (1947).
49. Mulcahy M. F. R., Vines R. G., Proc. Roy. Soc. London A191, 210 (1947).
50. Coward H. F., Guest P. G., J. Am. Chem. Soc. 49, 2479 (1927).
51. Guest P. G., US Bur. Mines Tech. Paper 475, 1930.
52. Grumer J., в неопубликованных отчетах Bureau of Mines.
53. Manton J., von Elbe G., Lewis B., J. Chem. Phys. 20, 153 (1952).
54. Markstein G. H., J. Chem. Phys. 17, 428 (1949); Project Squid Tech. Rept. 24, 1950.
55. Wohl K., Kapp N. M., Gasley C., Project Meteor Rept. UAS-26, 1948.
56. Bollinger L. M., Williams D. T., NACA Tech. Note 1234, 1947.
57. Garner F. H., Long R., Ashforth G. K., Fuel 28, 272 (1949); J. Chem. Phys. 18, 1112 (1950).
58. von Elbe G., Menster M., J. Chem. Phys. 13, 89 (1945).
59. Smith F. A., Pickering S. F., Bur. Standards J. Research 3, 65 (1929).
60. Flamm L., Mache H., Wien Ber. 126, 9 (1917).
61. Flock E. F., Marvin C. F., Caldwell F. R., Roeder C. H., NACA Rept. 682, 1940.
62. Fourth Symposium on Combustion, Williams and Wilkins, 1953.
63. von Kármán Th., Penner S. S., Selected Combustion Problems. Combustion Colloquium, Cambridge Univ., Dec. 1953. Butterworths, London, 1954.

ПЛАМЯ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ ГАЗА

Бэла Карловиц

Сильное влияние турбулентного движения на распространение пламени было обнаружено на раннем этапе систематического изучения пламен. Еще Маллар и Ле-Шателье в своей фундаментальной работе по распространению пламени [1] объясняли большую скорость распространения пламени, наблюдаемую при определенных условиях, влиянием турбулентности. Точно так же тот факт, что весь заряд в цилиндре двигателя внутреннего сгорания может сгорать в течение короткого промежутка времени, объяснялся влиянием турбулентности. Считалось, что турбулентность может увеличивать нормальную скорость распространения пламени в 10—100 раз, но механизм распространения пламени при турбулентном движении горючих смесей оставался непонятым, и до 1941 г. не имелось даже каких-либо эмпирических соотношений между характеристиками турбулентности и скоростью распространения пламени, пока, наконец, не появилась работа Дамкёлера, которая положила начало исследованиям, направленным на выяснение основ явления турбулентного пламени.

Для того чтобы правильно представить картину развития идей и наших современных знаний о турбулентных пламенах, дадим вначале обзор наиболее важных теоретических и экспериментальных работ в этой области; затем будет изложена теория турбулентного пламени. Эта теория, хотя и нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке, по мнению автора, может объяснить наблюдаемые явления и находится в хорошем соответствии со всеми известными результатами измерений. Для уменьшения сложности стоящей перед нами задачи мы рассмотрим здесь только пламена в заранее перемешанных газах.

§ 1. Феноменологическое описание турбулентных пламен. Влияние турбулентности на распространение пламени лучше всего можно проиллюстрировать на двух примерах, которые легко доступны наблюдению. Пламена, распространяющиеся по неподвижной горючей смеси в трубках с диаметром в несколько сантиметров, имеют хорошо видимую гладкую поверхность, а скорость их распространения близка к нормальной. В каналах, диаметр которых больше некоторой критической величины, возникают пульсации; при этом поверхность пламени становится волнистой, а скорость распространения пламени значительно возрастает. На рис. 59 показана зависимость скорости распространения пламени в метано-воздушной смеси от диаметра трубы по измерениям Коварда и Хартвелла [2]. Можно предполагать, что увеличение скорости распространения пламени обусловлено влиянием турбулентности, которая вызывает пульсации и искривление

поверхности пламени. Это объяснение подтверждается тем фактом, что число Рейнольдса в потоке сгоревшего газа достигает критического значения при диаметре канала, соответствующем резкому увеличению скорости пламени на графике.

В качестве второго примера рассмотрим влияние турбулентности на пламя горелки Бунзена. При ламинарном течении наблюдается гладкий и тонкий фронт пламени (фотография 5). По мере того как число Рейнольдса набегающего потока достигает критического значения и поток становится турбулентным, пламя внезапно укорачивается, утолщается и внешне выглядит сильно размытым (фотография 6). Укорочение пламени связано с увеличением кажущейся нормальной скорости распространения пламени, обусловленным влиянием турбулентности.

§ 2. Работа Дамкёлера. Работа Дамкёлера [3], которой было положено начало фундаментальному изучению турбулентных пламен, представляет собой экспериментальное и теоретическое исследование влияния турбулентности на процесс распространения пламени.

В своих опытах Дамкёлер использовал бунзеновское пламя, стабилизированное на конце длинной вертикальной трубки. Длина применявшихся в опытах трубок была достаточна для образования полностью развитого турбулентного потока. Были использованы трубки трех различных диаметров: 1,38, 2,18 и 2,71 мм. Число Рейнольдса потока достигало значения $Re=18\ 000$. При $Re < 2300$ пламена были ламинарными, очень устойчивыми и бесшумными. Когда значение числа Рейнольдса превышало 2300, пламена становились турбулентными, производя при этом громкий свистящий шум, и их контур уже переставал быть четким и размывался.

Дамкёлер определял скорость распространения турбулентного пламени по формуле Гюи

$$S_T = \frac{\dot{V}}{A}, \quad (2.1)$$

где S_T — скорость распространения турбулентного пламени, V — объем газа, сгорающего в единицу времени, и A — площадь поверхности пламени.

Площадь поверхности пламени A принималась равной площади внутренней поверхности видимого конуса турбулентного пламени и измерялась по фотографиям пламени. Дамкёлер утверждает, что эта внутренняя граница турбулентного пламени соответствует наиболее быстрому горению, а внешняя граница — наиболее медленному. Обнаружив, что согласно полученным им экспериментальным данным скорость распространения пламени, вычисленная по наружной граничной поверхности, приблизительно равна скорости распространения ламинарного пламени, Дамкёлер использовал отношение $A_{\text{наружн}}/A_{\text{внутр}}$ в качестве меры влияния турбулентности на скорость распространения пламени. Измеренные значения $A_{\text{наружн}}/A_{\text{внутр}} = S_T/S_u$ изображены на рис. 60 в зависимости от числа Рейнольдса потока. В качестве характеристики турбулентности газового потока Дамкёлер

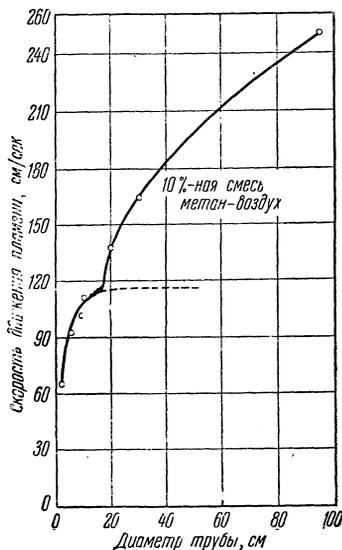


Рис. 59. Скорость распространения пламени в трубах по Коварду и Хартвеллу [2].

использовал введенный Буссине коэффициент турбулентного обмена и понятие пути смешения Прандтля. Путь смешения l приближенно представляет собой значение среднего расстояния, проходимого малым объемом жидкости, который движется как одно целое в течение своего случайного турбулентного перемещения. Коэффициент турбулентного обмена ε является величиной, подобной коэффициенту диффузии в кинетической теории газов. Связь между путем смешения l , средней скоростью турбулентной пульсации ($\overline{\omega}$) и коэффициентом турбулентного обмена дается уравнением

$$\varepsilon = l |\overline{\omega}|.$$

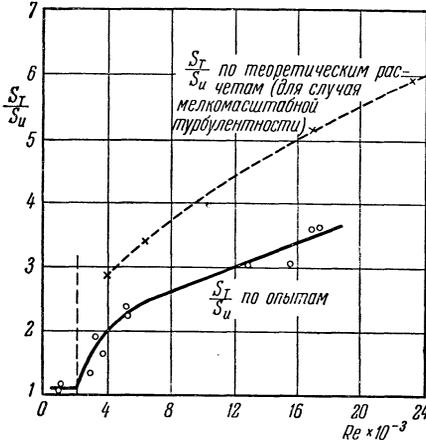


Рис. 60. Зависимость скорости распространения турбулентного пламени от числа Рейнольдса набегающего потока, по Дамкёлеру [3].

ным И. Никурадзе для потока в трубе и по теоретической формуле В. Толмина для перемешивания струи с окружающим неподвижным воздухом.

В своих теоретических рассуждениях относительно возможного влияния турбулентности на распространение пламени Дамкёлер приходит к выводу о том, что в зависимости от соотношения между величиной пути смешения и толщиной ламинарного фронта пламени возможны два существенно различных случая. Крупномасштабная турбулентность искривляет гладкий фронт пламени, что схематически показано на рис. 61. Таким образом, крупномасштабная турбулентность увеличивает поверхность пламени на единицу площади поперечного сечения потока, а посредством этого — кажущуюся скорость распространения пламени, не изменяя структуры и нормальной скорости распространения мгновенного фронта пламени. Дамкёлер произвел оценку прироста площади поверхности фронта пламени и на основании этого рассчитал увеличение скорости пламени для случая не очень большой интенсивности турбулентности. При этом было сделано предположение о том, что поверхность пламени состоит из малых конусов, ориентированных по направлению потока или навстречу потоку, в соответствии с направлением мгновенной величины составляющей местной турбулентной скорости. Из рассмотрения такой схемы Дамкёлер сделал вывод

Предположив, что пламя не влияет на турбулентность потока, Дамкёлер вычислил значения характеристик турбулентности по экспериментальным данным

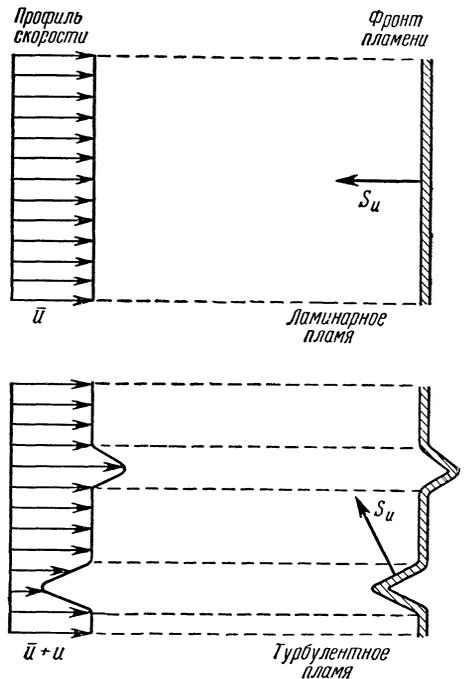


Рис. 61. Схематическое изображение влияния крупномасштабной турбулентности на структуру фронта пламени, по Дамкёлеру [3].

о том, что для не слишком сильной турбулентности скорость распространения пламени должна быть пропорциональна среднему значению абсолютной величины составляющей турбулентной пульсационной скорости, перпендикулярной к среднему турбулентному фронту пламени, т. е.

$$S_T \sim |\bar{U}|,$$

или, при постоянных геометрических размерах, — числу Рейнольдса Re

$$S_T \sim Re. \quad (2.2)$$

Однако в опытах было обнаружено, что величина S_T/S_u при малых значениях Re пропорциональна \sqrt{Re} , а при больших значениях Re она пропорциональна $(aRe+b)$, где a и b — постоянные, а для случая течения в трубе $Re=Ud/\nu$. На основании этих опытных данных Дамкёлер сделал вывод о том, что при определенных условиях на величину скорости распространения пламени может оказывать существенное влияние мелкомасштабная турбулентность.

Более полным является принадлежащее Дамкёлеру решение задачи о влиянии мелкомасштабной турбулентности. Эффект мелкомасштабной турбулентности проявляется в увеличении интенсивности процессов переноса внутри зоны горения. Перенос тепла и активных центров пропорционален в этом случае коэффициенту турбулентного обмена ϵ , а не коэффициенту молекулярной диффузии D . Согласно теории распространения ламинарного пламени Маллара и Ле-Шателье, подробно изложенной в работе [1], нормальная скорость распространения пламени пропорциональна корню квадратному из величины $\lambda/c_p \rho$, где λ — коэффициент теплопроводности, c_p — удельная теплоемкость, а ρ — плотность свежей горючей смеси. Коэффициент теплопроводности λ равен $c_p \frac{1}{3} \bar{v} \bar{L}$, откуда $\lambda/c_p \rho = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{L} = D$, где \bar{v} — средняя скорость движения молекул, а \bar{L} — средняя длина свободного пробега. Кроме того, $D = \nu = \eta/\rho$, где η — коэффициент вязкости, а ν — коэффициент кинематической вязкости; поэтому влияние мелкомасштабной турбулентности на скорость распространения пламени должно описываться соотношением

$$\frac{S_T}{S_u} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}}. \quad (2.3)$$

Для сравнения экспериментальных данных с теорией в случае мелкомасштабной турбулентности Дамкёлер произвел теоретический расчет формы пламени, используя при этом местные значения коэффициента турбулентного обмена в набегающем потоке. По рассчитанной форме пламени можно было определить среднюю скорость распространения турбулентного пламени и сравнить ее с измеренными величинами. Определенные таким образом значения скорости распространения пламени изображены на рис. 60 пунктирной линией. Теоретические значения располагаются значительно выше экспериментальных точек. Дамкёлер объяснил это расхождение тем, что длина пути смешения в опытах не была мала по сравнению с толщиной фронта пламени и поэтому эффективность процесса турбулентного обмена не могла полностью реализоваться и привести к соответствующему увеличению скорости распространения пламени.

Хотя еще Маллару и Ле-Шателье было известно, что влияние (крупномасштабной) турбулентности должно проявляться в увеличении поверхности пламени, только Дамкёлер сделал первую попытку вывести на основании этих представлений количественное соотношение между интенсивностью турбулентности и скоростью распространения турбулентного пламени. Несмотря на то, что справедливость теории Дамкёлера для случая

крупномасштабной турбулентности и является ограниченной, тем не менее произведенное им четкое разделение эффектов крупно- и мелкомасштабной турбулентности имеет очень важное значение. Его экспериментальных данных оказалось недостаточно для проверки теории, ибо турбулентность, которая имела место в опытах, не была только мелко- или только крупномасштабной, а имела промежуточный характер. Кроме того, экспериментальное определение скорости распространения турбулентного пламени в опытах Дамкёлера вызывает серьезные возражения. Нельзя согласиться с утверждением о том, что внутренняя граница размытого турбулентного пламени соответствует максимальной, а наружная — минимальной скорости распространения пламени. Ничем нельзя объяснить, почему наружная поверхность турбулентного пламени должна занимать то положение, в котором находилось бы ламинарное пламя в потоке с той же самой скоростью при отсутствии турбулентности. Кроме того, турбулентное пламя не имеет определенных границ; его видимая толщина зависит от того, какая минимальная яркость света служит критерием для определения фронта пламени. Поэтому равенство скорости распространения пламени, рассчитанной Дамкёлером по площади наружной поверхности пламени, и нормальной скорости распространения пламени следует рассматривать как случайное совпадение.

§ 3. Работа Щелкина. Щелкин [4] развил дальше теорию Дамкёлера. При анализе влияния мелкомасштабной турбулентности ($l < \delta$) на распространение пламени он принял во внимание не только процессы переноса, обусловленные турбулентностью, но и процесс молекулярного обмена и дал следующую формулу для скорости распространения турбулентного пламени в случае мелкомасштабной турбулентности:

$$S_T = S_u \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{\alpha}}, \quad (3.1)$$

где $\alpha = \lambda / c_p \rho$ — коэффициент температуропроводности, ε — коэффициент турбулентного обмена, δ — толщина фронта пламени.

Щелкин рассмотрел также случай, когда масштаб турбулентности уже не является малым по сравнению с толщиной фронта пламени, а сравним с ним. Его рассуждения сводятся к следующему. Если масштаб турбулентности имеет порядок толщины фронта пламени, то температура некоторого слоя внутри фронта пламени уже не является постоянной, а колеблется около среднего значения. Ввиду того, что скорость реакции имеет экспоненциальную зависимость от температуры, она не соответствует средней температуре, а намного больше. Скорость реакции может стать настолько высокой, что скорость распространения пламени будет определяться не ее значением, а турбулентным перемешиванием. Однако Щелкин не дал дальнейшего развития этой идеи.

Для случая крупномасштабной турбулентности Щелкин при расчете скорости распространения пламени использовал различные предположения в зависимости от того, является турбулентность сильной или слабой.

Согласно модели Щелкина сильная турбулентность возмущает поверхность пламени настолько, что от пламени начинают отрываться отдельные элементы, и эти островки пламени сносятся движущимся газом. Такое пламя схематически изображено на рис. 62. Справа от плоскости $A-A$ находится свежая горючая смесь газов, слева от плоскости $B-B$ — продукты сгорания. В направлении от плоскости $A-A$ к плоскости $B-B$ средняя концен-

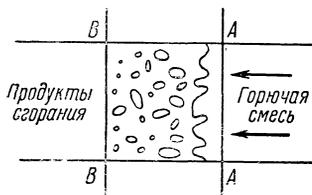


Рис. 62. Структура турбулентного пламени в случае сильной крупномасштабной турбулентности, по Щелкину [4].

трация горючей газовой смеси уменьшается, а концентрация продуктов сгорания постепенно возрастает. Расстояние между плоскостями $A-A$ и $B-B$ может рассматриваться как ширина фронта турбулентного пламени. Щелкин предположил, что, по аналогии с ламинарным пламенем, скорость распространения пламени пропорциональна величине

$$S_T = \sqrt{\frac{\alpha}{\tau}}, \quad (3.2)$$

где α — коэффициент температуропроводности, а τ — время реакции.

В случае турбулентного пламени коэффициент температуропроводности α должен быть заменен коэффициентом турбулентного обмена $\varepsilon = lu'$. Время реакции τ определяется из следующих соображений. Время, необходимое для сгорания газа в кубе малого объема l^3 , равняется

$$\tau = \frac{l^3}{AS_u},$$

где A — действительная площадь поверхности пламени внутри рассматриваемого куба со стороной длины l . Начальная площадь поверхности пламени равна l^2 , но пламя подвергается возмущениям и разрушается пульсациями. Разрушение пламени продолжается в течение всего промежутка времени, пока пламя движется со скоростью нормального распространения на пути, равном масштабу турбулентности l . Этот промежуток времени равен l/S_u . Величина полного пути, проходимого в продолжение этого отрезка времени с пульсационной скоростью u' , достигает значения $L = (l/S_u)u'$. Отношение L/l показывает, сколько раз в течение периода сгорания пульсация пересекает объем l^3 . Каждое такое пересечение приводит к образованию дополнительной поверхности пламени с площадью l^2 . Поэтому площадь новой поверхности пламени при сгорании элемента объема l^3 пропорциональна величине

$$A = l^2 \frac{u'}{S_u}.$$

Учитывая это соотношение, получаем величину времени реакции

$$\tau = \frac{l}{u'}$$

и скорость распространения турбулентного пламени для случая сильной турбулентности

$$S_T = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\tau}} = \sqrt{\frac{lu'}{l/u'}} = u'. \quad (3.3)$$

При рассмотрении влияния слабой турбулентности Щелкин следует предположениям Дамкёлера, но находит выражение для площади поверхности малых конусов, схематизирующих собой возмущенную поверхность пламени,

$$A = l^2 \sqrt{1 + b \left(\frac{u'}{S_u} \right)^2},$$

вместо того чтобы просто принять ее пропорциональной u' , как это сделал Дамкёлер. С учетом этого соотношения можно получить формулу для определения скорости распространения пламени

$$\frac{S_T}{S_u} = \sqrt{1 + b \left(\frac{u'}{S_u} \right)^2}, \quad (3.4)$$

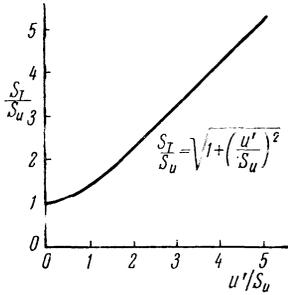
где b — коэффициент порядка единицы. Для случая сильной турбулентности эта формула упрощается и принимает вид

$$S_T = u',$$

что согласуется с результатом, полученным выше при рассмотрении сильной турбулентности.

Согласно формуле Щелкина для случая крупномасштабной турбулентности, представленной графически на рис. 63, скорость распространения турбулентного пламени должна быть независимой от масштаба турбулентности и с возрастанием интенсивности турбулентности должна сначала увеличиваться очень медленно, а при больших значениях интенсивности турбулентности быть почти пропорциональна ей и не зависеть от нормальной скорости распространения пламени. Этот последний неправдоподобный результат является следствием предположения о том, что каждое пересечение пламенем при его пульсационном движении малого объема l^3 должно приводить к образованию новой поверхности пламени площадью порядка l^2 .

Рис. 63. Зависимость скорости распространения турбулентного пламени от интенсивности турбулентности, по Щелкину [4].



Щелкин не провел опытов для апробирования своих теоретических результатов, а те экспериментальные данные, на которые он ссылается, недостаточны для подтверждения выводов его теории.

§ 4. Измерения скорости распространения турбулентного пламени, проведенные в Национальном советательном комитете по авиации (НАСА). В Кливлендской лаборатории НАСА Л. М. Боллинджер и Д. Т. Вильямс [5] с целью экспериментальной проверки изложенных выше теорий турбулентного пламени провели измерения скорости распространения пламени. Исследованные пламена стабилизировались на конце вертикальной трубки-горелки, длина которой была достаточной для обеспечения полностью развитого турбулентного течения в трубе. Авторы приняли во внимание тот факт, что внутренняя и наружная границы турбулентного пламени бунзеновской горелки являются нечеткими и что определение скорости распространения турбулентного пламени следует производить по положению мгновенного фронта пламени, а не по произвольным границам его. В соответствии с этим средняя скорость распространения турбулентного пламени определялась отношением

$$S_T = \frac{\dot{V}}{A}, \quad (4.1)$$

где \dot{V} — объемный расход газа через пламя и A — площадь средней поверхности пламени. Экспериментальное определение средней поверхности пламени производилось по фотографиям пламени, на которых эта поверхность

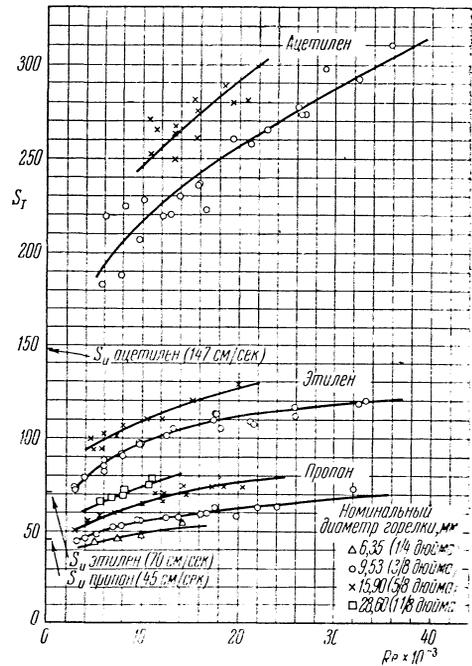


Рис. 64. Зависимость скорости распространения турбулентного пламени от числа Рейнольдса потока для пропана, этилена и ацетилена, по Боллинджеру и Вильямсу [5].

наносилась приблизительно посредине между внутренней и наружной границами пламени (фотография 7).

Полученные таким способом значения скорости распространения турбулентного пламени показаны на рис. 64 для смесей пропан — воздух, этилен — воздух и ацетилен — воздух. Величина отношения воздух — топливо подбиралась всегда с таким расчетом, чтобы скорость распространения турбулентного пламени была при этом максимальной. Полученные данные показывают, что скорость распространения турбулентного пламени возрастает с увеличением числа Рейнольдса, но не по линейному закону. Это

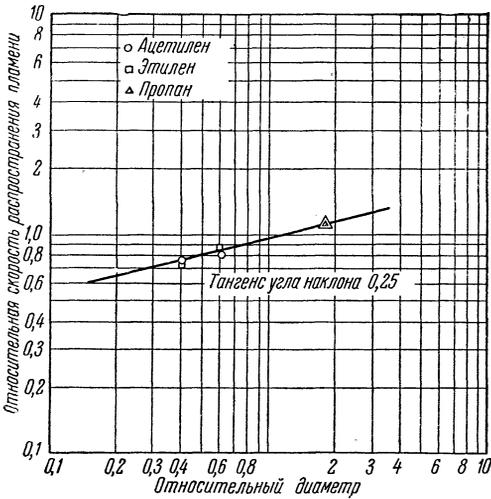


Рис. 65. Изменение относительной скорости распространения пламени в зависимости от относительного диаметра горелки по результатам опытов Боллинджера и Вильямса [5] на горелке диаметром 15,9 мм.

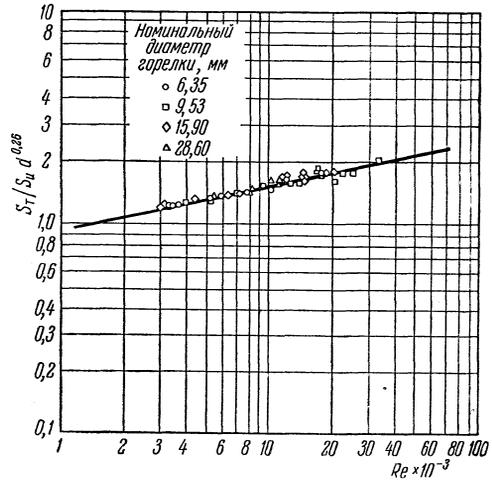


Рис. 66. Зависимость величины $S_T/S_u d^{0,26}$ от числа Рейнольдса для пропано-воздушных смесей, по Боллинджеру и Вильямсу [5].

возрастание вначале идет довольно быстро, а при больших числах Рейнольдса — намного слабее. Кроме того, измеренная скорость распространения турбулентного пламени возрастает с повышением нормальной скорости распространения пламени и с увеличением диаметра трубки-горелки. Эти экспериментальные результаты находятся в противоречии с теорией Дамкёлера, согласно которой скорость пламени должна быть пропорциональна числу Рейнольдса и независима от масштаба турбулентности. Кроме того, эти опытные данные не согласуются и с формулой Щелкина

$$S_T = S_u \sqrt{1 + b \left(\frac{u'}{S_u} \right)^2}, \quad (4.2)$$

которая требует независимости величины S_T от масштаба турбулентности, почти линейного возрастания ее с увеличением интенсивности турбулентности и независимости от нормальной скорости распространения пламени при высокой интенсивности турбулентности.

Боллинджер и Вильямс показали, что для представления полученных ими экспериментальных данных эмпирической формулой необходимы три независимых параметра. В качестве этих параметров они выбрали нормальную скорость распространения пламени S_u , диаметр трубки-горелки d и число Рейнольдса набегающего потока $Re = \bar{U}d/\nu$. Показатель степени при нормальной скорости распространения пламени был принят равным единице. Показатели степени при диаметре трубки и числе Рейнольдса

определялись по экспериментальным данным, изображенным в логарифмическом масштабе. На рис. 65 показано изменение относительной скорости распространения пламени в зависимости от диаметра трубки. Определенный по этому графику показатель степени при диаметре трубки оказался равным 0,256. На рис. 66 величина $(S_T/S_u)d^{0,26}$ для пропано-воздушных смесей

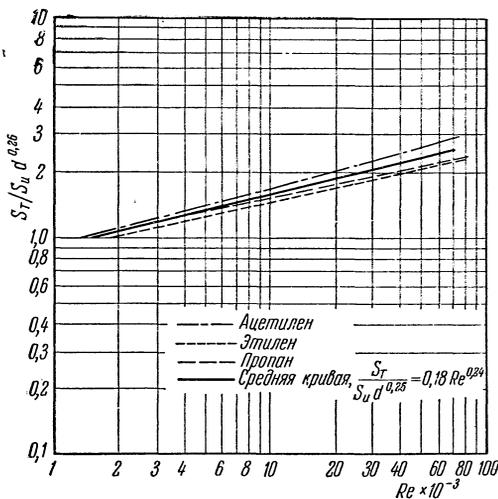


Рис. 67. Зависимость среднего значения величины $S_T/S_u d^{0,26}$ от числа Рейнольдса, по Боллинджеру и Вильямсу [5].

как большой скорости с целью определения влияния турбулентности на распространение пламени и выяснения условий устойчивости пламен. Пламена в этих опытах были ограничены стенками каналов, что представляло собой дополнительное усложнение условий развития пламени по сравнению с открытыми бунзеновскими пламенами, так как увеличение объема горячих продуктов сгорания приводит к возрастанию скорости потока и существенно изменяет распределение скоростей в зоне горения [6, 7, стр. 21—40].

Экспериментальная установка представляла собой канал прямоугольного поперечного сечения с размерами 3 дюйма \times 1 дюйм (76,2 мм \times 25,4 мм), стабилизация пламени в котором осуществлялась при помощи стержня, расположенного перпендикулярно к направлению потока. Боковые стенки канала были изготовлены из жаропрочного стекла «Викор», что позволяло производить визуальные наблюдения пламени и его фотографирование. Горючая смесь подводилась к каналу из ресивера через сопло со степенью поджатия по площади 25 : 1. При помощи этого устройства удалось уменьшить интенсивность турбулентности набегающего потока до величины, составляющей 0,5% от средней скорости. Интенсивность турбулентности можно было увеличивать посредством сеток с ячейками различных размеров, устанавливаемых на входе в канал, в котором происходило горение. Интенсивность и масштаб турбулентности набегающего потока измерялись при отсутствии пламени с помощью термоанемометра [8; см. также т. IX, главу F].

В опытах использовались два различных топлива — кэмбриджский городской газ и пропан. Коэффициент избытка воздуха изменялся в диапазоне между значениями, соответствующими богатому и бедному пределам срыва пламени. Скорость потока на входе в камеру сгорания изменялась от 5 до 100 м/сек.

изображена как функция числа Рейнольдса. Подобные графики были построены и для смесей ацетилен — воздух и этилен — воздух. Эти три кривые показаны на рис. 67 вместе с кривой, полученной путем осреднения. Эта средняя кривая может быть представлена следующей эмпирической формулой для скорости распространения турбулентного пламени:

$$S_T = 0,18 S_u d^{0,26} Re^{0,24} \text{ см/сек}, \quad (4.3)$$

где d измеряется в сантиметрах.

§ 5. Турбулентные пламена, ограниченные стенками канала.

В лаборатории исследования топлив Массачусетского технологического института было проведено много экспериментов по изучению распространения пламени в пото-

Скорость потока в той части канала, где происходило горение, определялась при следующих упрощающих предположениях. Считалось, что скорость на входе равномерно распределена по всему поперечному сечению, что в каждом поперечном сечении камеры сгорания давление приблизительно постоянно, а также что поперечной составляющей скорости и трением между слоями потока, движущимися с различной скоростью, и на стенках можно пренебречь. Конфигурация пламени и кинематика потока схематически показаны на рис. 68.

Здесь введены следующие обозначения: Y — половина ширины канала; W — ширина факела пламени (расстояние между двумя ветвями факела пламени); s — длина пламени от начального сечения до рассматриваемого поперечного сечения канала; p — давление газа; ρ_b — плотность продуктов сгорания; U_u — скорость свежей газовой смеси; U_b — скорость продуктов сгорания и F — доля продуктов сгорания, прошедших через произвольное поперечное сечение трубы.

Пусть ширина факела пламени в произвольном поперечном сечении канала будет W . Когда газ перемещается вниз по потоку на расстояние dx , то сгорает дополнительная порция газа и ширина факела пламени возрастает до значения $W + dW$. В то же время происходит падение давления на величину dp , вследствие чего скорость потока увеличивается. Рассматриваемое течение описывается тремя соотношениями: уравнением неразрывности

$$\rho_0 U_u (2Y - W) + \rho_b U_b W = \rho_0 (U_u + dU_u) (2Y - W - dW) + \rho_b (U_b + dU_b) (W + dW), \quad (5.1)$$

уравнением количества движения для элемента с объемом $2Y dx$

$$-2Y dp = \rho_0 (U_u + dU_u)^2 (2Y - W - dW) + \rho_b (U_b + dU_b)^2 (W + dW) - \rho_0 U_u^2 (2Y - W) + \rho_b U_b^2 W, \quad (5.2)$$

уравнением Бернулли для трубки тока горячего газа

$$-dp = \frac{1}{2} \rho_0 dU_u^2. \quad (5.3)$$

Общего решения этой системы уравнений получить пока не удалось, но, предполагая, что dp представляет собой конечную величину, все три неизвестные — dU_u , dW и dU_b — можно вычислить из приведенных выше трех уравнений. Доля сгоревшего газа в каждом поперечном сечении определяется из формулы

$$F = \frac{\rho_b U_b W}{\rho_0 U_0 2Y}. \quad (5.4)$$

Вычисления производились методом последовательных приближений. Полученное в результате вычислений распределение скоростей в зоне горения газовой смеси, соответствующей отношению $\rho_u/\rho_b=8$, изображено на рис. 69. Вследствие того, что плотность горячих продуктов сгорания намного меньше плотности холодной свежей смеси газов, одно и то же

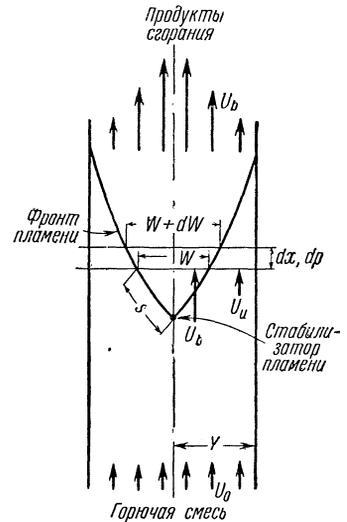


Рис. 68. Схематическое представление пламени и условий течения в зоне горения экспериментальной горелки лаборатории исследования топлив Массачусетского технологического института [6].

падение давления ускоряет продукты сгорания до большей скорости, чем свежую горючую смесь. Следовательно, распределение скоростей, которое является равномерным в начальном сечении камеры сгорания, изменяется

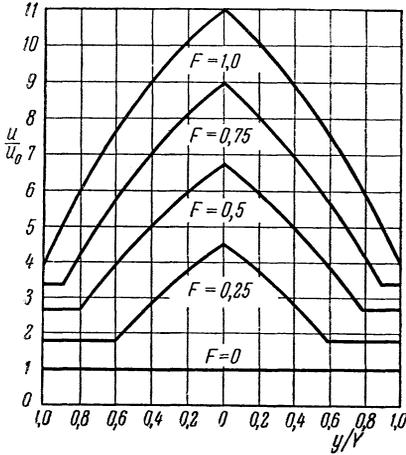


Рис. 69. Вычисленное распределение скоростей внутри канала горелки Мас-сачусетского технологического института при $Q_0/Q_b=8$, по Скёрлоку [6].

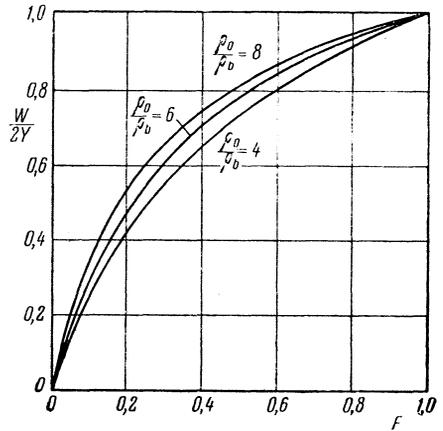


Рис. 70. Вычисленная зависимость ширины факела пламени W в зависимости от доли выгоревшего газа F для горелки Мас-сачусетского технологического института, по Скёрлоку [6].

под влиянием пламени, и в потоке возникают значительные градиенты скорости. Зависимость ширины факела пламени W от доли сгоревшей газовой смеси показана на рис. 70.

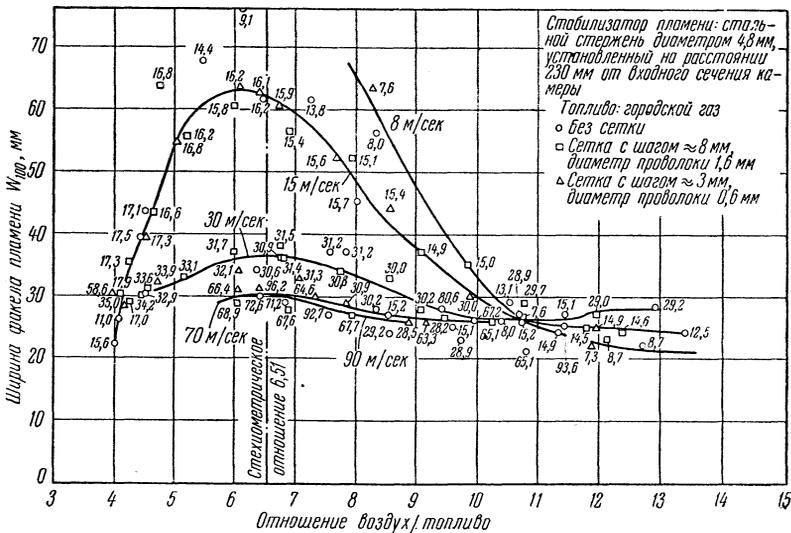


Рис. 71. Экспериментальные значения ширины факела пламени W на расстоянии 100 мм от стержневого стабилизатора в зависимости от отношения воздух/топливо при различных скоростях газа на входе в камеру, по Скёрлоку [6].

Скорость распространения пламени определялась посредством измерения длины пламени z (на фотографических изображениях пламени) и ширины

факела пламени W . Средняя скорость распространения турбулентного пламени для поперечного сечения пламени на длине s определялась из соотношения

$$S_T = \frac{\dot{V}}{A}, \tag{5.5}$$

где $\dot{V} = U_u Y F$ — объем газа, проходящего через пламя за единицу времени, а $A = s \cdot 1$ — площадь поверхности пламени. Следовательно,

$$S_T = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{U_u Y F}{s}. \tag{5.6}$$

Ширина факела пламени W , экспериментально определенная на расстоянии 102 мм от стабилизирующего стержня, показана на рис. 71 в зависимости от величины отношения количества воздуха к количеству топлива в смеси при значениях средней скорости на входе в камеру сгорания 8, 15, 30, 70 и 90 м/сек. Точные значения скорости в начальном сечении указаны для каждой экспериментальной точки непосредственно на графике. Интенсивность турбулентности набегающего потока составляла 0,4% при отсутствии турбулизирующей сетки и 2,3% при постановке сетки с шагом приблизительно 8 мм. Довольно неожиданным явился тот факт, что турбулентность набегающего потока оказывала очень слабое влияние на ширину факела пламени.

На рис. 72 представлены значения скорости распространения турбулентного пламени S_T , вычисленные на основании этих экспериментальных данных. В нижней части графика для сравнения приведены значения нормальной скорости распространения пламени S_u для данного состава смеси. Кроме того, пунктирными линиями изображены значения скорости распространения турбулентного пламени, вычисленные по теоретической формуле Щелкина

$$S_T = S_u \sqrt{1 + \left(\frac{u'}{2S_u}\right)^2}, \tag{5.7}$$

в которой интенсивность турбулентности набегающего потока была принята равной 2,3%. Экспериментально определенные значения скорости распространения турбулентного пламени оказались значительно выше теоретических величин, вычисленных по известной интенсивности турбулентности набегающего потока. Отсюда был сделан вывод о том, что вероятной причиной пренебрежимо малого влияния турбулентности набегающего потока на скорость распространения пламени является возникновение под влиянием какого-то иного возмущения сильной дополнительной турбулентности, которая полностью перекрывает турбулентность набегающего потока.

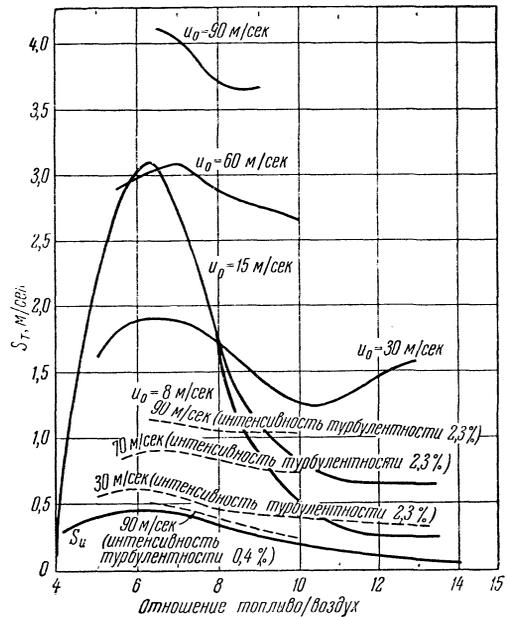


Рис. 72. Сравнение измеренных значений скорости распространения турбулентного пламени (сплошные линии) с результатами вычислений по формуле Щелкина $S_T = S_u \sqrt{1 + (u'/2S_u)^2}$ (пунктир), по-Скёрлоку [6].

Влияние стабилизатора как возможного источника дополнительной турбулентности было исключено ввиду того, что изменение диаметра стабилизирующего стержня от 4 до 13 мм пренебрежимо мало отражалось на ширине факела пламени. Было также обнаружено, что при горении за стабилизатором не возникает каких-либо вихрей.

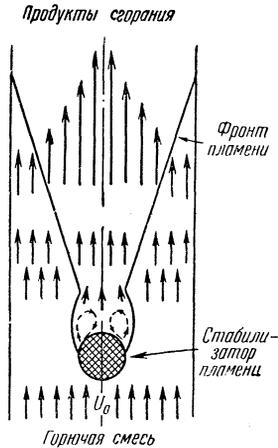


Рис. 73. Схематическое изображение потока в камере сгорания лаборатории исследования топлив Массачусетского технологического института, характеризующее большие градиенты скорости вблизи фронта пламени, по Скёрлоку [6].

Можно предположить, что источником дополнительной турбулентности являются большие градиенты скорости, создаваемые самим пламенем. Как показано на рис. 73, в области непосредственно за стабилизатором пламени скорость потока газовой смеси выше скорости завихренного потока за стабилизатором. Ниже по течению скорость потока сгоревших газов намного больше скорости свежей смеси. Эти большие градиенты скорости, вызванные пламенем, служат причиной образования вихрей и, в конечном счете, дополнительной турбулентности. Это был первый случай из всех исследований турбулентных пламен, когда к гипотезе о генерировании турбулентности пламенем привели тщательные измерения и был обнаружен механизм образования турбулентности в пламени. К сожалению, не представляется возможным вычислить интенсивность турбулентности, возникающей под воздействием градиентов скорости, и поэтому все предложенные теории распространения турбулентного пламени не могут быть экспериментально проверены на основании результатов этих опытов.

§ 6. Измерения скорости распространения турбулентного пламени в Калифорнийском технологическом институте. Многочисленные измерения скорости распространения турбулентного пламени и турбулентности набегающего потока были выполнены в лаборатории реактивных двигателей Калифорнийского технологического института [9]. Устройство горелки, применявшейся в этих опытах, показано на рис. 74. Выходное сечение горелки имело форму прямоугольника, длина большей стороны которого составляла 12 см, а меньшей — 1, 2 или 3 см. При таком соотношении длин получался приблизительно плоскопараллельный поток. Скорость потока в этих опытах изменялась в диапазоне от 100 до 500 см/сек. Турбулентность создавалась сетками различной формы и размеров, которые могли устанавливаться в набегающем потоке. Величины продольной и поперечной составляющих интенсивности турбулентности и их распределение в потоке, а также масштаб турбулентности измерялись при помощи термоанемометра в условиях отсутствия пламени. Нормальная скорость распространения пламени варьировалась посред-

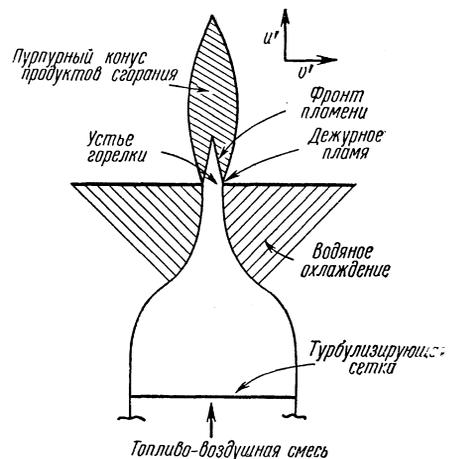


Рис. 74. Схематическое изображение экспериментальной горелки Райта Калифорнийский технологический институт [9].

ством изменения отношения топливо/воздух. Скорость распространения как ламинарного, так и турбулентного пламени определялась путем измерения высоты пламени или площади поверхности пламени и средней скорости потока на выходе из горелки. Экспериментальные значения скорости распространения пламени представляют собой осредненные по всей поверхности пламени величины.

Отношение скорости распространения турбулентного пламени к нормальной скорости S_T/S_u было сопоставлено с величиной v'/S_u , где v' — поперечная составляющая скорости турбулентной пульсации, измеренная в центре выходного сечения горелки при отсутствии горения. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 75. Из анализа результатов этих опытов следует, что экспериментальные значения не согласуются с формулой Щелкина и очень хорошо описываются линейной зависимостью S_T/S_u от v'/S_u .

В этих опытах было обнаружено также, что хотя спектр и масштаб турбулентности значительно изменяются при использовании различных турбулизирующих решеток и соответствующих им чисел Рейнольдса, тем не менее между влиянием на распространение пламени сеток разного типа, а также горелок различных размеров нет никакого отличия; иными словами, изменение масштаба турбулентности не влияет на скорость распространения турбулентного пламени, если интенсивность турбулентности остается при этом постоянной.

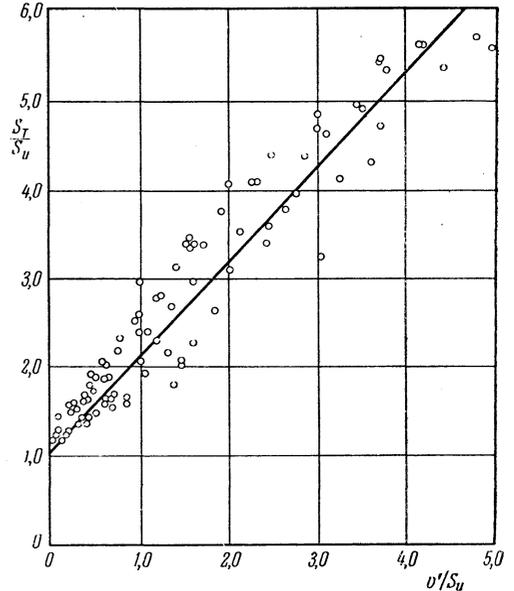


Рис. 75. Экспериментальная зависимость скорости распространения турбулентного пламени, измеренной в центре устья горелки, от интенсивности турбулентности, по Райту, Калифорнийский технологический институт [9].

§ 7. Другие экспериментальные исследования турбулентных пламен. Особенно подробное изучение турбулентных пламен, распространяющихся в трубах, проводилось в Нью-Йоркском университете М. В. Эвансом и его сотрудниками [7, стр. 168—176]. Исследовавшиеся пламена инициировались вблизи закрытого конца трубы диаметром около 10 см и длиной 240 см, заполненной горючей бутано-воздушной смесью. Кажущаяся скорость распространения турбулентного пламени измерялась по полосовым фотографиям, а структура пламени изучалась при помощи высокоскоростной (от 5000 до 9000 кадров в секунду) киносъемки их шпирен-изображений.

Оказалось, что кажущаяся скорость пламени, т. е. скорость, с которой пламя движется относительно трубы, возрастает примерно в десять раз, когда вблизи закрытого конца трубы помещена решетка, а пламя инициируется в области между закрытым концом трубы и решеткой. Как показала высокоскоростная киносъемка шпирен-изображений, через отверстия решетки выбрасываются струйки пламени, которые воспламеняют газ в трубе и создают разделенный на мелкие ячейки фронт пламени в противоположность довольно гладкому «нормальному» пламени, наблюдаемому в трубе при отсутствии решетки.

Несмотря на то, что эффект турбулентности в этих опытах был очень силен и высокоскоростная шпирен-киносъемка давала возможность подробно исследовать структуру пламени, непосредственное сравнение полученных экспериментальных данных с различными теориями распространения турбулентного пламени оказалось невозможным ввиду большой сложности явления периодического пламени.

Еще одна серия интересных опытов была проведена Г. Х. Маркштейном в Корнелльской аэронавтической лаборатории [7, стр. 162—167]. Маркштейн сделал попытку проверить справедливость предпосылки, положенной в основу известных теорий распространения турбулентного пламени, согласно которой турбулентности в зоне горения и в набегающем потоке одинаковы. Для исследования этой проблемы при возможно более простых условиях он провел наблюдение не турбулентных, а ламинарных пламен, подверженных воздействию акустических колебаний или возмущенных колеблющейся проволокой. Движение возмущенного фронта пламени можно было проследить во всех деталях при помощи высокоскоростной шпирен-киносъемки.

Было обнаружено, что площади поверхностей возмущенного и невозмущенного пламен одинаковы. Отсюда следует, что возмущения не влияют на нормальную скорость распространения пламени. Волны, образованные на поверхности фронта пламени этими возмущениями, распространяются по потоку со скоростью свежей газовой смеси, а их амплитуда возрастает по мере движения в этом направлении. Из установленного таким образом факта усиления возмущений фронтом пламени был сделан вывод о том, что интенсивность турбулентности в горючей газовой смеси может значительно усиливаться за счет турбулентности, созданной в зоне горения турбулентного пламени.

Наблюдения над пламенами, которые распространяются в запыленных потоках, приводят к результатам, полученным для пламен в предварительно перемешанных газах. Турбулентность может увеличивать скорость распространения пламени во много раз по сравнению с величиной, найденной для неподвижных пыле-газовых смесей [7, стр. 185—190].

§ 8. Турбулентность. В качестве введения в теорию турбулентных пламен дадим краткое описание понятий, используемых для характеристики турбулентных потоков. Подробное изложение вопросов, связанных с турбулентностью, можно найти в V томе настоящей серии.

Течение, при котором соседние слои жидкости скользят один по другому без перемешивания, называется ламинарным. Такое течение реализуется, например, в трубах малого диаметра при небольших скоростях потока. По мере увеличения скорости потока внезапно возникает сильное перемешивание, наложенное на осредненное движение жидкости, и одновременно с этим существенно изменяются такие характеристики потока, как распределение скоростей и падение давления. Такое наложенное беспорядочное вихревое движение называется турбулентным. Хаотичность, неупорядоченность являются характерной и существенной особенностью этого движения. Упорядоченная система вихрей или регулярные периодические колебания скорости не обладают свойствами перемешивания, характерными для хаотического движения, и не включаются в понятие турбулентности. Так как общие решения уравнений Навье—Стокса, которые описывали бы турбулентные движения, неизвестны, то точные количественные данные о турбулентных потоках могут быть получены только из экспериментов. Диапазон необходимых опытов, к счастью, существенно сокращается благодаря закону подобия, открытому Рейнольдсом. Согласно этому закону потоки в геометрически подобных системах являются подобными, если

безразмерные числа Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{Ud}{\nu}$$

этих потоков одинаковы. Здесь U — скорость потока; d — характерный размер системы, например диаметр трубы; $\nu = \eta/\rho$ — коэффициент кинематической вязкости жидкости.

Составляющие мгновенной скорости в некоторой точке потока в декартовых координатах могут быть записаны как суммы постоянного или медленно изменяющегося среднего значения составляющей скорости и пульсационной составляющей скорости

$$U = \bar{U} + u,$$

$$V = \bar{V} + v,$$

$$W = \bar{W} + w,$$

где среднее значение каждой пульсационной составляющей скорости равно нулю

$$\bar{u} = 0,$$

$$\bar{v} = 0,$$

$$\bar{w} = 0.$$

Однако среднее квадратичное значение пульсационной составляющей скорости отлично от нуля; эту величину принято обозначать так:

$$u' = \sqrt{\overline{u^2}},$$

$$v' = \sqrt{\overline{v^2}},$$

$$w' = \sqrt{\overline{w^2}},$$

причем величины u' , v' и w' обычно называют составляющими интенсивности турбулентности.

Перенос количества движения поперек потока жидкости осуществляется пульсационными составляющими скорости. Например, составляющие u и v переносят через единицу площади в направлении оси y в единицу времени величину \overline{quv} количества движения в проекции на ось x . Перенос этого количества движения эквивалентен касательному напряжению, так называемому рейнольдсову напряжению. Другими составляющими касательного напряжения являются $-\rho v\bar{w}$ и $-\rho w\bar{u}$; составляющие нормальных рейнольдсовых напряжений суть $-\rho\overline{u^2}$, $-\rho\overline{v^2}$ и $-\rho\overline{w^2}$.

В ранних теориях турбулентности, связанных с понятием «пути смешения», турбулентное движение описывалось по аналогии с движением молекул газа. Считалось, что малый объем газа до момента потери своей индивидуальности вследствие перемешивания с окружающей жидкостью проходит среднее расстояние l (путь смешения); это соответствует движению молекулы газа между двумя столкновениями. Произведение пути смешения l и средней пульсационной скорости u' называется коэффициентом турбулентного обмена

$$\varepsilon = lu',$$

что соответствует коэффициенту диффузии

$$D = \frac{1}{3} \bar{L}v_m$$

в кинетической теории газов.

Идя дальше по пути аналогии с кинетической теорией газов, мы видим, что кажущаяся вязкость, связанная с турбулентным движением, выражается в виде $\rho \epsilon$, а коэффициент турбулентной теплопроводности — в виде произведения $c_p \rho \epsilon$. Численное значение ϵ может быть получено только на основании опытных данных. Обычно величина ϵ в процессах переноса тепла и количества движения имеет различные значения.

Справедливость аналогии с молекулярным движением сильно ограничена, потому что в противоположность средней длине свободного пробега молекул в кинетической теории путь смещения определен недостаточно четко и не поддается прямым измерениям.

В более современных, «статистических», теориях турбулентности для характеристики структуры поля турбулентного потока используются статистические соотношения (корреляции) между различными составляющими скорости. Например, коэффициент корреляции между составляющими скорости u и v в некоторой точке определяется формулой

$$R_{uv} = \frac{\overline{uv}}{\sqrt{\overline{u^2}} \sqrt{\overline{v^2}}}.$$

Аналогичные коэффициенты корреляции можно записать и для других составляющих скорости или между компонентами скорости, измеренными в различных точках.

Характерная длина, или масштаб турбулентности, может быть определена различными путями при помощи коэффициентов корреляции. Пользуясь лагранжевым методом описания потока, т. е. следя за движением некоторой жидкой частицы, характерную длину можно определить соотношением

$$l_1 = u' \int_0^{\infty} R_t dt,$$

где R_t — коэффициент корреляции между составляющей скорости u жидкой частицы в некоторый момент времени и той же величиной по истечении промежутка времени t . Этот способ определения масштаба применяется в теории турбулентной диффузии и является строгим только в случае однородной турбулентности.

При эйлеровом методе описания потока масштаб турбулентности может быть охарактеризован длиной

$$l_2 = \int_0^{\infty} R_y dy,$$

где

$$R_y = \frac{\overline{u_1 u_2}}{u_1' u_2'}$$

есть корреляция между составляющей u пульсационной скорости в точке 1 и той же составляющей в другой точке 2, находящейся на расстоянии y от точки 1. Коэффициент корреляции является функцией расстояния y между этими двумя точками, причем $R_y = 1$ для $y=0$ и $R_y = 0$ для того предельного значения y , дальше которого не наблюдается статистической связи между составляющими u пульсационной скорости. Соотношения между величинами R_t и R_y и, соответственно, между l_1 и l_2 пока не известны. На основании экспериментальных данных Дж. Тэйлору удалось показать, что l_2 приблизительно в два раза больше, чем l_1 .

Составляющие интенсивности турбулентности u' , v' и w' , так же как и различные корреляционные функции, могут, вообще говоря, принимать

разнообразные значения. Простейшим случаем турбулентности является тот, когда в каждой точке поля турбулентности направление, в котором производится измерение составляющих скорости или коэффициентов корреляции, не оказывает никакого влияния на результаты измерений. Таковую турбулентность Дж. Тэйлор назвал изотропной. При изотропной турбулентности $u' = v' = w'$ и $\overline{uv} = \overline{v\omega} = \overline{\omega u} = 0$, поэтому касательные напряжения обращаются в нуль. Изотропная турбулентность может быть осуществлена на опыте при помощи сеток, устанавливаемых в потоке. Это устройство широко применяется для изучения затухания турбулентности. Чтобы охарактеризовать изотропную турбулентность, в большинстве случаев вполне достаточно двух величин, а именно: интенсивности и масштаба.

Разнообразные вихри, составляющие турбулентный поток, обладают различными размерами и скоростями, причем эти размеры и скорости распределены в широком диапазоне значений. Функция $F(k)$, которая описывает распределение турбулентной энергии в зависимости от волнового числа k , показывающего число волн на единицу длины, называется спектром турбулентности. Питание пульсационного движения энергией осредненного потока осуществляется через посредство вихрей самого большого размера. От этих больших вихрей энергия переносится ко все меньшим и меньшим вихрям и, наконец, поглощается вязким трением.

§ 9. Турбулентная диффузия. Диффузионные свойства турбулентного движения были подробно исследованы Дж. Тэйлором и другими авторами [10—17]. Проблема, рассмотренная Тэйлором, заключается в определении среднеквадратичного отклонения $\overline{X^2}$ частицы от ее начального положения под действием турбулентных пульсаций в заданном направлении X .

Изотропное турбулентное движение характеризуется интенсивностью турбулентности u' и коэффициентом корреляции $R_l = \overline{u u_l} / \overline{u^2}$, где u — составляющая пульсационной скорости частицы в направлении X в момент времени t_0 , а u_l — составляющая скорости той же частицы по истечении промежутка времени t . Тогда масштаб турбулентности определяется величиной

$$l_1 = u' \int_0^{\infty} R_l dt, \quad (9.1)$$

а характерное время — величиной

$$T = \int_0^{\infty} R_l dt. \quad (9.2)$$

Частица, которая в момент времени t_0 занимала положение, соответствующее $X=0$, колеблется около этой точки под действием беспорядочных турбулентных пульсаций и через промежуток времени t будет находиться на некотором расстоянии X от начальной точки. Если рассматривается большое число случаев, то по истечении того же промежутка времени частицы окажутся хаотично распределенными как в положительном, так и в отрицательном направлениях. Среднее значение отклонения X равно нулю, вследствие того что положительные и отрицательные составляющие скорости равновероятны. Но частицы не обязательно возвращаются в свою начальную точку, и поэтому среднеквадратичное значение отклонения $\sqrt{\overline{X^2}}$ отлично от нуля. Для вычисления значения $\sqrt{\overline{X^2}}$ определим сначала его изменение во времени

$$\frac{d}{dt} \overline{X^2} = 2X \overline{\frac{dX}{dt}} = 2u\overline{X}. \quad (9.3)$$

Из определения коэффициента корреляции имеем соотношение

$$\int_0^t \overline{uu_t} dt = \overline{u^2} \int_0^t R_t dt. \quad (9.4)$$

Левая часть этого уравнения может быть записана в виде

$$\int_0^t \overline{uu_t} dt = \overline{u \int_0^t u_t dt} = \overline{uX}. \quad (9.5)$$

Поэтому

$$\frac{d}{dt} \overline{X^2} = 2\overline{uX} = 2\overline{u^2} \int_0^t R_t dt. \quad (9.6)$$

Для промежутков времени t , которые малы по сравнению с характерным временем T , т. е. когда $t/T \ll 1$, величина коэффициента корреляции приблизительно равна единице для всего промежутка. Вследствие этого среднеквадратичное значение отклонения

$$\sqrt{\overline{X^2}} = u't \quad (9.7)$$

пропорционально промежутку времени.

Для промежутков времени t , которые велики по сравнению с характерным временем T , т. е. когда $t/T \gg 1$, интеграл $\int_0^t R_t dt$ имеет определенное предельное значение, которое равно характерному времени T . Отсюда

$$\frac{d}{dt} \overline{X^2} = 2\overline{u^2}T$$

и

$$\begin{aligned} \overline{X^2} &= 2\overline{u^2}T \int_0^t dt = 2\overline{u^2}Tt, \\ \sqrt{\overline{X^2}} &= \sqrt{2\overline{u^2}Tt}. \end{aligned} \quad (9.8)$$

Для таких промежутков времени, которые имеют порядок характерного времени T , т. е. когда $t \cong T$, величина интеграла $\int_0^t R_t dt$, а значит, и отклонения, зависит от формы корреляционной кривой $R(t)$. Предполагая для простоты, что коэффициент корреляции определяется формулой $R(t) = e^{-t/T}$, получаем:

$$\frac{d}{dt} \overline{X^2} = 2\overline{u^2} \int_0^t e^{-\frac{t}{T}} dt \quad (9.9)$$

и

$$\overline{X^2} = 2\overline{u^2} \int_0^t \int_0^t e^{-\frac{t}{T}} dt dt;$$

отсюда

$$\overline{X^2} = 2\overline{u^2}T [t - T(1 - e^{-\frac{t}{T}})]$$

II

$$\sqrt{\overline{X^2}} = \sqrt{2u'l_1t} \left[1 - \frac{T}{t} (1 - e^{-\frac{t}{T}}) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (9.10)$$

§ 10. Теория распространения пламени при крупномасштабной турбулентности. Последние экспериментальные исследования [18, 19] подтверждают выводы Дамкёлера относительно структуры пламен в потоке с крупномасштабной турбулентностью. На фотографии 5 турбулентное пламя при $Re=10\,000$ показано в том виде, каким оно представляется человеческому глазу. Проникнуть в его структуру можно с помощью мгновенного фотографирования его шпирен-изображения (фотография 6). Внутри толстого размытого фронта турбулентного пламени отчетливо виден тонкий искривленный мгновенный фронт пламени. Отдельные небольшие участки этого мгновенного фронта пламени относятся малыми массами газа, которые в течение короткого промежутка времени движутся как более или менее связанное целое. Средний размер этих газовых масс характеризуется масштабом турбулентности

$l_2 = \int_0^\infty R_x dx$, где $R_x = \overline{u_1 u_2} / \overline{u_2}$ — коэффициент корреляции составляющих скорости в двух соседних точках 1 и 2, находящихся друг от друга на расстоянии x . На хаотичное пульсационное движение небольших масс газа накладывается нормальная скорость распространения пламени, с которой фронт пламени движется относительно горючей смеси. По мере распространения фронта пламени по горючей смеси он в среднем через промежуток времени

$$t_1 = \frac{l_2}{S_{\text{лам}}} \quad (10.1)$$

внедряется в новую массу газа, движение которой не имеет какой-либо связи с движением газовой массы, только что содержавшей в себе фронт пламени. Поэтому среднее отклонение фронта пламени благодаря беспорядочным турбулентным пульсациям должно вычисляться в дальнейшем так, как будто он снова возникает в этом новом положении.

В течение промежутка времени t_1 фронт пламени отклоняется турбулентными пульсациями в среднем на величину $\sqrt{\overline{X^2}}$ вперед и назад. Отклонение в обратном направлении компенсируется процессом, который будет описан ниже. Средняя скорость отклонения фронта пламени крупномасштабными турбулентными пульсациями определяется поэтому соотношением

$$S_t = \frac{\sqrt{\overline{X^2}}}{t_1}. \quad (10.2)$$

Для случая слабой турбулентности, когда интенсивность турбулентности мала по сравнению с нормальной скоростью распространения пламени, т. е. когда $u'/S_{\text{лам}} = t_1/T \ll 1$, скорость распространения турбулентного пламени описывается зависимостью

$$S_t = \frac{\sqrt{\overline{X^2}}}{t_1} = \frac{u't_1}{t_1} = u', \quad (10.3)$$

т. е. она оказывается равной среднему квадратичному значению турбулентных пульсаций и не зависит от масштаба турбулентности и нормальной скорости распространения пламени. Этот результат был уже получен Дамкёлером из других соображений. К тому же выводу можно прийти на основании простых рассуждений, например путем сравнения распространения пламени с эстафетным бегом, при котором пламя всегда передается только

вперед посредством составляющей пульсационной скорости в этом направлении; но, как мы уже видели, этот результат справедлив только в случае слабой турбулентности. Как будет показано в дальнейшем, величина S_t представляет собой только лишь часть полной скорости распространения турбулентного пламени.

В случае сильной турбулентности, когда $u'/S_{\text{лам}} \cong t_1/T \gg 1$, средняя скорость отклонения пламени под действием турбулентного движения выражается формулой

$$S_t = \frac{\sqrt{\overline{X^2}}}{t_1} = \frac{\sqrt{2l_1 u' t_1}}{t_1} = \frac{\sqrt{2l_1 u' (l_2/S_{\text{лам}})}}{l_2/S_{\text{лам}}} = \sqrt{2u'S_{\text{лам}}}. \quad (10.4)$$

Здесь дополнительно предполагается, что l_1 приблизительно равно l_2 . Согласно уравнению (10.4) величина S_t при высокой интенсивности турбулентности возрастает только как корень квадратный из интенсивности турбулентности u' ; при этом S_t не зависит от масштаба турбулентности, а определяется нормальной скоростью распространения пламени.

В случае турбулентности с умеренной интенсивностью, когда $u'/S_{\text{лам}} \cong 1$, выражение для скорости распространения турбулентного пламени имеет вид

$$S_t = \frac{\sqrt{\overline{X^2}}}{t_1} = \sqrt{2u'S_{\text{лам}}} \left[1 - \frac{S_{\text{лам}}}{u'} \left(1 - e^{-\frac{u'}{S_{\text{лам}}}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (10.5)$$

Одно из обстоятельств, связанных с приведенными выше рассуждениями, требует более подробного объяснения. Отклонение частиц под действием турбулентной диффузии происходит с одинаковой вероятностью как в положительном, так и в отрицательном направлении. В противоположность этому стационарное турбулентное пламя движется с постоянной скоростью относительно газа, благодаря чему средняя ширина факела пламени также остается постоянной. Причина этого объясняется на рис. 76. На этом рисунке для последовательных непродолжительных интервалов времени (в течение которых турбулентное движение предполагается отсутствующим) показаны положения, которые занимал бы фронт пламени при нормальном распространении, начиная от произвольного волнистого фронта пламени, возмущенного, по предположению, турбулентными пульсациями. В тех зонах пламени, которые сдвигаются назад, к сгоревшему газу, фронт пламени наклоняется к среднему направлению распространения пламени, а отдельные участки этого фронта вскоре пересекаются друг с другом, что

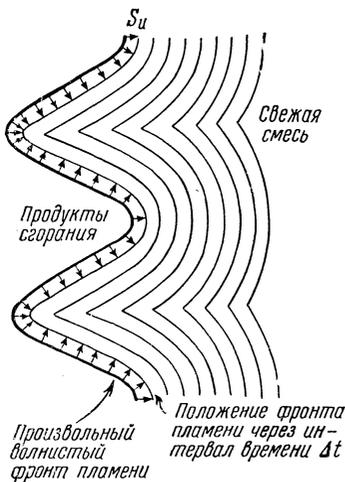


Рис. 76. Влияние нормального распространения пламени на развитие турбулентного фронта пламени [19].

приводит к появлению острых краев на задней стороне пламени. В зонах пламени, которые сносятся вперед под действием турбулентного движения, пламя становится приблизительно перпендикулярным к среднему направлению распространения, а затем образуется гладкая, слабо искривленная поверхность. Этот процесс объясняет характерную форму турбулентных пламен, наблюдаемую на всех мгновенных фотографиях пламени. Причина постоянства толщины факела пламени и равномерности скорости распространения также очевидна. Наклонно ориентированные элементы движутся вперед с увеличенной скоростью и тем самым не только компенсируют диффузию в обратном направлении, но и достигают в среднем той же скорости.

что и те элементы фронта пламени, которые продвигаются вперед благодаря турбулентной диффузии. Тот факт, что указанная компенсация является в среднем вполне точной, следует из постоянства ширины факела пламени.

Даже в тех областях, где фронт пламени перпендикулярен к среднему направлению распространения пламени, последнее передвигается вперед со скоростью, равной сумме нормальной скорости распространения и скорости, с которой пламя переносится турбулентным движением. Поэтому, чтобы получить полную скорость распространения турбулентного пламени S_T , к скорости S_t , обусловленной турбулентной диффузией, должна быть добавлена нормальная (ламинарная) скорость распространения пламени $S_{\text{лам}}$:

$$S_T = S_{\text{лам}} + S_t. \quad (10.6)$$

Зависимость полной скорости распространения турбулентного пламени от интенсивности турбулентности изображена на рис. 77. Так как при численных расчетах этих зависимостей в качестве единицы скорости была использована величина $S_{\text{лам}}$, то, следовательно, представленные здесь результаты справедливы для любого состава смеси. На этом графике показаны также кривые для двух предельных случаев: очень слабой и очень сильной турбулентности.

Основные выводы этой теории таковы: влияние крупномасштабной турбулентности на распространение пламени не должно зависеть от масштаба турбулентности; полная скорость распространения турбулентного пламени должна увеличиваться сначала линейно, а затем только как квадратный корень из интенсивности турбулентности; кроме того, нормальная скорость распространения (ламинарного) пламени должна оставаться важнейшим определяющим фактором при распространении пламени даже в случае очень высокой интенсивности турбулентности.

§ 11. Экспериментальное измерение скорости распространения турбулентного пламени. Для проверки теории распространения турбулентного пламени, описанной в § 10, были проведены измерения скорости распространения экспериментальных турбулентных пламен [19]. Экспериментальные пламена стабилизировались на конце вертикальной трубки горелки Буизена и окружались соосным воздушным потоком, служившим для предотвращения образования вихрей и перемешивания с окружающим неподвижным воздухом. Устройство головки горелки показано на рис. 78. Устойчивое пламя поддерживалось даже при достаточно больших значениях скорости потока при помощи узкого кольцевого дежурного пламени на периферии выходного сечения трубки. Скорость окружающего потока воздуха поддерживалась равной скорости смеси. Эта скорость очень близка к скорости газообразных продуктов горения ввиду почти свободного расширения потока вокруг пламени. Но даже значительное отклонение скорости потока воздуха от этого выбранного значения не оказывало какого-либо заметного влияния на форму и размеры пламени.

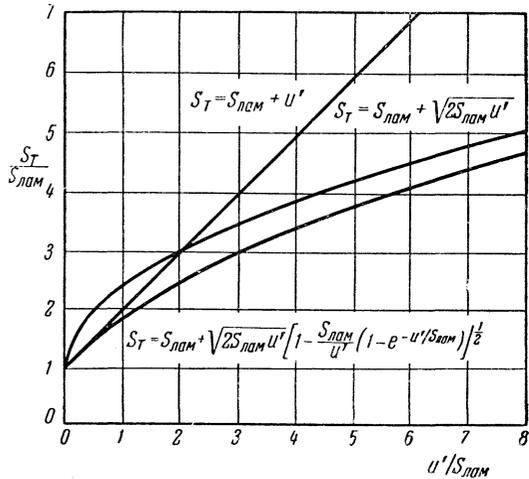


Рис. 77. Теоретическая зависимость полной скорости распространения турбулентного пламени от интенсивности турбулентности, отнесенной к скорости распространения ламинарного пламени $S_{\text{лам}}$ [19].

Турбулентность набегающего потока соответствовала турбулентности полностью развитого течения в трубе. В описываемых опытах не применялось никаких сеток для искусственной турбуликации потока. В качестве характеристики турбулентности потока использовалась величина радиальной составляющей интенсивности турбулентности v' , которая в случае пламен бунзеновского типа почти одинакова с составляющей интенсивности турбулентности, перпендикулярной к фронту турбулентного пламени. Данные об интенсивности турбулентности были получены на основании подробных измерений в турбулентных потоках, выполненных лабораторией НАСА в Лэнгли Филд [20].

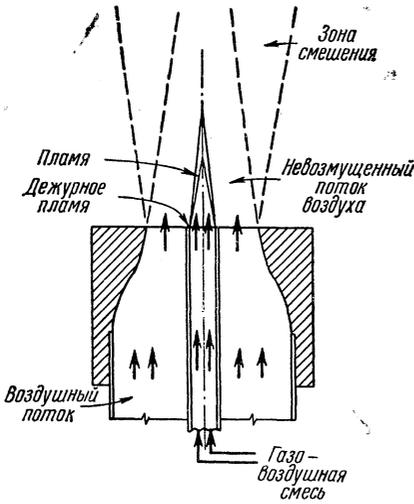


Рис. 78. Устройство горелки, применявшейся при измерениях скорости распространения турбулентного пламени в Бьюр шахт, Питтсбург, США [19].

турбулентности изменяются вдоль радиуса трубы и по высоте пламени. Поэтому для точного сравнения экспериментальных данных с результатами теоретического расчета требуется измерение местных значений скорости распространения турбулентного пламени. Величин, полученных путем осреднения по всей поверхности пламени, не достаточно для указанного сравнения. Местные значения скорости распространения турбулентного пламени определялись при помощи метода Гюи—Михельсона из соотношения

$$S_T = U \cdot \sin \varphi,$$

где U — средняя местная скорость потока, а φ — угол между осредненным фронтом турбулентного пламени и направлением скорости набегающего потока. Размытое турбулентное пламя не имеет определенных границ, которые могли бы характеризовать среднее положение фронта турбулентного пламени. Поэтому в качестве характеристики положения и ориентации среднего фронта пламени целесообразнее рассматривать наиболее вероятное положение мгновенного фронта пламени, чем более или менее неопределенные границы пламени. Наиболее вероятное положение фронта пламени с достаточной точностью определяется по максимальной яркости турбулентного пламени; поэтому последняя и была выбрана в качестве кри-

теристики турбулентности потока. В качестве характеристики турбулентности потока использовалась величина радиальной составляющей интенсивности турбулентности v' , которая в случае пламен бунзеновского типа почти одинакова с составляющей интенсивности турбулентности, перпендикулярной к фронту турбулентного пламени. Данные об интенсивности турбулентности были получены на основании подробных измерений в турбулентных потоках, выполненных лабораторией НАСА в Лэнгли Филд [20].

Скорость распространения пламени измерялась для стехиометрических смесей природного газа и воздуха с нормальной скоростью распространения пламени $S_u = 40,6$ см/сек, а также для стехиометрических ацетилено-воздушных смесей с нормальной скоростью распространения пламени $S_u = 175$ см/сек.

Скорость потока и интенсивность турбулентности изменяются вдоль радиуса трубы и по высоте пламени. Поэтому для точного сравнения экспериментальных данных с результатами

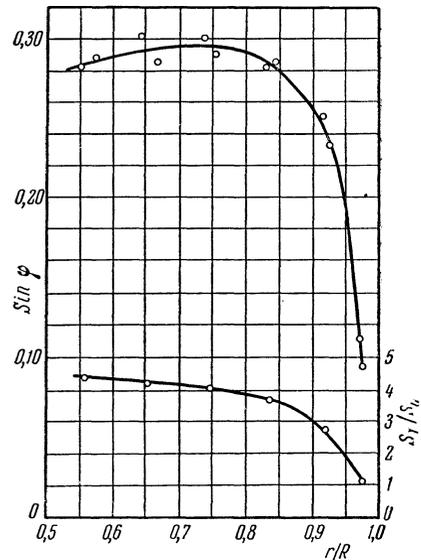


Рис. 79. Измеренные значения $\sin \varphi$ и $S_T/S_u \cdot Re = 25\ 000$. Пламя стехиометрической смеси ацетилен — воздух. Радиус трубки горелки $R = 15,8$ мм [19].

терия при определении среднего положения фронта турбулентного пламени. Местонахождение максимальной яркости определялось на эквидистантных горизонтальных линиях по фотоснимкам пламени, полученным при большой экспозиции (около 1 мин.), с помощью спектроскопического денситометра¹⁾. На фотографии 10 показан один из негативов, использованных для определения скорости распространения турбулентного пламени.

На рис. 79 измеренные значения $\sin \varphi$ и S_T/S_u изображены в зависимости от радиуса для пламени стехиометрической ацетилено-воздушной смеси. Число Рейнольдса набегающего потока составляло 25 000, а радиус трубки-горелки равнялся 1,58 см. Более подробные данные можно найти в [19].

Измеренные значения скорости распространения турбулентного пламени, вообще говоря, превышают величины, рассчитанные по теории § 10. Для более подробного анализа полученных результатов расчетным путем были определены значения интенсивности турбулентности набегающего потока, которые, будучи подставлены в теоретические зависимости, должны были давать скорость распространения турбулентного пламени, равную измеренной в опытах. Результаты вычисления интенсивности турбулентности приведены на рис. 80, где для сравнения показано действительное радиальное распределение интенсивности турбулентности набегающего потока. Интенсивность турбулентности в непосредственной окрестности стенки трубки близка к нулю, но с уменьшением величины r (соответствующим увеличению высоты) очень быстро возрастает и вскоре достигает значений, во много раз превышающих интенсивность турбулентности набегающего потока.

Полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены лишь в предположении, что само турбулентное пламя генерирует дополнительную турбулентность, минуя даже промежуточный шаг образования больших градиентов скорости в осредненном потоке. Часть генерированной пламенем турбулентности диффундирует обратно в набегающий поток и может, таким образом, оказывать влияние на распространение пламени, особенно верхней части пламени в случае бунзеновской горелки.

§ 12. Генерирование турбулентности турбулентным пламенем. Процесс порождения турбулентности турбулентным пламенем можно описать следующим образом [19].

При прохождении горючей смеси через мгновенный фронт пламени со скоростью, равной скорости распространения ламинарного пламени

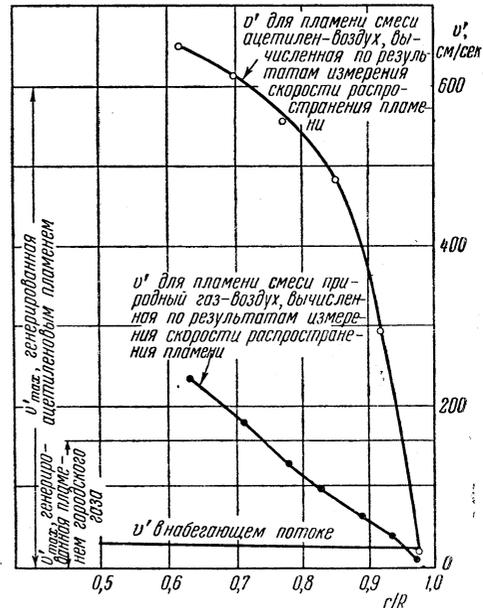


Рис. 80. Значения радиальной составляющей турбулентной пульсационной скорости в пламени v' , вычисленные теоретически по измеренной скорости распространения турбулентного пламени при $Re=50\ 000$ для пламен стехиометрических смесей природный газ — воздух и ацетилен — воздух. Радиус трубки-горелки $R=15,8$ мм. Средняя скорость набегающего потока 24,5 м/сек [19].

¹⁾ Прибор для определения плотности почернения эмульсии. (Прим. перев.)

$S_{\text{лам}}$, плотность ее благодаря нагреванию газа уменьшается от Q_1 до Q_2 . Вследствие этого продукты сгорания покидают фронт пламени с нормальной составляющей скорости $(Q_1/Q_2)S_{\text{лам}}$, измеряемой относительно фронта пламени. Последний можно рассматривать как источник, который создает дополнительную составляющую скорости газового потока величиной $[(Q_1 - Q_2)/Q_2]S_{\text{лам}}$. Эта составляющая скорости всегда перпендикулярна к мгновенному фронту пламени. В случае установившегося ламинарного пламени направление этой дополнительной скорости постоянно во времени. В противоположность этому мгновенный фронт турбулентного пламени находится в состоянии хаотичного пульсационного движения, которое приводит к пульсации направленияности небольших участков поверхности пламени. Соответ-

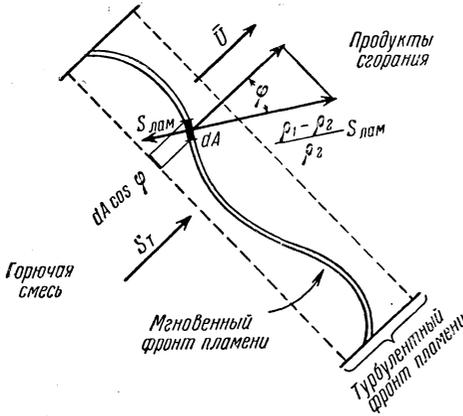


Рис. 81. Схематическое изображение поперечного сечения турбулентного пламени, представляющее вектор скорости $[(Q_1 - Q_2)/Q_2]S_{\text{лам}}$, генерированной мгновенным фронтом пламени в потоке газа, и среднюю составляющую этой скорости в направлении распространения пламени V_f [19].

ствует этому направлению вектора дополнительной скорости, порожденной пламенем, также беспорядочно пульсирует.

Обозначим через \bar{U}_f среднее за определенный промежуток времени значение составляющей постоянного во времени, но колеблющегося по направлению вектора скорости в направлении, перпендикулярном к среднему фронту пламени. Величина \bar{U}_f представляет собой среднее значение произведения $[(Q_1 - Q_2)/Q_2]S_u \cos \varphi$, и ее нельзя рассматривать как скорость, с которой горячие продукты сгорания покидают турбулентный фронт пламени. Величина этой средней составляющей вектора скорости \bar{U}_f для слабо турбулентных пламен будет большой, а с увеличением турбулентности пламени будет уменьшаться. Если из этого значения вы-

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} S_{\text{лам}} \cos \varphi. \quad (12.1)$$

честь среднюю скорость, то остаток хаотично распределенной скорости, генерированной пламенем, и составляет созданную последним турбулентность.

Схематический разрез турбулентного фронта пламени показан на рис. 81. Средняя площадь неразмытого, пульсирующего мгновенного фронта пламени, отнесенная к единице площади среднего фронта турбулентного пламени, составляет величину A . Упомянутая выше составляющая скорости, образованная в пламени, для элемента dA определяется выражением

$$\bar{U}_f = \left[\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} S_{\text{лам}} \cos \varphi \right] = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} S_{\text{лам}} [\cos \varphi], \quad (12.2)$$

где квадратные скобки обозначают средние величины.

Из рассмотрения рис. 81 следует, что $[\cos \varphi] = \frac{1}{A}$, так как

$$\int_0^A \cos \varphi dA = 1.$$

Поэтому

$$\bar{U}_f = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} S_{\text{лам}} \frac{1}{A}. \quad (12.3)$$

Относительная площадь A равна отношению турбулентной и ламинарной скоростей распространения пламени, так как крупномасштабная турбулентность не оказывает влияния на структуру мгновенного фронта пламени. Следовательно, $A = S_T / S_{\text{лам}}$, откуда

$$\bar{U}_f = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} S_{\text{лам}} \frac{S_{\text{лам}}}{S_T}. \quad (12.4)$$

Интенсивность турбулентности, генерированной пламенем, может быть вычислена по величине механической работы, совершаемой газом при движении через мгновенный фронт пламени под действием падения давления Δp , так как эта работа как раз и является источником дополнительной турбулентной энергии. В системе координат, в которой свежая смесь неподвижна (рис. 82), та часть работы расширения, которая преобразуется в кинетическую энергию, связанную с увеличением скорости в пламени, определяется соотношением

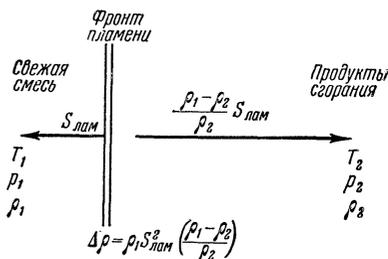


Рис. 82. Распространение ламинарного пламени. Фронт ламинарного пламени движется по свежей смеси со скоростью $S_{\text{лам}}$, продукты сгорания покидают фронт со скоростью $[(Q_1 - Q_2) / Q_2] S_{\text{лам}}$ относительно свежей смеси газа [19].

$$\int_{Q_1}^{Q_2} p d\left(\frac{1}{Q}\right) - p_2 \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}\right) = \frac{1}{2g} \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} S_{\text{лам}} \right)^2. \quad (12.5)$$

Здесь

$$\int_{Q_1}^{Q_2} p d\left(\frac{1}{Q}\right) = \text{полная работа расширения}$$

и

$$p_2 \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}\right) = \text{работа, совершаемая расширяющимся газом над окружающей средой.}$$

Часть этой работы расширения добавляется к кинетической энергии осредненного потока, соответствующей средней скорости \bar{U} ; оставшаяся доля работы составляет энергию генерированной пламенем турбулентности. Следовательно, полная интенсивность турбулентности, генерированной пламенем, определяется уравнением энергии

$$\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2 = \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} S_{\text{лам}} \right)^2 - \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} S_{\text{лам}} \frac{S_{\text{лам}}}{S_T} \right)^2, \quad (12.6)$$

где \bar{u}^2 , \bar{v}^2 и \bar{w}^2 — среднеквадратичные значения составляющих пульсационной скорости, генерированной пламенем. В случае ламинарного пламени, когда $S_T / S_{\text{лам}} = 1$, оба члена в правой части уравнения (12.6) равны и никакой турбулентности в пламени не создается. При увеличении отношения $S_T / S_{\text{лам}}$, т. е. по мере турбулизации пламени, генерированная пламенем турбулентность стремится к верхнему пределу

$$\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2 = \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} S_{\text{лам}} \right)^2, \quad (12.7)$$

или, если предположить равномерное распределение энергии по каждой из трех составляющих,

$$u' = v' = w' = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} \right) S_{\text{лам}}. \quad (12.8)$$

Эти максимальные значения интенсивности турбулентности, генерированной пламенем, вычисленные для смесей природный газ — воздух и ацетилен — воздух при числе Рейнольдса $Re=50\,000$, показаны на рис. 80 слева. Интенсивность турбулентности, соответствующая измеренной скорости распространения пламени, достигает и даже несколько превосходит максимальную вычисленную величину интенсивности турбулентности, генерированной пламенем как для ацетиленового пламени, так и для смеси природного газа с воздухом. В этих вычислениях скорость ламинарного пламени была принята равной нормальной скорости распространения пламени. Превышение интенсивности турбулентности, вычисленной по измеренной скорости распространения турбулентного пламени, над минимальным теоретическим значением может быть объяснено незначительным увеличением ламинарной скорости пламени, связанным с влиянием мелкомасштабной турбулентности. Величины v' для ацетиленового пламени, по-видимому, достигают максимального значения, немного превышающего измеренные значения; величины v' для пламени природного газа возрастают почти линейно даже в последних точках, где производились измерения, но форма этого пламени указывает на то, что скорость пламени и соответствующая величина v' , определенная по этой скорости, не могут сильно превышать последние измеренные значения.

Приведенные экспериментальные результаты указывают, как нам кажется, на справедливость изложенной выше теории турбулентного горения и образования турбулентности в пламени. Для окончательной экспериментальной проверки необходимо провести прямое измерение интенсивности турбулентности в турбулентном пламени или непосредственно за ним.

Согласно уравнению (12.8) максимальное значение интенсивности турбулентности, генерированной пламенем, пропорционально относительному расширению продуктов сгорания $(Q_1 - Q_2)/Q_2$ и скорости ламинарного пламени данной смеси. Скорость ламинарного пламени, которая, как показано в § 10, оказывает определяющее влияние на скорость турбулентного пламени, сохраняет свое значение также и в процессе образования турбулентности турбулентным пламенем.

Описанный здесь процесс генерирования турбулентности является специфическим, неотъемлемым свойством турбулентного пламени и происходит независимо от прочих условий. В самом деле, пламя может оказывать влияние на осредненный поток, приводя к образованию турбулентности вследствие поперечного градиента скорости в потоке, как показано в § 5. В этом случае доли турбулентной энергии, образующейся при различных процессах, являются аддитивными величинами.

Генерирование турбулентности пламенем проливает свет на явления, наблюдаемые при распространении пламени в трубах и описанные в § 1. Когда поток продуктов сгорания, выходящих из трубы, становится турбулентным, некоторая часть турбулентных вихрей диффундирует обратно в пламя. Возмущенное пламя само генерирует дополнительную турбулентность, вследствие чего происходит резкое и сильное увеличение скорости распространения пламени.

Наличие сильной турбулентности, генерированной турбулентным пламенем, подтверждается теньевым изображением пламени смеси природного газа с воздухом при числе Рейнольдса $Re=35\,000$ (фотография 11). Это пламя было окружено защитным кольцевым потоком воздуха, поэтому ника-

кой турбулентности не могло возникнуть за счет разности скоростей горячих продуктов сгорания и окружающего воздуха.

Влияние генерированной пламенем турбулентности на скорость горения показано на рис. 83, где изображена зависимость теоретической скорости распространения турбулентного пламени, отнесенной к скорости ламинарного горения, от интенсивности турбулентности, также отнесенной к этой величине. В таком представлении максимальная интенсивность турбулентности, генерированной пламенем, определяется соотношением

$$\left(\frac{u'}{S_{\text{лам}}}\right)_{\text{max}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2}.$$

Эта величина зависит только от состава смеси. Численное значение ее приблизительно одинаково для большинства стехиометрических топливо-воздушных смесей. Например, для пламени стехиометрической смеси природный газ—воздух имеем:

$$\left(\frac{u'}{S_{\text{лам}}}\right)_{\text{max}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = 3,88,$$

а для пламени стехиометрической смеси ацетилен — воздух

$$\left(\frac{u'}{S_{\text{лам}}}\right)_{\text{max}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = 4,11.$$

Энергии двух беспорядочных движений, т. е. турбулентности набегающего потока и турбулентности, генерируемой пламенем, являются аддитивными. Поэтому результирующая интенсивность турбулентности, которая как раз и оказывает влияние на скорость пламени, определяется соотношением

$$u'_r = (u'_a + u'_f)^{\frac{1}{2}},$$

где u'_r — результирующая интенсивность турбулентности, u'_a — интенсивность турбулентности набегающего потока, а u'_f — интенсивность турбулентности, генерированной пламенем; при этом предполагается, что турбулентность, создаваемая пламенем, сохраняет при своем действии полное значение интенсивности. Пример влияния генерированной пламенем турбулентности приведен на рис. 83 для случая, когда интенсивность турбулентности набегающего потока $u'/S_{\text{лам}} = 1,5$.

§ 13. Падение давления в пламени, диффузия турбулентности и толщина турбулентного пламени. В пламени с интенсивной турбулентностью большая часть кинетической энергии, выделенной за счет падения давления поперек мгновенного ламинарного фронта пламени

$$\Delta p_{\text{лам}} = Q_1 \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} \right) S_{\text{лам}}^2, \tag{13.1}$$

преобразуется в турбулентную энергию. Ввиду того что величина средней скорости \bar{U}_f является пренебрежимо малой, для увеличения средней скорости поперек турбулентного пламени требуется дополнительное падение

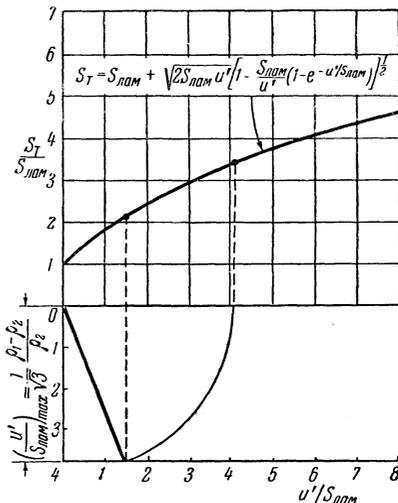


Рис. 83. Влияние турбулентности, генерированной пламенем, на скорость распространения турбулентного пламени.

давления. Если рассматривать турбулентное пламя в такой системе координат, в которой фронт турбулентного пламени неподвижен (рис. 84), то оказывается, что составляющая скорости, перпендикулярная к фронту турбулентного пламени, возрастает в пламени от $U_1 = -(S_T + u_1)$ до $U_2 = -[(q_1/q_2)S_T + u_2]$, где u_1 и u_2 — турбулентные пульсации скорости. Падение давления, необходимое для такого увеличения скорости, определяется по теореме количества движения

$$\overline{\Delta p_t} = q_2 \left(\frac{q_1}{q_2} S_T + u_2 \right)^2 - q_1 (S_T + u_1)^2, \quad (13.2)$$

или

$$\overline{\Delta p_t} = q_2 \left(\frac{q_1}{q_2} \right)^2 S_T^2 + q_2 \overline{u_2^2} - q_1 S_T^2 - q_1 \overline{u_1^2},$$

$$\overline{\Delta p_t} = q_1 \frac{q_1 - q_2}{q_2} S_T^2 + q_2 \overline{u_2^2} - q_1 \overline{u_1^2}.$$

Пренебрегая здесь членом $q_1 \overline{u_1^2}$ по сравнению с величиной $q_2 \overline{u_2^2}$ и вводя интенсивность генерированной пламенем турбулентности, имеем:

$$\overline{u_2^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{q_1 - q_2}{q_2} \right)^2 S_{\text{лам}}^2,$$

$$\overline{\Delta p_t} = q_1 \frac{q_1 - q_2}{q_2} \left[S_T^2 + \frac{1}{3} \left(1 - \frac{q_2}{q_1} \right) S_{\text{лам}}^2 \right]. \quad (13.3)$$

В большинстве случаев можно с достаточной степенью точности пользоваться формулой

$$\overline{\Delta p_t} = q_1 \left(\frac{q_1 - q_2}{q_2} \right) S_T^2. \quad (13.4)$$

Падение полного давления $(p_1 - p_2)$ представляет собой сумму величин $\Delta p_{\text{лам}}$ и Δp_t :

$$p_1 - p_2 = \Delta p_{\text{лам}} + \Delta p_t = q_1 \left(\frac{q_1 - q_2}{q_2} \right) (S_{\text{лам}}^2 + S_T^2). \quad (13.5)$$

Это соотношение справедливо в случае пламен, распространяющихся в неограниченной среде, где пламя влияет только на нормальную составляющую скорости потока. В случае пламен, распространяющихся в каналах, для увеличения скорости осредненного потока, соответствующего пониженной плотности продуктов сгорания, требуется дополнительное давление.

Турбулентность, генерированная турбулентным пламенем, уносится потоком. Однако вследствие резкого возрастания интенсивности турбулентности некоторая доля турбулентности диффундирует обратно в набегающий поток и в соседние трубки тока. Благодаря именно этой диффузии турбулентной энергии генерированная пламенем турбулентность может оказывать влияние на скорость распространения пламени, создающего турбулентность. Этим процессом диффузии обусловлен также тот факт, что нижняя часть турбулентного пламени лишь в очень незначительной степени подвержена влиянию турбулентных пульсаций, тогда как полный эффект турбулентности проявляется только на значительной высоте пламени (см. фотографию 9).

Фронт турбулентного пламени представляется нам утолщенным вследствие того, что мгновенный тонкий фронт ламинарного пламени быстро передвигается в пространстве, занятом турбулентным пламенем. В связи с тем, что в непосредственной близости от фронта ламинарного пламени генерируется турбулентность, средняя интенсивность турбулентности поперек фронта турбулентного пламени постепенно увеличивается от значения интенсивности турбулентности набегающего потока до своего максимального значения. В областях, граничащих со свежей смесью, интенсивность турбу-

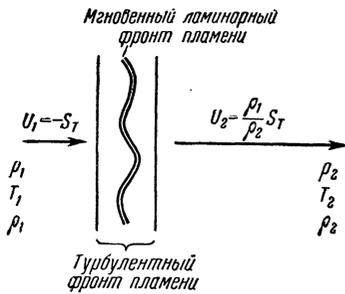


Рис. 84. Течение газа через турбулентный фронт пламени.

лентности намного меньше, чем средняя интенсивность турбулентности в пламени. Вследствие этого скорость распространения турбулентного пламени в этих областях ниже нормальной составляющей скорости потока. Мгновенный фронт пламени сносится потоком, и лишь изредка сильные пульсации могут на короткий промежуток времени возвращать это пламя обратно в эту область. В зонах турбулентного пламени, прилежащих к продуктам сгорания, наблюдается противоположный эффект. Здесь интенсивность турбулентности, а вместе с ней и скорость распространения турбулентного пламени выше, чем нормальная составляющая скорости потока, и поэтому мгновенный фронт пламени в этой области может сноситься потоком относительно редко.

Как результат всего этого вероятность пребывания мгновенного пламени в определенной точке будет наибольшей в средней зоне турбулентного фронта пламени, уменьшаясь в направлении к обеим его границам. Этот качественный вывод показывает, что генерированная пламенем турбулентность стремится стабилизировать толщину фронта турбулентного пламени, которая в противном случае постепенно увеличивалась бы под влиянием турбулентной диффузии.

§ 14. Распространение пламени при турбулентном движении горючей смеси. В случае турбулентного пламени бунзеновского типа, стабилизированного при помощи кольцевого «дежурного» пламени, в потоке большой скорости было обнаружено, что с увеличением скорости потока нижняя часть пламени становится менее яркой. При дальнейшем увеличении скорости потока на боковой поверхности пламени появляются дыры, через которые горючая смесь может вытекать, не воспламеняясь. В ходе всех этих изменений верхняя часть пламени, насколько можно судить по визуальным наблюдениям, остается неизменной (фотография 12).

Если скорость потока увеличивать дальше, то распространение пламени на небольшом расстоянии над дежурным пламенем полностью прекращается, а верхняя часть пламени исчезает. Остается лишь короткое незамкнутое кольцообразное пламя над дежурным пламенем. При достаточно больших скоростях потока это явление наблюдается даже в случае стехиометрической смеси. На фотографии 13 изображено подобное прерванное пламя, которое наблюдается в случае стехиометрической смеси природного газа с воздухом, вытекающей из трубки горелки и соприкасающейся с сильным кольцевым пламенем, причём воспламенение не имеет места. Это показывает, что при определенных условиях дальнейшее распространение пламени в горючей смеси прекращается даже несмотря на то, что в определенной части смеси имеется сильное пламя.

Прекращение распространения пламени всегда происходит в той зоне потока, где градиент скорости очень высок. Более тщательные наблюдения показывают, что распространение пламени легче прекращается в газовых смесях, которые имеют более низкую нормальную скорость распространения пламени, а также в трубках меньшего диаметра. Усиление дежурного пламени может предотвратить прекращение распространения пламени.

Подобное явление наблюдалось А. К. Скёрлоком [6] в случае пламен, распространяющихся в каналах и стабилизированных на стержнях. При определенных условиях распространение пламени по всему потоку горючей смеси прекращается, хотя за стабилизатором продолжает удерживаться укороченное пламя.

Рассмотренное явление прекращения распространения пламени можно объяснить уменьшением скорости распространения пламени при движении его в зоне большого градиента скорости. На рис. 85 схематически изображено ламинарное пламя в потоке с умеренным градиентом скорости. В точке 1.

где скорость потока невелика, составляющая скорости $U_1 \cos \varphi_1$, параллельная фронту пламени, мала; в точке 2, где скорость потока выше, составляющая скорости $U_2 \cos \varphi_2$, параллельная фронту пламени, намного больше, чем в точке 1. Поэтому длина каждого малого участка фронта пламени увеличивается, фронт пламени «растягивается» по мере движения из области пониженной скорости потока в зону более высокой скорости. Следовательно, тепло, отводимое из зоны реакции в свежую смесь, распределяется в увеличенном объеме газа, а в соответствии с этим скорость распространения пламени должна уменьшаться.

Условия течения и теплообмена в зоне подготовки ламинарного пламени, существующие в потоке с большим градиентом скорости, подробно

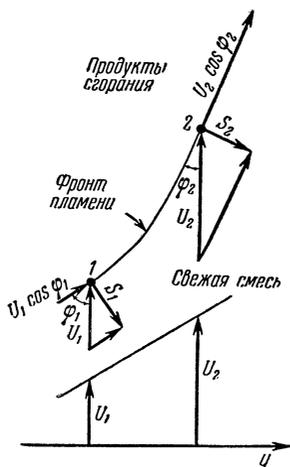


Рис. 85. Ламинарный фронт пламени в потоке с градиентом скорости.

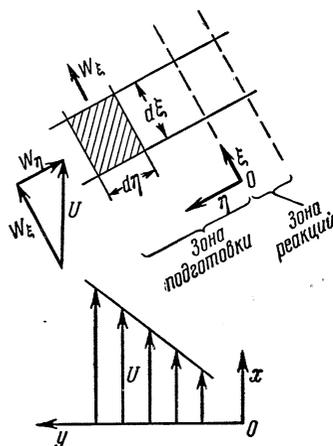


Рис. 86. Схематическое изображение элементарного объема зоны подготовки фронта пламени в потоке с градиентом скорости.

указаны на рис. 86. Здесь использованы две системы координат: одна система — x, y , причем ось x направлена по скорости осредненного потока U , а другая — ξ, η , где ось η направлена перпендикулярно к фронту пламени.

Скорость изменения количества тепла в элементарном объеме зоны подготовки определяется уравнением

$$\frac{dq}{dt} d\xi d\eta = \lambda \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \eta^2} d\xi d\eta + c_p \frac{\partial (qW_\eta \vartheta)}{\partial \eta} d\xi d\eta - c_p \frac{\partial (qW_\xi \vartheta)}{\partial \xi} d\xi d\eta, \quad (14.1)$$

где q — количество тепла в единице объема; t — время; λ — коэффициент теплопроводности; ϑ — избыточная температура газа относительно температуры набегающего потока; c_p — удельная теплоемкость свежей смеси; W_η — составляющая скорости газового потока, перпендикулярная к фронту пламени, и W_ξ — составляющая скорости потока газа, параллельная фронту пламени.

При установившемся процессе $dq/dt=0$ и уравнение (14.1) упрощается:

$$\lambda \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \eta^2} + c_p \frac{\partial (qW_\eta \vartheta)}{\partial \eta} - c_p \frac{\partial (qW_\xi \vartheta)}{\partial \xi} = 0. \quad (14.2)$$

Уравнение неразрывности имеет вид

$$\frac{\partial (qW_\eta)}{\partial \eta} - \frac{\partial (qW_\xi)}{\partial \xi} = 0. \quad (14.3)$$

Предполагая, что $\partial\vartheta/\partial\xi = 0$, можно на основании уравнений (14.2) и (14.3) получить соотношение

$$\lambda \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \eta^2} + c_p (\varrho W_\eta) \frac{\partial \vartheta}{\partial \eta} = 0. \quad (14.4)$$

В случае нормального, нерастянутого, фронта пламени $\varrho W_\eta = \text{const} = \varrho_0 S_u$, где ϱ_0 — плотность свежей газовой смеси на большом расстоянии перед фронтом пламени, а S_u — нормальная скорость распространения пламени. В случае пламени в потоке с градиентом скорости плотность тока ϱW_η набегающей струйки возрастает с увеличением η . В предположении о линейном распределении скорости потока будем иметь:

$$\varrho W_\eta = \varrho_0 S (1 + a\eta), \quad (14.5)$$

где коэффициент a характеризует нарастание скорости. Величина коэффициента a может быть вычислена по распределению скоростей осредненного потока U следующим образом:

$$\varrho W_\eta = \varrho_0 U \sin \varphi = \varrho_0 U_0 \sin \varphi + \varrho_0 \left(\frac{dU}{dy} \cos \varphi \sin \varphi \right) \eta, \quad (14.6)$$

где U — скорость осредненного потока при $\eta=0$. Принимая $\sin \varphi = S/U_0$ и $\cos \varphi \cong 1$, где S — уменьшенная скорость распространения пламени, получаем:

$$\varrho W_\eta = \varrho_0 U_0 \frac{S}{U_0} + \varrho_0 \frac{dU}{dy} \frac{S}{U_0} \eta, \quad (14.7)$$

или

$$\varrho W_\eta = \varrho_0 S (1 + a\eta), \quad (14.8)$$

где

$$a = \frac{1}{U_0} \frac{dU}{dy}. \quad (14.9)$$

Отсюда видно, что величина $1/a$ есть толщина зоны, внутри которой скорость потока возрастает на величину, равную U_0 .

Учитывая полученное соотношение для плотности тока, преобразуем уравнение распределения температуры в зоне подготовки пламени к следующему виду:

$$\lambda \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \eta^2} + c_p \varrho_0 S (1 + a\eta) \frac{\partial \vartheta}{\partial \eta} = 0. \quad (14.10)$$

После однократного интегрирования получаем отсюда соотношение

$$\frac{d\vartheta}{d\eta} = \left(\frac{d\vartheta}{d\eta} \right)_0 e^{-\frac{c_p \varrho_0 S}{\lambda} \left(\eta + \frac{a}{2} \eta^2 \right)}, \quad (14.11)$$

где $(d\vartheta/d\eta)_0$ — градиент температуры в точке воспламенения, величина которого определяется зоной реакции пламени.

В случае нормального фронта пламени в потоке с постоянной скоростью уравнение (14.11) преобразуется в виду

$$\frac{d\vartheta}{d\eta} = \left(\frac{d\vartheta}{d\eta} \right)_0 e^{-\frac{c_p \varrho_0 S u}{\lambda} \eta}. \quad (14.12)$$

Для того чтобы пламя поддерживалось непрерывно, температура набегающего потока в зоне подготовки должна быть увеличена до значения температуры воспламенения ϑ_0 . С учетом этого получим:

$$\int_0^\infty d\vartheta = \left(\frac{d\vartheta}{d\eta} \right)_0 \int_0^\infty e^{-\frac{c_p \varrho_0 S u}{\lambda} \eta} d\eta = \vartheta_0 \quad (14.13)$$

и

$$\left(\frac{d\vartheta}{d\eta}\right)_0 \frac{\lambda}{c_p \varrho_0 S_u} = \vartheta_0,$$

откуда

$$S_u = \frac{\lambda}{c_p \varrho_0} \frac{1}{\vartheta_0} \left(\frac{d\vartheta}{d\eta}\right)_0, \quad (14.14)$$

что является известным выражением для нормальной скорости распространения пламени.

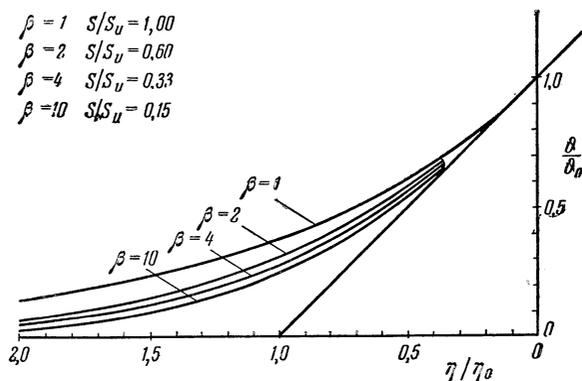


Рис. 87. Распределение температуры в зоне подготовки фронта пламени в потоке с градиентом скорости для различных значений β .

Распределение температуры в зоне подготовки нормального фронта пламени показано на рис. 87 в безразмерной форме. Длина η_0 определяется из соотношения

$$\frac{1}{\eta_0} = \frac{1}{\vartheta_0} \left(\frac{d\vartheta}{d\eta}\right)_0 = \frac{c_p \varrho_0 S_u}{\lambda}. \quad (14.15)$$

В случае пламени в потоке с градиентом скорости имеем:

$$\int_0^{\infty} d\vartheta = \left(\frac{d\vartheta}{d\eta}\right)_0 \int_0^{\infty} e^{-\frac{c_p \varrho_0 S}{\lambda} (\eta + \frac{a}{2} \eta^2)} d\eta = \vartheta_0. \quad (14.16)$$

Интегрирование здесь не может быть выполнено в элементарных функциях, но рассмотрение уравнения показывает, что с увеличением значения a скорость распространения пламени S должна уменьшаться, так как в противном случае газ никогда не смог бы достигнуть температуры воспламенения.

Численное интегрирование уравнения (14.16) было выполнено в безразмерной форме

$$\int_0^{\infty} \frac{d\vartheta}{\vartheta_0} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{S}{S_u} \left[\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) + \frac{\beta-1}{2} \left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^2 \right]} \frac{d\eta}{\eta_0} = 1, \quad (14.17)$$

где величина $\beta = 1 + a\eta_0$ характеризует поле скоростей. Распределение температуры в зоне подготовки пламени приведено на рис. 87 для случаев $\beta = 1$ (нормальный фронт пламени), когда $S/S_u = 1$; $\beta = 2$, когда $S/S_u = 0,6$; $\beta = 4$, когда $S/S_u = 0,33$, и $\beta = 10$, когда $S/S_u = 0,15$.

Полученные результаты показывают, что скорость распространения пламени может значительно уменьшиться, если скорость потока в зоне подготовки пламени заметно возрастет. Если скорость распространения пламени уменьшается, составляя при этом лишь небольшую долю от своего нормального значения, то распространение пламени может быть полностью прервано пульсациями скорости.

Представляет интерес вычислить то значение β для пламени стехиометрической смеси природного газа с воздухом в случае $Re=100\,000$, при котором происходит прекращение распространения пламени, в зависимости от размеров дежурного пламени. При $\lambda=0,578 \cdot 10^{-4}$ кал/см²°С сек, $c_p \rho = 0,31 \cdot 10^{-3}$ кал/см³ °С и $S_u=40$ см/сек имеем:

$$\eta_0 = \frac{\lambda}{c_p \rho S_u} = 0,466 \cdot 10^{-2} \text{ см.}$$

Распределение скоростей в турбулентном потоке в трубе вблизи стенки показано на рис. 88 [21, стр. 79]. Градиент скорости достигает очень высокого значения в ламинарном подслое у стенки. Используя данные, приведенные на рис. 88, можно представить величину $1/a$ в средней части ламинарного подслоя в виде

$$\frac{1}{a} = U \frac{1}{dU/dy} = \frac{1}{2} R \frac{68,4}{Re^{\frac{7}{8}}},$$

где R — радиус трубы. Для $R=1,58$ см и $Re=100\,000$ будем иметь:

$$\frac{1}{a} = 0,228 \cdot 10^{-2} \text{ см.}$$

Отсюда получим значение

$$\beta = 1 + a\eta_0 = 1 + \frac{0,466}{0,228} = 3,04,$$

при котором скорость распространения пламени уменьшается почти до половины своего нормального значения. С приближением к стенке величина β возрастает, а скорость распространения пламени продолжает уменьшаться.

На основании изложенной выше приближенной теории не представляется возможным определить точные условия, при которых прекращается распространение пламени, но эта теория все же показывает, что резкое изменение скорости приводит к прекращению распространения пламени. Кроме того, эта теория со всей определенностью показывает, что распространение пламени может быть нарушено только в таком потоке с градиентом скорости, для которого скорость внутри зоны подготовки фронта пламени увеличивается в несколько раз. Турбулентность может играть роль в окончательном прекращении распространения пламени, но ее основное значение заключается в том, что в турбулентном потоке могут иметь место достаточно большие градиенты скорости, которые и приводят к прекращению распространения пламени. Эта теория правильно объясняет также и другие экспериментальные факты. В более бедных смесях толщина зоны подготовки пламени больше; следовательно, в таких смесях прекращение распространения

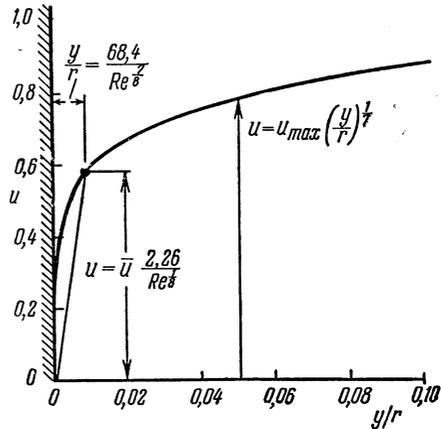


Рис. 88. Распределение скоростей в турбулентном потоке в трубе, показывающее ламинарный подслоя вблизи стенки [21].

пламени происходит легче. Увеличение размера дежурного пламени приводит к росту минимального значения U_0 и поэтому сильно уменьшает влияние градиента скорости на скорость распространения пламени.

§ 15. Устойчивость турбулентных пламен. Основные условия стабилизации пламени были получены Б. Льюисом и Г. Эльбе [22] и подробно описаны в главе VII. Льюис и Эльбе показали, что проскок и срыв ламинарных пламен, стабилизированных на краю трубки горелки, определяются градиентом скорости потока вблизи стенки. Л. М. Боллинджер и Д. Т. Вильямс [23] распространили определение устойчивости на случай турбулентного движения и показали, что срыв турбулентных пламен происходит при том же градиенте скорости на стенке, как и для ламинарных пламен. Этого результата и следовало ожидать, ибо турбулентность почти не оказывает влияния на нижнюю часть турбулентного пламени, что следует, например, из рассмотрения фотографии 13. Подробное описание экспериментальных наблюдений относительно устойчивости турбулентных пламен, стабилизированных на краю трубки-горелки, а также данные об устойчивости приподнятых турбулентных пламен и турбулентных диффузионных пламен приведены в главе IX настоящего тома.

Градиент скорости на стенке в турбулентном потоке в трубе, как показано на рис. 88, очень высок. Поэтому пламя может быть стабилизировано на краю трубки-горелки только при сравнительно небольшой скорости потока. При высокой скорости потока пламя может быть стабилизировано с помощью дежурного пламени, которое находится снаружи потока большой скорости и является, таким образом, непрерывным источником воспламенения, не зависящим от основного потока, как описано, например, в [19] и [24]. Эффективность дежурного пламени ограничена лишь прекращением распространения его в основном потоке поперек пограничного слоя с большим градиентом скорости; этот вопрос рассмотрен в § 14.

Другой метод стабилизации пламени в потоке большой скорости был описан Льюисом и Эльбе [22]. В следе за плохо обтекаемым телом, помещенным в поток смеси, образуется рециркуляционное вихревое движение, способное действовать как непрерывный источник поджигания обращенного пламени, т. е. пламени, которое начинается за плохо обтекаемым телом и распространяется оттуда наклонно, поперек потока горючей смеси. Циркуляционная вихревая зона получает тепло от пламени, переносит его вверх по потоку и поджигает горючую смесь, с которой она соприкасается. Различными исследователями [6; 7, стр. 21—44; 25] была проделана большая экспериментальная работа по определению соотношения между размерами и формой стабилизатора пламени и скоростью, при которой происходит срыв. Результаты этих исследований описаны в главе X, а также в XI томе настоящей серии [XI, E].

Срыв пламени при большой скорости потока происходит в том случае, когда количество тепла, получаемого циркуляционной зоной от горячих продуктов горения, становится недостаточным для поддержания высокой температуры, необходимой для воспламенения. В некоторых случаях наблюдаются два этапа срыва пламени. Сначала пламя перестает распространяться целиком по всему потоку горючей смеси, хотя имеется остаточное пламя, расположенное позади стабилизатора; при некотором увеличении скорости потока и это остаточное пламя также исчезает.

Опыты со стабилизаторами пламени и дежурными пламенами показывают, что проблема стабилизации пламени в потоке большой скорости имеет двойственный характер. Во-первых, при помощи стабилизатора пламени или дежурного пламени должен быть создан непрерывный источник поджигания и, во-вторых, должно быть обеспечено распространение пламени.

из области малых скоростей в поток большой скорости. Согласно результатам, приведенным в § 14, для выполнения последнего требования необходимо, чтобы относительное увеличение скорости внутри зоны подготовки фронта пламени было умеренным.

§ 16. Количественные данные о турбулентных пламенах. Следует признать, что наши знания в области турбулентных пламен являются в настоящее время еще недостаточными; они, например, не дают возможности точно определить размеры и форму турбулентного пламени, если даже известны

Таблица 13

Количественные данные о турбулентных пламенах

Число Рейнольдса	Радиус трубки, см	Скорость потока U , см/сек	Количество выделившегося тепла Q , ккал/час	Смесь газов	Высота пламени h , см	Диаметр пламени D , см	Ширина фронта пламени W , см	Нормальная скорость распространения пламени S_u , см/сек
10 000	1,58	490	1 120	Природный газ—воздух	12,62	3,28	1,15	40
25 000	1,58	1 220	2 800		23,14	4,00	1,72	40
50 000	1,58	2 450	5 560		34,28	4,11	1,61	40
75 000	1,58	3 680	8 280		43,08	4,10	1,54	40
100 000	1,58	4 900	11 300		58,82	4,71	2,06	40
75 000	2,54	2 320	13 630		38,40	6,05	2,10	40
100 000	2,54	3 085	18 420	53,08	7,10	2,63	40	
160 000	2,54	4 940	29 620	60,00	6,78	2,58	40	
25 000	1,03	1 810	2 190	Ацетилен—воздух	6,73	2,21	0,708	175
35 000	1,03	2 540	3 200		9,38	2,30	0,708	175
50 000	1,03	3 630	4 500		12,30	2,36	0,908	175
75 000	1,03	5 450	7 150		14,43	2,57	1,06	175
100 000	1,03	7 250	9 030		16,22	2,52	0,910	175
25 000	1,58	1 220	3 870		8,00	3,57	1,07	175
35 000	1,58	1 720	5 260	9,71	3,43	1,07	175	
50 000	1,58	2 450	7 250	12,93	3,53	1,18	175	

параметры набегающего потока и величина нормальной скорости распространения пламени. Мы можем вычислить ожидаемое максимальное значение скорости распространения турбулентного пламени, но не можем определить распределение скоростей распространения в нижней части пламени. Поэтому, чтобы оказать помощь конструкторам горелочных устройств в оценке размеров и формы открытых турбулентных пламен, была сделана серия фотографий пламен в смесях природного газа с воздухом и ацетилена с воздухом. Высота и максимальный диаметр видимого пламени, а также толщина фронта пламени — все эти данные собраны в таблице 13. Исследованные пламена были окружены кольцевым соосным потоком воздуха, скорость которого была равна скорости невозмущенного потока горючей смеси. Нормальная скорость распространения пламени в стехиометрической смеси природного газа с воздухом составляла 40 см/сек, а в стехиометрической смеси ацетилена с воздухом — 175 см/сек.

§ 17. Состояние исследований турбулентного пламени. Теория турбулентного пламени, изложенная в §§ 12—13, получила недавно дальнейшее развитие в направлении более подробного изучения факела турбулентного пламени [26, стр. 420—424]. Карловиц, Деннистон, Кнэпшеффер и Уэллс разработали метод ионизационного зонда [27, стр. 613—620], который

позволяет определять вероятность пребывания фронта пламени в произвольной точке факела турбулентного пламени. Этот метод делает возможным точное определение ширины факела турбулентного пламени, а также позволяет выполнить вычисление скорости выделения тепла в турбулентных пламенах. Ионизационный зонд также дает возможность непосредственно измерить «заполненность» пламени, которая является новым важным понятием при исследовании устойчивости пламени.

Теоретические расчеты находятся в хорошем соответствии с имеющимися опытными данными. Для полной экспериментальной проверки теории и определения границ ее применимости необходимы дальнейшие опыты. Они обязательно должны включать в себя измерение интенсивности турбулентности в самом факеле турбулентного пламени или непосредственно за ним. Это в свою очередь потребует разработки новых методов измерения, ибо существующие методы неприменимы для исследования высокотемпературных потоков. Кроме того, необходимо измерить скорость распространения турбулентного пламени или объем факела пламени при столь высокой интенсивности турбулентности набегающего потока, чтобы интенсивностью турбулентности, генерированной пламенем, можно было пренебречь.

Очень важные результаты относительно турбулентных пламен были получены недавно Дж. П. Лонгвеллом, показавшим, что при очень высокой интенсивности турбулентности турбулентное горение приближается к гомогенному объемному горению, при котором фронт пламени исчезает и скорость выделения тепла лимитируется только скоростью кинетической реакции [26, стр. 508—510]. Лонгвелл экспериментально показал, что скорость выделения тепла в стехиометрических топливо-воздушных смесях, ограниченная только скоростью реакции, составляет около $330 \cdot 10^6$ ккал/м³атм-час и пропорциональна приблизительно квадрату абсолютного давления. Полученная величина на порядок больше, чем скорости выделения тепла в используемых на практике горелочных устройствах; она возрастает с увеличением давления настолько быстро, что будет ограничивать скорость горения только лишь при давлениях, значительно ниже атмосферного.

Недавно был предложен новый подход к теоретическому исследованию турбулентных пламен [28], который позволяет обойтись без понятия об искривленном фронте пламени и рассматривает турбулентное пламя как зону распределенной по объему реакции. Экспериментальные данные, приведенные в подтверждение выводов этого исследования, могут быть объяснены и на основании изложенной здесь теории, что устраняет повод для отказа от этой очень полезной теории, которая дает возможность обойтись без рассмотрения химической кинетики горения при изучении влияния турбулентности на распространение пламени.

В числе других современных исследований турбулентных пламен следует отметить теорию распространения турбулентного пламени Скёрлока и Гроувера [26, стр. 215—247], основанную на рассмотрении турбулентного смещения фронта пламени, а также экспериментальную работу Больца и Барледжа [29], которые при помощи высокоскоростной киносъемки измерили скорость роста сферического пламени в турбулентном потоке.

Однако до сих пор у отдельных исследователей существует еще значительное различие точек зрения на теорию турбулентного пламени, что нашло свое выражение, например, на конференции круглого стола по турбулентным пламенам на четвертом симпозиуме по горению [27, стр. 661—664] и при обсуждении на коллоквиуме по горению в AGARD [26, стр. 263—274]. Надо надеяться, что дальнейшие эксперименты и измерения приведут к желаемому единству взглядов и вооружат конструкторов горелочных устройств мощной теорией турбулентного пламени.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Mallard M. E., Le Chatelier H. L., *Ann. mines* 4, 343 (1883).
2. Coward H. F., Hartwell F. J., *J. Chem. Soc. Part. II* 1996—2004 (1932).
3. Damköhler G., *Z. Elektrochem.* 46, 601—626 (1940). Английский перевод, *NACA Tech. Mem.* 1112, 1947.
4. Щелкин К. И., *ЖТФ* 13, 520—530 (1943).
5. Bollinger L. M., Williams D. T., *NACA Tech. Note* 1707, 1948.
6. Scurlock A. C., *Flame stabilization and propagation in high velocity gas streams. Project Meteor Rept.* 19, *Mass. Inst. Technol. Fuels Research Lab.*, 1948.
7. *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, Williams and Wilkins, 1949.
8. Levine R. S., *Construction and use of a hot wire turbulence measuring device. Project Meteor Rept.* 5, *Mass. Inst. Technol. Fuels Research Lab.*, 1947.
9. Wright F. H., *Measurements of flame speed and turbulence in a small burner, Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Progr. Rept.* 3—21, 1950.
10. Taylor G. I., *Proc. Roy. Soc. London* A20, 196—212 (1921).
11. Dryden H. L., *Quart. Appl. Math.* 1, 7—42 (1943).
12. Batchelor G. K., *Australian J. Sci. Research* 2, 437 (1949).
13. Batchelor G. K., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 48, 345 (1952).
14. Brier G. W., *J. Meteorol.* 7, 283 (1950).
15. Batchelor G. K., *Proc. Roy. Soc. London* A213, 349 (1952).
16. Townsend A. A., *Proc. Roy. Soc. London* A209, 418 (1951).
17. Uberoi M. S., Corrsin S., *NACA Tech. Note* 2710, 1952.
18. Karlovitz B., *Phys. Rev.* 77, 574 (1950).
19. Karlovitz B., Denniston D. W., Jr., Wells F. E., *J. Chem. Phys.* 19, 541 (1951).
20. Little B. H., Jr., Wilbur S. W., *NACA Tech. Note* 2361, 1951.
21. Прандтль Л., Титъенс О., *Гидро- и аэромеханика*, М.—Л., перев. с нем., Гостехтеоретиздат, 1932.
22. Lewis B., von Elbe G., *J. Chem. Phys.* 11, 75—97 (1934).
23. Bollinger L. M., Williams D. T., *NACA Rept.* 913, 1948.
24. Buttner H. J., Teasel R. C., *Flame holding requirements for stable combustion of gaseous mixtures flowing at high velocities. Project Squid Tech. Mem.* PUR-12 1949.
25. Williams G. C., *J. Aeronaut. Sci.* 16, 714—722 (1949).
26. *AGARD Combustion Colloquium*, Cambridge Univ., 1953. Butterworths, London, 1954.
27. *Вопросы горения и детонационных волн. Четвертый симпозиум (международный) по вопросам горения и детонационных волн*, перев. с англ., Москва, 1958.
28. Summerfield M., Reiter S. H., Kebely V., Mascolo R. W., *Jet Propulsion* 24 (4), 254 (1954).
29. Bolz R. E., Burlage H., Jr., *The influence of turbulence on flame propagation rates. Am. Rocket Soc. Paper* 153, Dec. 1954, New York.

ДИФФУЗИОННЫЕ ПЛАМЕНА

К. Воль, К. У. Шиммэн

§ 1. Введение. Пламя возникает в результате сложного взаимодействия химических и физических процессов. При заданной конфигурации структура и вид пламени определяются как способом и скоростью подачи топлива и кислорода, так и характером их взаимодействия между собой. Результирующая скорость взаимодействия зависит от скоростей протекания многочисленных элементарных процессов. В зависимости от условий решающее влияние на характеристики пламени может оказывать как тот или иной из этих процессов, так и целые их совокупности. Для того чтобы топливо и кислород вступили в химическую реакцию, они должны быть предварительно перемешаны. В двигателях Дизеля и в различных типах газовых турбин, реактивных двигателей и печей смешение происходит внутри камеры сгорания, вследствие чего оно становится неотделимой составной частью самого процесса горения. При использовании жидкого топлива смешению газовых компонентов предшествуют процессы распыливания, распределения по объему и испарения топлива; в нижеследующем обзоре эти процессы рассматриваться не будут.

Для того чтобы проникнуть в сущность процесса горения, целесообразно рассмотреть небольшое количество относительно простых и ясных, в смысле условий протекания, случаев. Наиболее изученным из них является горение газообразной химически однородной смеси топлива с кислородом или воздухом при ламинарном течении. Здесь также скорость горения определяется смешением, в частности, смешением газообразных продуктов сгорания со свежей горючей смесью. В этом случае смешение обусловлено диффузией некоторых продуктов сгорания из фронта пламени в направлении, обратном течению горючей смеси; проникнув на некоторое расстояние в горючую смесь, они затем вновь выносятся газовым потоком вместе с основной массой продуктов сгорания. Этот процесс сопровождается передачей тепла теплопроводностью. В результате протекания обоих этих процессов в одномерном потоке может возникнуть стационарное пламя. Крупномасштабная турбулентность не вносит, по-видимому, заметных возмущений в процесс, протекающий в непосредственной близости от фронта пламени; рассмотрение влияния, которое она оказывает на пламена предварительно перемешанных газов, выходит за рамки данного обзора.

Только что описанный процесс смешения следует отличать от процесса смешения, происходящего в так называемых диффузионных пламенах, которым, собственно, и посвящен данный обзор. В диффузионных пламенах топливо и кислород подаются раздельно; встречаясь, они образуют горючую смесь, которая, если ее поджечь, начинает гореть в самый момент своего образования. В этом случае пламя появляется на границе между топливной

и кислородной зонами. Образующиеся в пламени продукты реакции распространяются в обе стороны от этой границы; топливо и кислород, для того чтобы перемешаться и вступить в реакцию, должны диффундировать в противоположных этим потокам направлениях. Такое общее представление соответствует как ламинарному диффузионному пламени, в котором смешение обусловлено молекулярной диффузией, так и турбулентному диффузионному пламени, в котором быстрое образование молярной смеси, обусловленное крупномасштабным турбулентным переносом, существенно ускоряет образование горючей молекулярной смеси. В одномерном потоке образование стационарного диффузионного пламени невозможно; стационарное диффузионное пламя относительно простой структуры может быть получено как на границе между топливной и кислородной зонами, возникающей при истечении струи горючего газа в неподвижную окислительную среду, так и на границе двух параллельных потоков топлива и окислителя.

Процесс смешения топлива и окислителя зависит, конечно, от того, происходит ли в это время горение или нет, так как химическая реакция в зоне горения вызывает изменение температуры и состава смеси. До настоящего времени точной аналитической теории диффузионного пламени не существует. Однако описание некоторых свойств диффузионных пламен может быть, по-видимому, получено с помощью весьма упрощенных теорий. Это относится, в частности, к определению высоты диффузионных пламен над трубчатой или сопловой горелками в воздухе; при этом воздух может двигаться параллельно струе горючего газа или находиться в покое [1; 2, стр. 254, 266, 288; 3; 4]. Наиболее важным из допущений, принимаемых в этих теориях, является гипотеза о бесконечно большой величине скорости химической реакции, следовательно, о бесконечно малой толщине зоны горения, а также о том, что скорость распространения пламени, его положение и размеры зависят только от условий смешения.

Морфологически пламя характеризуется не только конфигурацией зон, в которых происходят химические реакции и которые можно наблюдать непосредственно невооруженным глазом и регистрировать с помощью обыкновенного фотографирования, но также распределением плотности внутри и вне видимых зон пламени, которое можно визуализировать с помощью теневой или шпирен-фотографии [2, стр. 288]. К числу других важных характеристик пламени относятся поля мгновенных и осредненных концентраций реагентов и основных продуктов горения [2, стр. 254, 256; 4], а также поля температур и скоростей. Два последних параметра были измерены, например, в одном специальном случае диффузионного пламени, а именно, во вторичной зоне горения бунзеновского пламени [5, 6].

В последнее время изучение химических процессов и распределения температуры в диффузионном пламени было предпринято Вольфхардом и его сотрудниками [7, 8, 9], которые исследовали излучение плоских пламен при различных давлениях. Это исследование выходит за рамки упомянутых до сих пор работ, так как оно относится к структуре ламинарной зоны горения конечной толщины и посвящено выяснению последовательности химических процессов, обусловленных взаимной диффузией топлива и окислителя.

§ 2. Ламинарные диффузионные пламена.

Высота пламени. Рациональной мерой для оценки развития процесса диффузионного горения может служить высота пламени. Предположим, что из горелки (трубки или сопла) известного диаметра вертикально вверх в окружающую окислительную среду вытекает струя топлива. Для данной горелки и для заданного вида топлива высота пламени, начиная с малых скоростей истечения, возрастает с увеличением скорости истечения, достигает максимума, а затем начинает уменьшаться. Незадолго до того,

как пламя достигнет максимальной высоты, его вершина начинает колебаться (турбулизироваться). Это явление как бы отделяет «ламинарные диффузионные пламена» от пламен «переходного типа». При дальнейшем увеличении скорости истечения область, охватываемая колебаниями, расширяется, приближаясь к горелке. Когда высота свободной от флуктуаций зоны сокращается до величины, равной нескольким диаметрам выходного отверстия горелки, дальнейшее расширение зоны, охваченной колебаниями, внезапно прекращается [2, стр. 254]. С этого момента высота пламени перестает зависеть от скорости истечения и «переходное пламя» превращается в «турбулентное пламя». В этом параграфе будут рассмотрены лишь «ламинарные диффузионные пламена», т. е. пламена, в которых колебания отсутствуют или весьма незначительны [1; 2, стр. 254, 288; 3].

Рис. 89. *a* — горелка, *b* — фронт пламени, *c* — осевая скорость топливной струи, *d* — направление диффузии топлива, *e* — направление диффузии кислорода.

Схема ламинарного пламени представлена на рис. 89. Допустим, что скорость химической реакции велика по сравнению со скоростью диффузии. Это означает, что сгорание локализовано в тонком слое между топливом и окислителем, а скорость распространения пламени определяется в первую очередь скоростями диффузии молекул топлива и окислителя через слой продуктов сгорания в зону горения. Согласно Бурке и Шуману [1] положение фронта пламени определяется как геометрическое место точек, в которых топливо и кислород (разбавленные продуктами сгорания) находятся в стехиометрическом соотношении или «в которых отношение количества горючего газа, диффундирующего наружу, к количеству кислорода, диффундирующего внутрь, удовлетворяет стехиометрическому уравнению полного сгорания горючего газа. Таким образом, в пламени в зоне окислителя не может существовать несгоревшего топлива, а в топливной зоне — непрореагировавшего кислорода, если только в самой струе горючего газа не содержалось первичного кислорода».

Бурке и Шуман исследовали в трубе струю горючего газа, окруженную кольцевым воздушным потоком, причем оба потока всегда имели равные и незначительные по величине (не выше $0,61 \text{ м/сек}$) начальные скорости. В этом случае форма пламени зависит от того, находится ли в кольцевом потоке больше или меньше кислорода, чем необходимо для полного сжигания внутренней струи горючего газа или смеси его с воздухом. Наблюдавшиеся при этих условиях формы пламени показаны на рис. 90.

Для теоретического анализа Бурке и Шуман предложили модель пламени, лишенную почти всех типичных для пламени особенностей. Эти авторы рассматривали ламинарное пламя как процесс изотермического смешения в однородном газе, в котором две различные трубки тока могут быть выделены лишь с помощью меченых молекул. Единственной связью между такой моделью и пламенем является высказанное выше утверждение о том, что фронт пламени устанавливается там, где исходные содержимые трубок тока встречаются в определенной пропорции (например, в стехиометрическом отношении, которое зависит от вида топлива и окислителя). Весьма примечательно, что с помощью такой грубо приближенной модели могут быть, оказывается, описаны очень многие существенные особенности диффузионных пламен;

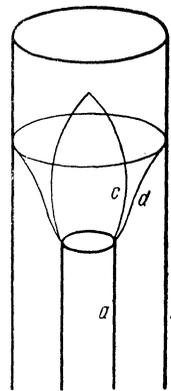


Рис. 90. *a* — внутренняя трубка, *b* — внешняя трубка, *c* — диффузионное пламя при избытке кислорода, *d* — диффузионное пламя при недостатке кислорода (Бурке и Шуман [1]).

описаны очень подробно при этом, од-

нако, остается справедливым и то, что применение такой модели строго ограничено.

Предположения Бурке и Шумана сводятся к следующему: 1) скорость химической реакции бесконечно велика, так что зона горения вырождается в геометрическую плоскость; 2) реакция горения происходит без изменения числа молей; 3) диффузия происходит только в направлении, перпендикулярном к массовому потоку; 4) скорости газа и воздуха в зоне пламени постоянны и равны скоростям в набегающих потоках; 5) коэффициенты диффузии всех компонентов постоянны и равны друг другу. Строго говоря, предположения 4) и 5) означают, что при горении не происходит, как указывалось выше, изменения температуры. Фактически же авторы предполагают, что влияния, которые оказывает изменение температуры на скорость течения и коэффициент диффузии, взаимно компенсируют друг друга (см. ниже).

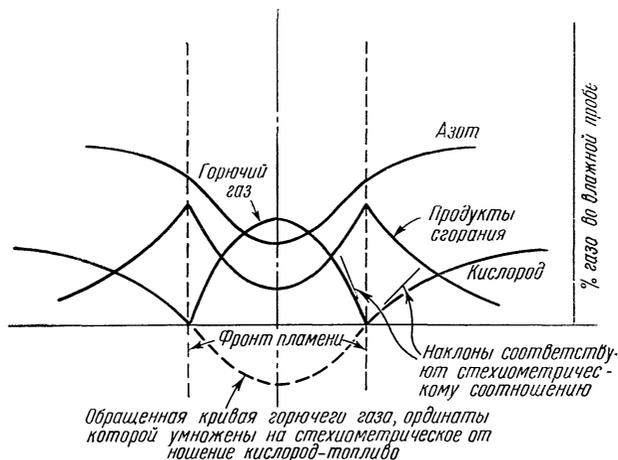


Рис. 91. Упрощенная схема распределения концентраций в типичном диффузионном пламени [2, стр. 254].

Считая, что концентрация топлива эквивалентна отрицательной концентрации кислорода, как это показано на рис. 91, заимствованном из работы [2, стр. 254], Бурке и Шуман упростили математическое решение задачи. Интеграл уравнения диффузии вполне удовлетворительно описывает формы пламен, показанные на рис. 90. Высотой пламени называется расстояние по вертикали от среза внутренней трубки до точки, в которой заканчивается процесс горения. В соответствии с рис. 90 для пламен с избытком кислорода эта точка лежит на оси, а для пламен с недостатком кислорода — на стенке внешней трубки. Подробное изложение работы Бурке и Шумана приведено в книге Льюиса и Эльбе [10, гл. IX]. Там показано, что для малых скоростей течения и высот пламени теория удовлетворительно объясняет зависимость высоты пламени от скорости течения, диаметра трубки, давления, начальной температуры, добавок к топливу инертного газа и различий в теоретически необходимом количестве воздуха на 1 моль топлива.

Иост [11, стр. 212] показал, что с помощью уравнения диффузии Эйнштейна $y^2 = 2Dt$ (y — среднее расстояние диффузии, D — коэффициент диффузии, t — время) можно, используя предположения Бурке и Шумана, получить приближенное уравнение для высоты диффузионного пламени при избытке кислорода. Он ввел обозначения $t^* = \frac{h_{low}}{u}$ (t^* — время, необходимое для завершения процесса горения, h_{low} — высота пламени при низкой скорости течения, u — средняя скорость во внутренней трубке) и $* = r$ (r — радиус

внутренней трубки) и получил, что

$$r^2 = \frac{2D \cdot h_{\text{low}}}{u} \quad \text{или} \quad h_{\text{low}} = \frac{\Omega}{2\pi D} \quad (2.1)$$

(Ω —объемный расход газа через горелку). Это уравнение почти так же хорошо объясняет влияние, которое оказывают на высоту пламени все упомянутые выше (за исключением двух последних) переменные, как и более сложное уравнение Бурке и Шумана. Для метано-воздушных пламен уравнение (2.1) дает правильный порядок абсолютных величин высоты пламени. В общем случае это, однако, не оправдывается, так как полученное уравнение не учитывает влияния теоретически необходимого для горения количества воздуха (см. ниже).

Хоттель и Хауторн [2, стр. 254], а также Воль, Гэзли и Капп [2, стр. 288; 3] рассмотрели случай, когда первичная струя горючего газа с большой скоростью вытекает в бесконечно большой объем воздуха, причем в струе допускается содержание первичного воздуха. Если использовать те же упрощающие предположения, которые были предложены Бурке и Шуманом, то можно показать, что пламя всегда оканчивается там, где фронт пламени достигает оси струи горючего газа. В этой точке концентрация топлива на оси становится равной нулю. Граничные условия в рассматриваемом случае отличаются от тех, которые имеют место при истечении струи горючего газа в ограниченный воздушный поток. В результате может быть выведено весьма простое уравнение для времени t^* , необходимого для завершения полного сгорания [2, стр. 254; 3].

Вначале рассмотрим истолкование этого уравнения, приведенное в работах [2, стр. 288; 3]. Это уравнение имеет вид

$$t^* = \frac{d^2}{-16D \ln \left[1 - \frac{X_{st}}{X_0} \right]}, \quad (2.2)$$

где d — диаметр выходного отверстия, D — коэффициент диффузии, X_{st} — молярная концентрация топлива в стехиометрической смеси и X_0 — начальная молярная концентрация топлива в струе горючего газа. Время t^* связано с высотой пламени следующим образом¹⁾:

$$h_0 = \int_0^{t^*} u dt = \bar{u} t^* = \frac{d^2 \bar{u}}{-16D \ln \left[1 - \frac{X_{st}}{X_0} \right]}, \quad (2.3)$$

где u — скорость по оси струи на произвольной высоте, а \bar{u} — средняя скорость струи. Аналогично с допущением (3) Бурке и Шумана величина \bar{u} приравнивается к скорости газа в выходном сечении горелки. Однако это допущение для струй, свободно распространяющихся в неограниченной среде, справедливо в большей степени, чем для струй, движущихся в ограниченном параллельном потоке газа (см. ниже). Величина $(\pi d^2 \bar{u})/4$ в этом случае равна объемному расходу газа через горелку. Это дает:

$$h_0 = \frac{\Omega}{-4\pi D \ln \left[1 - \frac{X_{st}}{X_0} \right]}, \quad (2.4a)$$

или приближенно

$$h_0 \cong \frac{\Omega X_0 \left[1 - \frac{X_{st}}{2X_0} \right]}{4\pi D X_{st}}. \quad (2.4b)$$

¹⁾ Индекс 0 указывает на то, что вычисление высоты пламени производилось по упрощенному уравнению (см. следующую страницу).

Для топлив, у которых X_{st} мало, особенно для тяжелых углеводородов, это равенство может быть еще более упрощено:

$$h_0 \cong \frac{\Omega X_0}{4\pi D X_{st}}. \quad (2.4в)$$

Уравнение (2.4в) имеет большое сходство с уравнением (2.1); оно учитывает, однако, имеющуюся цилиндрическую симметрию и, что более важно, концентрацию топлива в струе и теоретически необходимое для сгорания топлива количество воздуха. Для данного топлива высота пламени приблизительно пропорциональна ΩX_0 , т. е. расходу одного топлива, вне зависимости от того, добавлен ли в топливо первичный воздух или нет. Абсолютное значение высоты пламени определяется величиной $\Omega X_0/X_{st}$, т. е. секундным объемом топлива и воздуха, потребляемым в процессе горения, и коэффициентом диффузии. Если X_0 приближается к X_{st} , то оба приближенных уравнения (2.4б.) и (2.4в) перестают быть справедливыми, однако прежде чем это случится, становится несправедливым само уравнение для определения h_0 , так как горючая смесь делается однородной.

Пропорциональность высоты пламени скорости течения, как показывает опыт, сохраняет силу лишь при малых высотах пламен [1]. Для больших, но лежащих еще в области ламинарного течения, скоростей наблюдаемая высота пламени увеличивается в меньшей степени, чем следует из закона пропорциональности, хотя исчерпывающие в этом отношении эксперименты проведены только для струй, вытекающих в неподвижную воздушную среду. Согласно Барру струи пламени в ограниченном воздушном потоке ведут себя по-иному [25]. Что касается диффузионных пламен большой высоты, то получить для них точное решение, по-видимому, невозможно; поэтому для таких пламен были предложены полуэмпирические формулы [2, стр. 254; 3]. В любом диффузионном пламени, коротком или длинном, при переходе от его основания к вершине изменение средней температуры газов влечет за собой увеличение объема газа и коэффициента диффузии. Если пламя ограничено, то средняя скорость увеличивается пропорционально объему; если пламя горит в неограниченной среде, то вследствие расширения газов в боковом направлении скорость увеличивается в меньшей степени. Так как увеличение объема пропорционально T , а коэффициент диффузии пропорционален приблизительно $T^{3/2}$, то высота пламени, согласно уравнению (2.4б) или (2.4в), будет пропорциональна $(\bar{T}/T_0)^{-\frac{1}{2}}$, где \bar{T} — соответствующая средняя температура газов в пламени, а T_0 — начальная температура. Пока высота пламени невелика, величина \bar{T} от нее не зависит. С увеличением высоты пламени продукты сгорания все в большей степени скапливаются вокруг пламени в области малых скоростей. С одной стороны, это затрудняет протекание процесса диффузии (ведет к увеличению высоты пламени), так как увеличивается расстояние, на котором должна происходить диффузия, а с другой стороны, это благоприятствует диффузии (ведет к уменьшению высоты пламени) вследствие увеличения температуры и соответственно коэффициента диффузии. Вследствие сильной зависимости D от T увеличение D с избытком компенсирует влияние увеличения пути диффузии, так что в конечном итоге высота пламени будет уменьшаться. Поэтому следует ожидать, что наблюдаемое в опыте отклонение высоты пламени h_f от значения h_0 , получаемого из уравнения (2.4б), будет само по себе зависеть от высоты пламени. Простейшим образом эту зависимость можно получить, если разделить правые части уравнений (2.4а), (2.4б) и (2.4в) на величину $1+kh_f$ (k — постоянная) и заменить в левой части величину h_0 на h_f . В результате получим:

$$h_f = \frac{h_0}{1+kh_f}. \quad (2.5)$$

Для малых высот пламени полученные в этом случае уравнения переходят в хорошо обоснованные уравнения Бурке и Шумана, преобразованные применительно к открытым пламенам (уравнения (2.4а), (2.4б) и (2.4в)). Известно, что для ламинарных пламен большой и средней высоты величина kh_f значительно больше 1. В этом случае из уравнений (2.4б) и (2.5) с хорошей степенью приближения можно получить выражение¹⁾

$$h_f = \frac{1}{\sqrt{\frac{4\pi X_{st} k D_0}{\Omega X_0 [1 - (X_{st}/2X_0)]} + \frac{2\pi X_{st} D_0}{\Omega X_0 [1 - (X_{st}/2X_0)]}}}, \quad (2.6)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при комнатной температуре.

Справедливость этого уравнения была экспериментально проверена для ламинарных диффузионных пламен городского газа²⁾ (Ньюарк, Делавэр) в воздухе при широком диапазоне изменения расходов газа и для диаметров

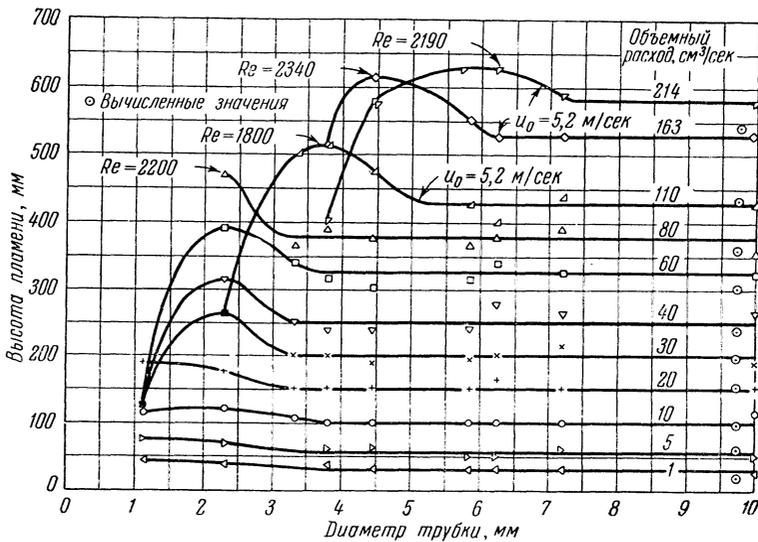


Рис. 92. Открытые пламена городского газа в воздухе. Влияние диаметра трубки на высоту ламинарного пламени 100%-ного газа при постоянном объемном расходе. Средняя весовая плотность $0,837 \text{ кг/м}^3$.

горелок, изменявшихся от 0,11 до 1 см. Так как было установлено, что в знаменателе преобладающее значение имеет первое слагаемое, то в широком диапазоне изменения расходов газа высота пламени приблизительно пропорциональна квадратному корню объемного расхода (см. ниже уравнение (3.6)). Рис. 92 приведен специально для того, чтобы продемонстрировать справедливость вытекающего из уравнения (2.6) вывода о независимости высоты ламинарного диффузионного пламени, при заданном объемном расходе топлива, от диаметра трубки. Линиями на этой фигуре представлены средние высоты пламен городского газа при заданной величине объемного расхода. Двигаясь справа налево, т. е. от больших диаметров трубок к меньшим или от низких значений чисел Рейнольдса к высоким, мы видим, что эти линии расположены горизонтально или что высоты пламен остаются постоянными

¹⁾ В работах [2, стр. 288] и [3] множителем k обозначена дробь $k/2D_0$.

²⁾ Состав газа: 35% H_2 , 15% CH_4 , 5% C_2H_6 , 6% $\text{C}_{2,5}\text{H}_{4,2}$, 12% CO , 0,8% O_2 , 5% CO_2 и 21% N_2 .

до самой точки, в которой начинается колебание пламен (см. ниже). Точки, расположенные вблизи правой рамки фигуры и отмеченные значком \odot , представляют высоты пламен, полученные из уравнения (2.6). Значение объемного расхода для каждой из этих точек указано на ближайших к ним горизонтальных линиях. Согласие между расчетными значениями и кривыми, проведенными по экспериментальным данным, по-видимому, вполне удовлетворительно.

Как показали опыты, для струи, содержащей 50% городского газа, высота пламени при постоянном объемном расходе изменяется с изменением диаметра трубки, что находится в противоречии с теорией. Это отклонение количественно было объяснено самовоспламенением при повышенной температуре смеси, содержащей 50% городского газа. Коэффициенты диффузии, вычисленные по этим данным, во всех случаях оказались правильными по порядку величин [2, стр. 288].

Выше мы упоминали, что Хоттель и Хауторн [2, стр. 254] также рассматривали ламинарное диффузионное пламя, исходя из уравнения (2.2). Введя обозначение

$$\Theta \equiv \frac{1}{-4 \ln \left[1 - \frac{X_{st}}{X_0} \right]}, \quad (2.7)$$

они преобразовали уравнение (2.2) к виду

$$\frac{\Theta \Omega}{\pi D} = t^* u_0 = \int_0^{h_f} \frac{u_0 dh}{u}, \quad (2.8)$$

где h — расстояние по вертикали от выходного отверстия, u_0 — скорость в сопле, а u — скорость газа на расстоянии h . В качестве определяющего параметра для u/u_0 было введено число Грасгофа и установлено, что эмпирическое уравнение

$$\Theta \Omega = \varphi(h_f, X_0) \quad (2.9)$$

не противоречит теории размерностей. Последнее уравнение записывается в следующем частном виде:

$$h_f = A \lg(\Theta \Omega) + B, \quad (2.10)$$

где A и B — постоянные, зависящие от рода топлива и начального коэффициента избытка воздуха. Уравнение (2.10) при малых объемных расходах не переходит в экспериментально проверенное уравнение (2.4а). Это уравнение хорошо согласуется с данными Ремберта и Хэслема [12]. Данные Воля, Гэзли и Каппа приближенно также описываются уравнением типа (2.10), хотя они имеют несколько другой, чем у Ремберта и Хэслема, характер изменения, что объясняется, возможно, тем, что первые пользовались в опытах трубками, а последние — соплами.

Другие работы по изучению физических и химических характеристик пламен.

Теория. Исследование структуры зоны горения в ламинарном диффузионном пламени было выполнено Зельдовичем [13]. Он основывался на предположениях, что коэффициенты диффузии для всех компонентов смеси одинаковы и равны коэффициенту температуропроводности $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ (λ — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность, c_p — удельная теплоемкость) и что потери тепла лучеиспусканием равны нулю. В результате автор пришел

к заключению, что если скорость химической реакции бесконечно велика, то горение происходит в смеси стехиометрического состава, а температура во фронте пламени равна температуре адиабатического горения однородной смеси стехиометрического состава. Более подробно с теорией Зельдовича можно познакомиться в упомянутой статье.

Экспериментальные исследования. Как следует из предыдущего обзора известных в настоящее время сведений, дальнейшие усилия должны быть, по-видимому, направлены в сторону экспериментальных исследований физических и химических характеристик пламени. Такие исследования

в настоящее время уже начали проводиться. Для этой цели применяются: химический анализ состава газов в различных частях диффузионного пламени, измерения температур, метод трассирующих частиц для определения скорости, прямое и теневое фотографирование пламени, спектроскопические измерения.

1. Химический анализ. Бурке и Шуман [1] отбирали пробы газов в различных точках вдоль оси факела пламени окиси углерода и нашли, что ни в одной из них нет следов свободного кислорода, которые бы указывали на то, что он проникает через фронт пламени. Хоттель и Хауторн [2, стр. 254] проанализировали пробы газов, взятые в нескольких точках по радиусу на трех различных расстояниях от среза сопла. Топливом служил водород. Ни в одном случае, при условии, что пламя не колеблется, не было обнаружено одновременного существования водорода и кислорода. В фронте

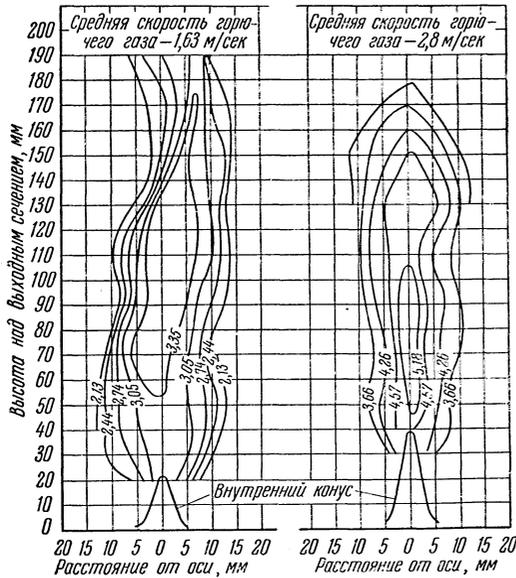


Рис. 93. Линии постоянных скоростей во вторичной зоне пламен гомогенных смесей городского газа (Ньюарк, Делавэр) с воздухом. Слева — при коэффициенте избытка воздуха 0,62, справа — при коэффициенте избытка воздуха 0,7.

те пламени, как показано на рис. 92, их концентрации падали до нуля.

2. Измерения температуры. Броди [14] измерил средние температуры и поглощательную способность частиц сажи на различных высотах ламинарного бутано-воздушного пламени эмиссионно-абсорбционным методом, используя для этого излучение в области линии натрия. Струя, вытекавшая с очень малой скоростью (0,457 см/сек), была окружена кольцевым воздушным потоком, скорость которого (8,23 см/сек) выбиралась так, чтобы не было колебаний пламени. Так как в этих пламенах был избыток кислорода, то факел пламени оканчивался на оси струи. Длина видимого пламени, выходящего из трубки диаметром 25,4 мм, составляла около 115 мм. Зона максимальной температуры находилась на высоте 33 мм над срезом сопла. Максимальное поглощение (концентрация сажи) наблюдалось для того же пламени на большой высоте, приблизительно на расстоянии 56 мм от среза сопла. Это объясняется постепенным расширением профиля температуры по мере увеличения высоты. Вблизи сопла сажа может образовываться лишь в узкой области высоких температур, прилегающей к зоне горения. На больших высотах от среза сопла расширение зоны высоких температур создает условия для образования сажи во внутренней части струи горячего газа.

Наивысшая из измеренных (при диаметре сопла 10,9 мм) температур составляла 1830° К, тогда как адиабатическая температура сгорания стехиометрической бутано-воздушной смеси равняется 2240° К. Аналогичное расхождение для топливо-воздушных диффузионных пламен было отмечено и Зельдовичем [13], между тем как Вольфхард и Паркер [7] нашли, что в зоне горения топливо-кислородных смесей достигается теоретическая температура горения. Зельдович объясняет полученные им результаты потерями тепла за счет излучения. По-видимому, разница между наблюдениями Броди и Зельдовича, с одной стороны, и Вольфхарда и Паркера, — с другой, объясняется, по существу, тем, что первые измеряли среднюю температуру светящейся цилиндрической зоны пламени, а последние — максимальную температуру в плоском фронте пламени (см. рис. 95).

Измерение температуры в ламинарном пламени богатой однородной смеси натурального газа (Питсбург, Пенсильвания) с воздухом было проведено Льюисом и Эльбе [5] (см. также [10, рис. 92, стр. 264]). Полученные данные, как подчеркивают авторы, указывают на существование вторичного процесса горения, т. е. горения, осуществляемого диффузионным механизмом. Это следует, во-первых, из того, что максимальные температуры находятся по обе стороны от внутреннего конуса в видимой зоне вторичного горения на такой высоте от выходного отверстия горелки, где уже образовался внешний защитный слой продуктов сгорания. Во-вторых, это следует из того, что температура на высотах, превышающих в два-три раза высоту внутреннего конуса, оказывается почти постоянной, поскольку в этой области пламени выделение тепла происходит только за счет вторичного процесса горения в пограничном слое пламени.

3. Измерения скоростей. Измерение скорости газа в богатых ламинарных пламенах смеси городского газа (Ньюарк, Делавэр) с воздухом и бутано-воздушных смесей было осуществлено Троем [6] при помощи стробоскопического освещения малых частиц — метода, ранее разработанного Льюисом и Эльбе [5] (см. также [34], J). Горелка представляла собой прямоугольную трубку шириной 9,4 мм. Высота внутреннего конуса составляла приблизительно 25 мм; измерения проводились на расстояниях до 200 мм от выходного отверстия горелки, т. е. главным образом в зоне вторичного горения. Так как линии тока были почти вертикальными, а также вследствие того, что в диффузионных пламенах не происходит значительного ускорения, различия между скоростями частиц и газа были незначительными и легко поддавались оценке. В качестве примера на рис. 93 приведено одно из полученных полей скорости в пламени городского газа (Ньюарк, Делавэр). Легко заметить, что зона относительно высоких скоростей (на рис. 93 для скоростей, превышающих 2,15 м/сек) на высотах, до которых производились измерения, остается почти цилиндрической, а скорости на оси в той же области почти постоянны. Величина осевой скорости (3,2—3,5 м/сек) приблизительно равна скорости истечения горючей смеси на оси горелки ($2 \cdot 1,63 = 3,26$ м/сек). Аналогичные явления наблюдались в бутановых пламенах при той же скорости истечения, а в пламенах городского газа — при больших скоростях, хотя в последнем случае измеренные скорости начинали уменьшаться вследствие более интенсивной передачи количества движения окружающей среде несколько раньше (на 140 мм от отверстия горелки). Следует отметить, что увеличение скорости, обусловленное расширением продуктов сгорания, и архимедова сила уравниваются тормозящим действием сил трения, так что в результате ускорение горящего потока сводится к нулю. Эти факты подтверждают справедливость принятого в работах [2, стр. 288; 3] предположения, что средняя осевая скорость в неограниченных диффузионных пламенах незначительно отличается от скорости в выходном сечении (см. обсуждение формулы (2.3)).

4. Изучение структуры зоны горения с помощью фотографии. Структура диффузионных пламен в неподвижном воздухе изучалась в [2, стр. 288; 3] с помощью прямого и теневого фотографирования. В качестве образца приведены фотографии 14, а и б. На фотографии 14, б видно, что границы между струей горючего газа и окружающими ее продуктами сгорания, а также между воздушной средой и оболочкой из продуктов сгорания характеризуются резкими градиентами плотности. Между этими двумя областями располагается зона горения. На теневой фотографии ее положение не заметно (хотя, конечно, она видна при прямом фотографировании). В пламенах же однородных смесей зона горения совпадает с зоной наибольшего градиента плотности. Причиной такого расхождения является то, что в пламенах однородных смесей горячие продукты сгорания распространяются только в направлении течения, тогда как в диффузионных пламенах они распространяются в обе стороны от зоны горения, создавая вокруг нее широкую область высоких температур. Струя горючего газа на фотографии 14, б остается прямолинейной и четко различимой до тех пор, пока оптическая неоднородность внешней оболочки пламени не закроет ее. Плавные очертания фронта пламени на фотографии 14, а свидетельствуют о том, что внутренняя струя горючего газа продолжается без каких-либо нарушений до еще больших высот. Ни регулярные волны, наблюдающиеся в нижней части оболочки пламени, ни беспорядочные оптические неоднородности в ее верхней части, располагающиеся на большом расстоянии от зоны горения (фотография 14, б), не оказывают существенного влияния (что подтверждается плавными очертаниями фронта пламени, фотография 14, а) на процесс диффузии, от которого зависит горение. Такие пламена называют поэтому ламинарными.

Эти замечания можно отнести также к фотографии 15, а, б, на которой изображен наиболее типичный случай ламинарного пламени. Здесь внутренняя струя горючего газа, так же как и на фотографии 14, б, ламинарна, а фронт пламени слегка деформирован (однако на его поверхности не заметно мелких волн). На основании молекулярно-диффузионного механизма можно было бы ожидать, что вершина пламени будет заостренной, как на фотографии 14, а. Однако ламинарные пламена при большом расходе газа по мере увеличения высоты расширяются, а их вершины (как показано на фотографии 15, а) становятся плоскими. Это объясняется, по-видимому, тем [3], что по мере увеличения высоты в пространстве между ядром струи горючего газа и фронтом пламени, где скорости течения меньше, чем на оси, скапливаются все в больших количествах горячие продукты сгорания. Это вызывает боковое расширение фронта пламени.

Волны на внешней оболочке пламени, видимые на теневой фотографии (фотографии 14, б и 15, б), являются, по-видимому, характерными для всех ламинарных пламен в неподвижной среде. Появление таких волн связано, вероятно, с неустойчивостью поверхностей разрыва в идеальной жидкости [15, стр. 374]. Когда между вязкими жидкостями поддерживаются стационарные поверхности разрыва, для образования заметной неустойчивости необходим постоянный источник возмущений, а также некоторый механизм для их усиления. В работе [3] начальное возмущение, вызывающее появление волн, приписывается внезапному боковому расширению горючих газов непосредственно над отверстием горелки, которое видно на всех теневых фотографиях пламени. Расширение в этой области происходит в результате интенсивного горения неразбавленного топлива и окислителя. Если в некоторой фазе волнового движения в эту область подводятся продукты сгорания, то расширение будет уменьшаться, и наоборот, оно будет увеличиваться, если в некоторой другой фазе продукты сгорания будут замещаться свежим воздухом. Таков, вероятно, механизм связи между волнообразованием и про-

цессом горения, в результате которого возникает резонанс и, следовательно, усиление волнового движения.

Распространение волн вверх обусловлено, вероятнее всего, перемещением самой среды, в которой они возникают, так что относительно этой среды волновое движение происходит только в радиальном направлении. Скорости вертикального движения газов, образующих фронт диффузионного пламени, до сих пор не установлены. При относительно высоких скоростях (при которых пламена турбулентны) в нижней части оболочки пламени волны не образуются. На несколько больших высотах возникают, по-видимому, волны с небольшой амплитудой, но так как сама высота, на которой в оболочке пламени начинают появляться нерегулярные возмущения, уменьшается с увеличением скорости, во многих случаях волны вообще не наблюдаются. Граничный случай представлен на фотографиях 16 и 17 турбулентного пламени, заимствованных из [3]. При высоких скоростях, когда количество сгорающего топлива, отнесенное к единице высоты пламени, незначительно, описанный выше механизм возникновения резонанса, по-видимому, не имеет места.

5. Спектроскопические измерения. Спектроскопическое исследование зоны горения диффузионного пламени было проведено Вольфхардом и Паркером [7, 8, 9]. Применявшаяся аппаратура была сконструирована таким образом, что соприкасавшиеся друг с другом потоки топлива и окислителя имели одинаковые начальные скорости, а граница раздела между ними вначале представляла собой плоскость. Исследованию были подвергнуты системы: аммиак — кислород, этилен — кислород, метан — окись азота, окись углерода — кислород и водород — кислород. Полученные результаты для пламени этилена с кислородом показаны на рис. 94. Температуры измерялись методом обращения спектральных линий как по D-линии натрия, так и по линии ОН. Газы в основной зоне реакции находятся в химическом равновесии, а максимальная температура близка к адиабатической температуре пламени для стехиометрических смесей, что подтверждает теоретический вывод Зельдовича [13]. В углеводородо-кислородных пламенах имеются две хорошо различимые зоны: со стороны топлива — желтая зона, окраска которой возникает в результате испускания света раскаленными частицами углерода, и со стороны кислорода — голубая зона. Между ними находится темное пространство. На некотором расстоянии от желтой зоны в сторону кислорода концентрация кислорода падает до нуля. Отсюда следует, что образование сажи в таких пламенах происходит в результате пиролиза углеводородов при отсутствии кислорода. Пары воды, окись углерода и двуокись углерода диффундируют в эту область из голубой окислительной зоны. Аналогичное разделение пламени на зону разложения топлива и зону окисления наблюдается в диффузионном пламени аммиака в кислороде. Появление на стороне, прилегающей к потоку топлива, излучения ОН, как показано на рис. 94, объясняется рассеянием частицами углерода света из зоны реакции. Это излучение появляется только в тех случаях, когда наблюдается образование сажи. Радикалы СН возникают, по-видимому, в результате реакции между молекулами ОН и C_2 . Присутствие в желтой зоне пламени радикалов C_2 авторы объясняют тем, что эти радикалы образуются главным образом вследствие испарения частиц углерода, после чего они термически возбуждаются.

Вольфхард и Паркер [7] приводят следующее сравнение между диффузионными и химически однородными пламенами: «...процесс горения во всех химически однородных газовых смесях начинается при высоком химическом потенциале, который резко уменьшается в зоне реакции..., с другой стороны, в основной зоне реакции диффузионного пламени никогда не образуются большие химические потенциалы. Вследствие диффузии состав газа

изменяется, однако сразу же происходит химическая реакция, которая восстанавливает равновесное состояние...».

Эти же авторы нашли, что с уменьшением давления основная зона реакции и зона разложения углеводородов в диффузионном пламени постепенно сливаются, а образование сажи уменьшается, так что при достаточно низком давлении оно совсем прекращается. Так как при понижении давления скорость реакции уменьшается, а коэффициент диффузии увеличивается, то становятся возможными образование химического потенциала и появление некоторых характерных особенностей особенно химически однородных

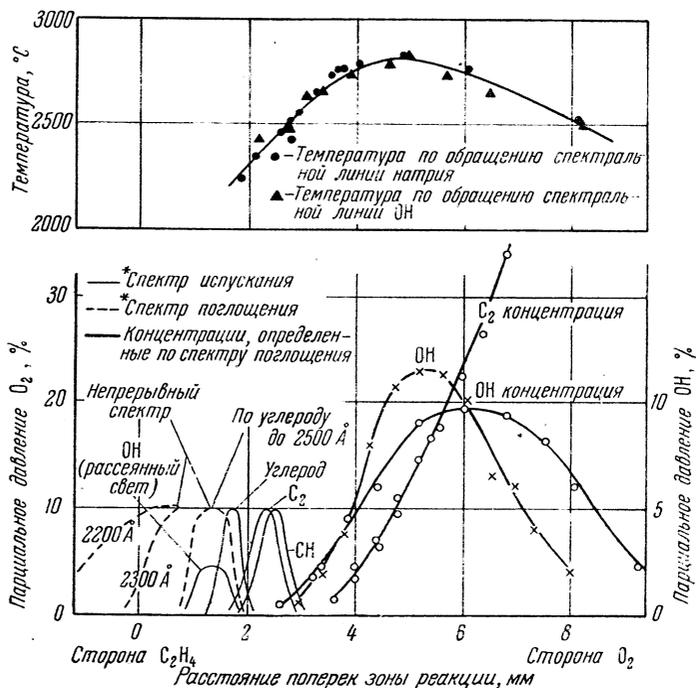


Рис. 94. Результаты измерения температуры и концентрации свободных радикалов в плоском этилено-кислородном диффузионном пламени [7]. *—количественные оценки только интенсивности.

пламен. Эта картина совпадает с данными Воля и Петерсона [16], наблюдавших слияние первичной и вторичной зон горения в обогащенном химически однородном пламени при низких давлениях ($1/8$ атм и ниже).

Сравнивая эти результаты с допущением о бесконечно большой скорости химической реакции, использованным в предыдущем параграфе, можно сказать, что для окислительных реакций такое допущение является целесообразным; однако для осуществления подготовительных реакций требуются зоны конечной ширины. Тем не менее маловероятно, что медленные подготовительные реакции должны быть завершены прежде, чем начнется окисление; другими словами, скорость выгорания топлива будет определяться не этими медленными реакциями, а диффузией, что соответствует ранее использованной модели пламени. Вольфхард и Паркер считают, что в топливо-воздушных диффузионных пламенах, в отличие от топливо-кислородных пламен, скорость реакции вследствие более низкой температуры сгорания уменьшается настолько, что «в зоне реакции может образоваться некоторый химический потенциал» и «диффузия перестанет быть единствен-

ным процессом, определяющим скорость реакции». Если это так, то следовало бы ожидать, что в зоне реакции кислород и топливо будут находиться одновременно в поддающихся измерению количествах. Однако, судя по имеющимся немногочисленным экспериментам, это, по-видимому, не имеет места.

Краткий обзор исследований по ламинарным диффузионным пламенам. Разработанная Бурке и Шуманом [4] весьма упрощенная теория ламинарных диффузионных пламен очень хорошо описывает влияние изменения различных переменных на размеры очень маленьких факелов и позволяет сравнительно хорошо определять абсолютные размеры таких пламен. Такие пламена образуются при горении струй горючих газов в параллельном кольцевом потоке воздуха равной скорости. Пламена больших размеров образуются в основном при горении струй горючих газов в неподвижной воздушной среде [2, стр. 254, 288; 3]. Для этих пламен теория Бурке и Шумана не пригодна. Сравнительное исследование ламинарных струй горючих газов, горящих в параллельно движущемся воздушном потоке и в неподвижной воздушной среде, пока отсутствует¹⁾. Введение в теорию Бурке и Шумана полуэмпирических поправок позволило использовать ее для определения высоты также и этих больших по размерам пламен. Эти поправки должны учитывать изменение коэффициента диффузии по температуре и накопление продуктов сгорания в зоне малых скоростей, расположенной вокруг струи горючего газа. Точные уравнения, описывающие движение газа, протекание химических реакций (тепловыделение) и диффузию участвующих в реакции веществ и продуктов сгорания, настолько сложны, что маловероятно, чтобы интегрирование таких уравнений увенчалось успехом. Однако, несомненно, следует приветствовать работы по созданию теории, описывающей форму и общую структуру ламинарного диффузионного пламени, которая основывалась бы на менее грубых, чем делалось до сих пор, упрощениях.

В то же время необходимы дополнительные эксперименты. Измерения высоты пламени не подкреплены в достаточной степени другими видами исследований, например измерениями концентрации, температуры и скорости в диффузионных пламенах (относительно концентрации см., однако, [2, стр. 254]). В дальнейшем необходимо также уделить внимание периодическим движениям, которые возникают в ламинарных диффузионных пламенах с наружной стороны зоны горения, на границе между горючими газами, окружающими пламя, и внешней средой. Эти движения могут быть установлены с помощью теневого и шпирен-методов, а также другими средствами.

При оптических исследованиях рекомендуется применять плоские пламена. Соотношение между скоростями химических реакций и скоростями диффузии можно изменять, если расширить область исследования, используя пламена с различными окислителями, а также диффузионные пламена при низких давлениях. Работы в этом направлении уже начаты Вольфхардом и Паркером [7, 8, 9]. Специальной целью спектроскопических исследований, предпринятых этими авторами, явился анализ кинетических характеристик процессов, происходящих внутри и в ближайшей окрестности собственно зоны сгорания. Они обнаружили, что в основной зоне реакции топливо-кислородных пламен устанавливается почти равновесное состояние.

Недавно Смит и Гордон [26] с помощью масс-спектрометра подвергли подробному химическому анализу пламя свечи; был проведен также [27] спектроскопический и химический анализ плоских диффузионных пламен паров металлоорганических соединений с воздухом на горелке Вольфхарда и Паркера, описанной выше.

¹⁾ См., однако, [25].

§ 3. Переходная область между ламинарными и турбулентными диффузионными пламенами. В переходной и турбулентной областях диффузионные пламена характеризуются быстрыми пульсациями (мерцанием) по крайней мере некоторых частей видимого фронта пламени, а также тем, что ранее выведенные уравнения для высоты пламени здесь неприменимы, что указывает на изменение механизма смешения. В «переходной области» с увеличением скорости истечения струи горючего газа колебания, как упоминалось выше, в § 2 [2, стр. 102, 254; 17], начинают распространяться от вершины пламени к его основанию, приближаясь на несколько калибров к выходному сечению горелки. Основной причиной возникновения турбулентных пульсаций в пламени являются, по-видимому, силы трения на границе между струей горючего газа (ламинарной или турбулентной) и движущимися с меньшей скоростью и обычно менее плотными продуктами сгорания, а также на границе между этой оболочкой пламени и более плотной окружающей средой. Эти границы у основания пламени совпадают, а далее вследствие расширения горячих продуктов сгорания они все более и более удаляются друг от друга.

Невоспламененные струи. Гарсайд и Уайтхед [17] и Гарсайд и Шолефилд [2, стр. 102] исследовали теньвым методом воспламененные и невоспламененные струи этилена, вытекающие в неподвижную воздушную среду. Они применяли длинные и короткие трубки, а также насадки, у которых после сужения имелся участок постоянного сечения длиной 3,8 мм; диаметры изменялись от 0,42 до 1,54 мм. Для трубок и насадков большего диаметра, которые применялись в работе [2, стр. 254, 288], в опытах Боллинджера и Вильямса [18] по изучению стабилизации пламени, а также в опытах Воля, Каппа и Гэзли [2, стр. 3], никаких экспериментальных данных не имеется. Хотя в довольно широких пределах изменения параметров поведение струи не поддается описанию с помощью каких-либо закономерностей, следует отметить, что в ламинарной области течения высота над отверстием горелки, на которой струя становится турбулентной (высота турбулизации h_t), при заданном диаметре возрастает по мере увеличения до определенного предела длины трубки или длины равномерного по сечению участка сопла. Для сравнительно небольших отношений длины трубки к диаметру (или длины равномерного участка сопла к диаметру) высота h_t изменяется сильнее, чем величина $\frac{1}{u}$, где u — средняя скорость в выходном сечении. Для длинных трубок h_t изменяется слабее, чем величина $\frac{1}{u}$. Для коротких трубок h_t при заданной скорости u , по-видимому, не зависит от диаметра; для длинных трубок эта высота, по-видимому, слегка увеличивается с возрастанием диаметра. При заданном числе Рейнольдса h_t во всех случаях возрастает с увеличением диаметра. Наибольшая наблюдавшаяся в опытах величина отношения h_t/d составляла приблизительно 36 (d — диаметр отверстия).

Такое поведение струи качественно можно объяснить, если принять допущение, что расстояние h_t , на котором струя становится турбулентной, уменьшается с увеличением градиента скорости g у края трубки или сопла. Правдоподобной, с точки зрения теории размерности, может быть формула

$$h_t = k' \sqrt{\frac{\nu}{g}}, \quad (3.1)$$

где ν — кинематическая вязкость, а k' — безразмерная постоянная.

Для длинных труб при ламинарном течении g равно $8u'd$. Тогда

$$h_t = k' \sqrt{\frac{\nu d}{8u}}, \quad (3.2)$$

ИЛИ

$$\frac{h_t}{d} = k' \sqrt{\frac{v}{8ud}} = k'' \text{Re}^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.3)$$

Уравнения (3.2) и (3.3) приближенно выражают тенденцию, наблюдаемую на больших трубках: с уменьшением длины трубки или прямого участка сопла градиент скорости g увеличивается; обнаруживается тенденция к уменьшению зависимости g от диаметра трубки и к его изменению по u в большей, чем первая, степени (см., например, [19, т. 1, стр. 136]). Эти свойства совместно с уравнением (3.4) качественно объясняют изменение поведения струи при переходе от длинных трубок к коротким или к насадкам. В предельном случае градиент скорости g становится бесконечно большим, а изменение параметров в пограничном слое струи перестает зависеть от формы выходного отверстия. В этом случае высоту h_t можно было бы определить с помощью критического значения числа Рейнольдса, отнесенного к этой длине

$$\text{Re}_{\text{длина}} = \frac{h_t \cdot u}{v}. \quad (3.4)$$

В длинных трубках резкое уменьшение величины h_t до значений, равных нескольким диаметрам, происходит при $\text{Re}=3000$, т. е., вопреки ожиданиям, при числе Рейнольдса, несколько большем критического для течения в трубках. В коротких трубках уменьшение h_t в переходной области между ламинарным и турбулентным течениями происходит более плавно. Для трубок или насадков с малым отношением длины прямого участка к диаметру вообще никаких аномалий в поведении кривых h_t для переходной области не наблюдается, причем кривая для чисел Рейнольдса, отнесенных к диаметру трубки и превышающих 3000, лежит выше других кривых для h_t . Это объясняется, очевидно, тем, что в таких коротких прямых участках трубки поток вообще не успевает турбулизоваться или турбулизуется в очень малой степени.

Пламена. В воспламененных струях горючего газа высота, на которой возникает турбулентность, т. е. высота над выходным отверстием, где начинаются колебания видимой поверхности диффузионного пламени, определялась опытным путем Гарсайдом и Уайтхедом [17], Гарсайдом и Шолефилдом [2, стр. 102], а также Гаунсом [20]. Зависимость этой высоты от скорости течения имеет тот же характер, что и для невоспламененных струй. В воспламененных струях высоты, на которых возникает турбулентность, больше, чем в невоспламененных струях. Это объясняется тем, что вследствие более высокой вязкости газа внутри пламени струи газа обладают значительно большей устойчивостью, чем невоспламененные струи. Начальная точка возникновения колебаний в ряде случаев не может быть достаточно хорошо определена. Поэтому иногда наблюдения за колебаниями зоны горения дополняются наблюдениями за колебаниями в пограничных слоях, которые можно заметить на теневых фотографиях пламен (см. [2, стр. 262]), хотя, вообще говоря, эти явления не зависят друг от друга (см. § 2).

Переход от ламинарных пламен к турбулентным виден также на рис. 92, где показаны условия, при которых высоты пламен городского газа (Ньюарк, Делавэр) при постоянном объемном расходе начинают зависеть от диаметра трубки. Точки, в которых это происходит, указывают на границу области действия механизма ламинарной диффузии и, следовательно, обозначают начало возникновения турбулентности. Двигаясь при постоянном объемном расходе в сторону меньших диаметров (более высоких чисел Рейнольдса для течения в трубе), мы видим, что высота пламени сначала увеличивается, а затем уменьшается. Отсюда следует, что возникновение колебаний у вершины пламени приводит к его удлинению, а указанное выше уменьшение высоты, обусловленное развитием турбулентности, начинается только после

того, как турбулентность охватит значительную часть пламени. Причиной первоначального увеличения длины пламени является, по-видимому, то, что масштаб первых флуктуаций настолько велик, что приводит к частично-му переносу крупных молей охваченного процессом горения вещества на большие высоты, не оказывая при этом существенного влияния на процесс горения как таковой. При больших объемных расходах городского газа максимальная высота, которая характеризует область перехода к турбулентному горению, получается приблизительно при критических значениях числа Рейнольдса для течения в трубе. Возникновение при некоторой скорости течения колебаний пламени можно качественно объяснить, если иметь в виду, что с увеличением скорости течения высота h_f ламинарного пламени увеличивается, а высота h_t , на которой возникает турбулентность, уменьшается. При малой скорости течения h_t больше, чем h_f . С увеличением скорости течения обе эти высоты становятся равными друг другу, вследствие чего начинаются колебания. Если для определения h_t использовать уравнение (3.2), а для определения h_f — уравнение (3.6) (которое приближенно представляет уравнение (2.6)), то критический объемный расход, при котором начинаются колебания пламени, будет пропорционален диаметру трубки в степени $3/2$ (или $u \sim d^{-1/2}$). Эта зависимость качественно правильно отражает действительное соотношение. Более точное количественное определение высоты, на которой возникает турбулентность в горящих струях горючего газа, должно стать предметом будущих исследований.

Хоттель и Хауторн [2, стр. 254] наблюдали переход от ламинарных пламен к турбулентным для некоторых газообразных топлив, вытекавших из насадков с диаметрами от 3,18 до 6,35 мм и сгоравших в воздухе. Для чисел Рейнольдса (определенных по диаметру насадка для холодного потока газа) в области перехода ими были даны следующие приближенные значения:

Таблица 14

Топливо	H ₂	Городской газ, Кембридж (Массач.)	CO	H ₂ , пропан кэмбриджского городского газа; то и другое с первичным воздухом	Пропан-ацетилен
Re	2000	3600	4900	5500—8500	9500

Зависимость точки перехода от типа горелки (трубка или насадок) до настоящего времени отчетливо не установлена.

Воль, Гэзли и Капп [2, стр. 288; 3] заметили, что в диффузионном бутановом пламени над трубчатой горелкой, при подаче чистого топлива, образования типичного турбулентного фронта пламени не наблюдается вплоть до чисел $Re=11\ 000$, для 17%-й смеси топлива с воздухом — вплоть до $Re=6700$ и для 10%-й смеси — до $Re=4200$ (опыты при более высоких числах Рейнольдса не проводились). Для всех этих пламен на теневых фотографиях видны прямолинейные центральные струи горючего газа, распространяющиеся на большую высоту, и характерное для ламинарных пламен волнообразование в пограничной зоне. Основным доказательством существования ламинарного характера этих пламен может служить тот факт, что их высоты почти с идеальной точностью определяются из уравнения

$$h_f = k' \sqrt{\Omega X_0 \left(1 - \frac{X_{s^*}}{2X_f}\right)}. \quad (3.5)$$

Величина множителя k' для чистого бутана и упомянутых двух бутано-воздушных смесей одинакова и для трубок диаметром 4,6 и 10 мм составляет 10,4 и 9,7 соответственно. Выражение типа (3.5) может быть получено из уравнений (2.46) и (2.5), характеризующих ламинарное течение, при условии, что в уравнении (2.5) можно пренебречь единицей по сравнению с величиной kh_f . Получающееся уравнение, которое может быть также выведено из уравнения (2.6), если пренебречь вторым слагаемым в знаменателе, имеет вид

$$h_f = \sqrt{\frac{\Omega X_0 \left[1 - \frac{X_{st}}{2X_0} \right]}{4\pi X_{st} k D_0}}. \quad (3.6)$$

Для бутана величиной h_f в уравнении (2.5) можно пренебречь вследствие ее малости по сравнению с h_f^2 ; это обусловлено, в соответствии с пояснениями, предшествовавшими уравнению (2.5), возрастанием коэффициента диффузии при увеличении температуры и количеством продуктов, образующихся при сгорании данного объема топлива. Так как для бутана величина коэффициента диффузии при комнатной температуре меньше, а количество воздуха, необходимого для сгорания бутана, больше, чем для городского газа, то можно предполагать, что для бутана величина kh_f будет также больше.

Существенная разница между структурами пламен городского газа и бутана при числах Рейнольдса (отнесенных к диаметру трубы), больших 8000, обнаруживается при сравнении фотографий 16 и 17. На фотографии 16 видна структура пограничного слоя струи, характер которой свидетельствует об интенсивном турбулентном смешении. На фотографии 17 видны поверхности округлых гладких вихрей, достаточно устойчивых (как было подтверждено с помощью высокоскоростной киносъемки [2, стр. 288]) и лишь в весьма малой степени способствующих перемешиванию, которое происходит поэтому главным образом посредством молекулярной диффузии через границы этих вихрей. Несомненно ламинарный характер бутановой струи вплоть до числа Рейнольдса, равного 11 000, может быть объяснен весьма малой кинематической вязкостью бутана при нормальных условиях ($0,035 \text{ см}^2/\text{сек}$ по сравнению с $0,155 \text{ см}^2/\text{сек}$ для воздуха). Когда поток бутана попадает в зону продуктов сгорания, кинематическая вязкость бутана в пограничном слое, которая обуславливает его структуру и механизм перемешивания, во много раз увеличивается, так что эффективное число Рейнольдса становится ниже критической величины. Открытым пока остается вопрос, могут ли быть объяснены аналогичным образом данные Хоттеля и Хауторна, приведенные в таблице 14.

Краткий обзор по диффузионным пламенам в переходной области. Опыты Гарсайда и др. [17; 2, стр. 102], посвященные определению высоты, на которой невоспламененная ламинарная струя теряет устойчивость и становится турбулентной, показывают, по-видимому, что ее величина определяется главным образом градиентом скорости на кромке выходного отверстия. Высоты пламен, на которых ламинарные пламена начинают мерцать, значительно больше высот, на которых возникает турбулизация в невоспламененных струях; числа Рейнольдса, вычисленные по диаметру трубки, при которых возникает мерцание, часто оказываются находящимися в турбулентной области [2, стр. 254]. Величина критического числа Рейнольдса для мерцания, по-видимому, тем больше, чем меньше кинематическая вязкость при начальной температуре газа, вытекающего из сопла [2, стр. 288]. Это объясняется, по-видимому, тем, что в пограничном слое вследствие смешения с горячими продуктами сгорания кинематическая вязкость сильно возрастает, так что для струи внутри пламени число Рейнольдса будет меньше, чем то, которое получится при вычислении по диаметру трубки и начальной температуре.

§ 4. Турбулентные пламена.

В ы с о т а п л а м е н и.

Введение. Выше, при рассмотрении ламинарных пламен, указывалось, что когда скорость струи горючего газа достигает определенного значения, то при дальнейшем ее увеличении высота пламени остается существенно постоянной. Такое поведение характерно для турбулентных диффузионных пламен. Пространство, необходимое при этих условиях для сгорания (высота пламени), исследовалось Хауторном, Уэдделлом и Хоттелем [2, стр. 266], а также Водем, Гэззли и Каппом [2, стр. 288; 3]. Хауторн и его сотрудники изучали горение различных топлив (см. таблицу 15) при истечении их через сопла и диафрагмы. Они измеряли высоту пламени визуально, а также путем определения точки на оси факела, в которой сгорает 99% топлива. Высота до этой точки обычно несколько меньше, чем определенная визуально. Связь между высотами пламени для сопел и диафрагм устанавливалась по видимой высоте пламени. При работе с диафрагмами для определения диаметра и средней скорости в начальном сечении струи учитывалось ее сужение. Разница между высотами пламен, полученными при работе с соплами и диафрагмами, при таком методе сравнения оказалась незначительной. Воль и его сотрудники провели измерения видимых высот пламени городского газа в трубчатых горелках (при турбулентном течении).

Независимость длины пламени от объемного расхода указывает на то, что чем больше скорость струи, тем быстрее происходит смешение кислорода окружающей среды с топливом, и поэтому расстояние вдоль оси струи, необходимое для смешения топлива с достаточным для его сжигания количеством воздуха, остается более или менее постоянным. Это можно объяснить, если допустить, что скорость реакции определяется процессом турбулентного перемешивания реагирующих компонентов, так как обычно коэффициент турбулентной диффузии пропорционален скорости истечения струи. Было также установлено, что длина пламени, выраженная в калибрах, для турбулентных пламен с различными начальными диаметрами остается приблизительно постоянной; это обусловлено тем, что обычно коэффициент турбулентной диффузии пропорционален характерному линейному размеру потока жидкости [2, стр. 266, 288]. Фактические значения длин пламени в калибрах зависят главным образом от вида топлива. Хауторн и его сотрудники наблюдали пламена высотой почти до 300 диаметров выходного отверстия (см. таблицу 15); Воль и др. наблюдали пламена высотой от 70 до 100 диаметров.

Приближенная теория Хауторна, Уэдделла и Хоттеля. Хауторн, Уэдделл и Хоттель [2, стр. 266] дали обзор проведенных различными авторами наблюдений структуры турбулентных струй, истекающих в среду с той же плотностью и вязкостью. При этом они подчеркнули следующие три характерные особенности:

1. Концентрация вытекающей в виде струи жидкости в произвольной точке пространства (на высоте h от отверстия и на расстоянии r от оси) не зависит от диаметра отверстия и скорости истечения, если координаты измерять в диаметрах отверстия (h/d , r/d).

2. Отношение концентрации в данной точке струи к концентрации той же жидкости на оси при той же высоте изменяется по радиусу почти одинаковым образом для всех значений высот, диаметров отверстий и начальных скоростей истечения струи при условии, что сравнение производится в соответствующих точках, для которых отношение радиальной координаты к «ширине струи» сохраняется постоянным.

3. Граничная поверхность струи, определяемая как геометрическое место точек, в которых концентрация составляет малую долю от концентрации на оси при той же высоте, представляет собой поверхность опрокинутого кругового конуса.

На этих трех положениях основывается теория диффузионного пламени, представляющего собой струю горючего газа, в которой вследствие перемешивания с окружающим воздухом происходят химическая реакция и выделение тепла. Кроме того, для упрощения задачи было принято, что скорость и состав смеси в любом поперечном сечении факела пламени постоянны и скачком переходят к постоянным значениям скорости и состава смеси в окружающей среде. Это последнее предположение было сделано с целью вычисления высоты пламени, несмотря на то, что самими авторами было установлено плавное изменение состава смеси в поперечном сечении пламени. На примере невоспламененных струй было доказано, что это предположение приводит к приемлемым результатам. Высота пламени может быть теперь определена с помощью законов сохранения массы и количества движения, а также уравнения состояния следующим образом.

1. Уравнение неразрывности. Число молей горючего газа, выходящего из горелки, равняется числу молей этого же газа, проходящего через любое поперечное сечение струи; при этом предполагается, что, несмотря на химическое превращение, число молей компонентов смеси не изменяется. Отсюда следует, что

$$\pi r^2 u \rho \chi_N = \frac{\pi r^2 u \mathfrak{M}_0 \rho X_N \gamma}{RT} = \frac{\pi r^2 u \mathfrak{M}_0 \rho X \gamma}{RT X_0} = \pi r_0^2 u_0 \rho_0 = \frac{\pi r_0^2 u_0 \mathfrak{M}_0 \rho}{RT_0}, \quad (4.1)$$

где r — радиус струи на высоте h , u — скорость, ρ — плотность, T — температура, χ — массовая концентрация газа, вытекающего из горелки, X — молярная концентрация газа, вытекающего из горелки, если считать, что он не прореагировал (χ_N и X_N равны 1 на выходе из горелки), \mathfrak{M}_0 — молекулярный вес вытекающего из горелки горючего газа до реакции, X_0 — молярная концентрация топлива при условии, что оно не прореагировало, и γ — отношение числа молей исходных компонентов смеси к числу молей продуктов сгорания; все величины без индексов являются средними на высоте h ; индекс 0 относится к условиям на выходе из горелки.

2. Закон сохранения количества движения. Так как внешние силы отсутствуют, то количество движения струи постоянно

$$\pi r^2 u^2 \rho = \pi r_0^2 u_0^2 \rho_0. \quad (4.2)$$

(Было выполнено также вычисление с учетом действия архимедовых сил. Полученное уравнение, однако, не применялось для количественного сравнения с экспериментальными данными, хотя было показано, что при относительно малых числах Фруда архимедовы силы уменьшают высоту пламени.)

3. Уравнение состояния, т. е. уравнение идеального газа, записанное для переменного состава смеси,

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left[\frac{X}{X_0} + \frac{\mathfrak{M}_s}{\mathfrak{M}_0} \left(1 - \frac{X}{X_0} \right) \right] \frac{\gamma T_0}{T}, \quad (4.3)$$

где \mathfrak{M}_s — молекулярный вес окружающей жидкости (воздуха).

На высоте, где завершается горение, принимается, что температура T равна адиабатической температуре пламени (T_f), молярная концентрация соответствует стехиометрической смеси (X_{st}), а плотность соответствует плотности стехиометрической смеси при T_f (ρ_f). Каждое из уравнений (4.1) и (4.2) можно разрешить относительно $\left(\frac{u}{u_0} \right)^2$, а затем, для того чтобы получить выражение для радиуса струи, приравнять друг другу результаты. Для максимального радиуса r_f на высоте, где заканчивается горение, получим

выражение

$$\frac{r_f}{r_0} = \frac{1}{\chi_f} \sqrt{\frac{Q_0}{Q_f}} = \frac{X_0}{X_{st}} \sqrt{\frac{Q_f}{Q_0} \left(\frac{T_f}{\gamma T_0} \right)} \quad (4.4)$$

(χ_f — массовая концентрация газа, вытекающего из горелки, на этой высоте). Подстановка выражения (4.3) в уравнение (4.4) дает:

$$\frac{r_f}{r_0} = \frac{X_0}{X_{st}} \sqrt{\left[\frac{X_{st}}{X_0} + \frac{\mathfrak{M}_s}{\mathfrak{M}_0} \left(1 - \frac{X_{st}}{X_0} \right) \right] \frac{T_f}{\gamma T_0}}. \quad (4.5)$$

Если предположить, что угол факела для всех пламен одинаков, то высоту пламени можно выразить в зависимости от радиуса r . Эта зависимость имеет вид

$$h = k_1 (2r), \quad (4.6)$$

где k_1 — постоянная. Равенства (4.5) и (4.6) дают следующую формулу для высоты пламени h_f :

$$\frac{h_f}{d} = k_1 \frac{X_0}{X_{st}} \sqrt{\left[\frac{X_{st}}{X_0} + \frac{\mathfrak{M}_s}{\mathfrak{M}_0} \left(1 - \frac{X_{st}}{X_0} \right) \right] \frac{T_f}{\gamma T_0}}. \quad (4.7)$$

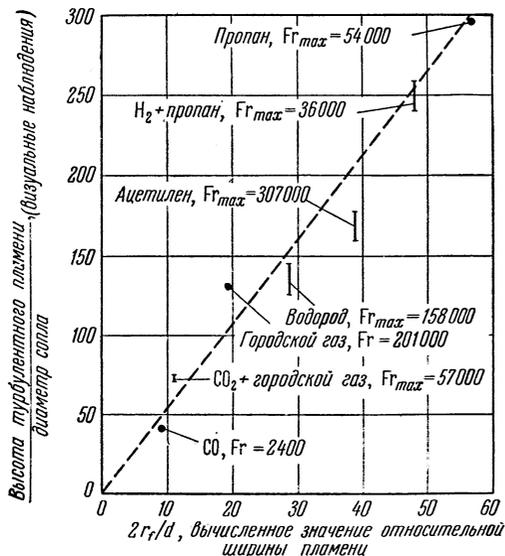
При рассмотрении пламен в переходной области указывалось, что всегда на некотором расстоянии S от выходного отверстия пламя, по-видимому,

еще не турбулентно. Поскольку в этой области смешение, вероятно, определяется механизмом молекулярной диффузии, и поскольку перемешивание при молекулярной диффузии происходит значительно медленнее, чем при турбулентной, то можно предположить, что в этой области сгорает лишь незначительная часть топлива. Тогда формула (4.7) принимает окончательный вид

$$\frac{h_f - s}{d} = \frac{k_1 X_0}{X_{st}} \times \sqrt{\left[\frac{X_{st}}{X_0} + \frac{\mathfrak{M}_s}{\mathfrak{M}_0} \left(1 - \frac{X_{st}}{X_0} \right) \right] \frac{T_f}{\gamma T_0}}. \quad (4.8)$$

Формула (4.8) находится в согласии с теми общими предположениями, о которых упоминалось во введении к данному параграфу. Скорость смешения входит в это уравнение только косвенно, в виде гипотезы, что угол факела равен некоторой заданной постоянной величине.

Рис. 95. Связь между высотами открытых турбулентных пламен и расчетными значениями ширины факела пламени. По оси абсцисс отложена ширина пламени в сечении, где оканчивается сгорание, вычисленная в предположении, что архимедовыми силами можно пренебречь [2, стр. 280].



Величина k_1 определялась эмпирически по графику, на котором опытные значения высот для нескольких пламен были отложены в зависимости от максимального радиуса пламени, вычисленного для них по формуле (4.5). Этот график воспроизведен на рис. 95 (Fr — число Фруда). Прямая линия, проведенная через эти точки наилучшим образом, соответствует величине $k_1 = 5,3$.

Введенный выше полуугол факела пламени может быть вычислен по величине h_f ; он оказался равным $5,4^\circ$ (см. ниже). Более подробное сравнение результатов вычислений по формуле (4.8) с экспериментальными данными приводится в следующей таблице.

Таблица 15

	H ₂	Городской газ; Кэмбридж (Массач.)	C ₃ H ₈	C ₂ H ₂	CO
$\left(\frac{h_f-s}{d}\right)_{\text{вычисл}}$ (ур. (4.8))	152	101	300	205	46,5
$\frac{h_f}{d}$ (макс. эксперим. велич.)	147	136	296	188	76
$\frac{s}{d}$ (макс. эксперим. велич.)	2	6	—	11	35
$\left(\frac{h_f-s}{d}\right)_{\text{эксп}}$ (макс. велич.)	145	130	—	177	41
$\frac{(h_f-s)_{\text{вычисл}}}{(h_f-s)_{\text{эксп}}}$	1,05	0,78	1,0	1,09	1,13

Недавно Трингу и Ньюби [28, стр. 789] удалось с помощью теории подобия вычислить длины турбулентных диффузионных пламен в замкнутом пространстве по данным модельных опытов на холодных струях.

Приближенная теория Воль, Гэзли и Каппа. Воль, Гэзли и Капп [2, стр. 288; 3] получили уравнение для определения высоты турбулентных диффузионных пламен, в котором они сохранили понятие о времени смешения t^* , выведенное для ламинарных пламен, заменив, однако, коэффициент молекулярной диффузии D коэффициентом турбулентной диффузии ε . Время смешения при ламинарном течении определялось равенством (2.2), которое можно приближенно представить в виде

$$t^* = \frac{d^2 X_0}{16DX_{st}}. \quad (4.9)$$

При турбулентном перемешивании эту формулу можно записать так:

$$t^* = \frac{d^2 X_0}{16\varepsilon X_{st}}. \quad (4.10)$$

Далее предполагалось, как и в рассмотренном выше случае ламинарного пламени, что средняя скорость лишь незначительно отличается от начальной скорости струи, так что для высоты пламени справедливо выражение

$$h_f = u_0 t^*. \quad (4.11)$$

В работах [2, стр. 288; 3] предполагается, что коэффициент турбулентной диффузии, по аналогии с течением в трубе, пропорционален произведению диаметра горелки на скорость струи. Отсюда следует, что

$$\varepsilon = 0,00255 f u_0 d, \quad (4.12)$$

причем числовой коэффициент соответствует течению в трубе, а f — некоторая постоянная. Из уравнений (4.10) — (4.12) получим:

$$\frac{h_f}{d} = \frac{25,6 X_0}{X_{st} f}. \quad (4.13)$$

Это уравнение описывает основные свойства турбулентных пламен, которые состоят в том, что высота пламени пропорциональна диаметру отверстия горелки и не зависит от расхода газа. Для городского газа, вытекающего из трубки (при турбулентном течении в трубке) величина f незначительно отличается от единицы. Однако в общем случае это не так, поскольку на высоту пламени оказывают влияние дополнительные факторы, которые были приняты во внимание Хауторном, Уэдделлом и Хоттелем (уравнение (4.8)). Так, например, коэффициент f должен зависеть от рода топлива.

Другая теория турбулентных пламен, также основывающаяся на диффузионном механизме и использующая аналогичное формуле (4.12) выражение для коэффициента турбулентной диффузии, была предложена Яги и Саджи [2, стр. 771]. С более ранней работой Яги можно ознакомиться в сборнике [28, стр. 97].

Вывод формулы Хауторна, Уэдделла и Хоттеля (4.8), основанный на диффузионном механизме процесса. Пользуясь приближенной схемой струйного течения, а также уравнениями количества движения и состояния, выведенными Хауторном, Уэдделлом и Хоттелем, можно с помощью приведенных выше уравнений диффузии (4.10) — (4.13) получить формулу (4.8), вывод которой был дан Хауторном, Уэдделлом и Хоттелем.

Перепишем равенство (4.10) в виде

$$t^* = \frac{\bar{r}^2 X_0}{4\varepsilon X_{st}}, \quad (4.14)$$

где \bar{r}^2 — средний квадрат характерного радиуса — заменяет собой радиус отверстия и учитывает расширение струи вследствие повышения температуры. Такая замена объясняется тем, что нет оснований считать, что диффузия происходит между цилиндрической струей горючего газа постоянного радиуса r_0 и окружающим воздухом. Скорее всего вследствие возрастания температуры сама цилиндрическая струя независимо от процесса диффузии расширяется с течением времени. Это расширение приблизительно можно описать с помощью соотношения

$$\frac{r_f^2}{r_0^2} = \frac{T_f}{\gamma T_0}, \quad (4.15)$$

где r_f — характерный радиус у вершины пламени. Средняя величина r^2 лежит между значениями r_f^2 и r_0^2 и может быть записана в виде

$$\frac{\bar{r}^2}{r_0^2} = \frac{T_f}{k_2 \gamma T_0}, \quad (4.16)$$

где $k_2 > 1$. Соотношение (4.11) остается справедливым, однако под u_0 следует теперь подразумевать скорость на осп пламени. Вместо выражения (4.12) для определения коэффициента турбулентной диффузии используется выражение

$$\varepsilon = k_3 \bar{u} r = k_3 u_0 r_0 \frac{\bar{u} r}{u_0 r_0}, \quad (4.17)$$

где $\bar{u} r$ есть среднее произведение скорости на радиус струи. Это значит, что скорости в различных точках поперечного сечения струи неодинаковы, причем u_0 постоянна, а \bar{u} уменьшается с увеличением высоты.

Из уравнения количества движения (4.2), примененного Хауторном, Уэдделлом и Хоттелем, следует, что

$$\frac{\bar{u} r}{u_0 r_0} \cong \sqrt{\frac{Q_0}{Q}}, \quad (4.18)$$

причем r в произведении \overline{ur} не обязательно то же самое, что и в уравнении (4.16).

Уравнение состояния (4.3), написанное для средней температуры, имеет вид

$$\frac{\bar{Q}}{Q_0} = k_4 \left[\frac{X_{st}}{X_0} - \frac{m_s}{m_0} \left(1 - \frac{X_{st}}{X_0} \right) \right] \frac{\gamma T_0}{T_f}, \quad (4.19)$$

где $k_4 > 1$. Пользуясь соотношениями (4.14), (4.16) — (4.19), мы получаем из равенства (4.11) следующее выражение для высоты пламени:

$$h_f = \frac{r_0 T_f X_0 \sqrt{k_4 \left[\frac{X_{st}}{X_0} + \frac{m_s}{m_0} \left(1 - \frac{X_{st}}{X_0} \right) \right] \frac{\gamma T_0}{T_f}}}{4k_2 k_3 \gamma T_0 X_{st}}. \quad (4.20)$$

Разделив обе части равенства (4.20) на $2r_0$ и приписав постоянным k_4 и k_2 значение 2, получим окончательно:

$$\frac{h_f}{d} = \frac{X_0 \sqrt{\left[\frac{X_{st}}{X_0} + \frac{m_s}{m_0} \left(1 - \frac{X_{st}}{X_0} \right) \right] \frac{T_f}{\gamma T_0}}}{8 \sqrt{2} k_3 X_{st}}. \quad (4.21)$$

Эта формула совпадает с формулой (4.7). Записав ее для высот, отсчитываемых от конца нетурбулизованного участка струи, получим формулу (4.8).

Сравнивая оба вывода этой формулы, мы должны отметить, что Хауторн, Уэдделл и Хоттель использовали предположение о постоянстве угла расширения факела пламени. В данном выводе вместо этого предполагается диффузионный механизм и принимается во внимание расширение струи вследствие увеличения температуры (расширение, которое накладывается на процесс диффузии), а также увеличение коэффициента турбулентной диффузии при увеличении ширины струи.

Множитель k_1 в формуле (4.7) соответствует величине $\frac{1}{8\sqrt{2}k_3}$ в формуле (4.21). Эмпирически найденное Хауторном, Уэдделлом и Хоттелем среднее значение для k_1 составляет 5,3, что соответствует величине $k_3 = 1,66 \cdot 10^{-2}$. Значение коэффициента k_3 состоит в том, что согласно формуле (4.17) коэффициент турбулентной диффузии пропорционален, при прочих равных условиях, k_3 . (Отсюда следует, что высота пламени обратно пропорциональна k_3 .) Величины для k_3 , определенные по данным Воля, Гэзли и Каппа, составляют $1,12 \cdot 10^{-2}$ для 10%-ного городского газа и $0,825 \cdot 10^{-2}$ для 50%-ного городского газа. Это значит, что значения высот пламени, полученные Волем и др., лежат выше средней линии на рис. 95. Выяснить причины такого расхождения очень трудно.

Полуэмпирическое уравнение для высоты и формы вертикального турбулентного диффузионного пламени было предложено недавно Бэрном [21]. Его подход к решению несколько напоминает метод Хауторна, Уэдделла и Хоттеля, хотя и отличается значительно большей строгостью; полученное им окончательное уравнение для высоты пламени идентично уравнению (4.7), полученному этими авторами. Бэрн прежде всего рассматривает перенос вещества и количества движения для невоспламененной вертикальной струи горячего газа, распространяющейся в неподвижном воздухе. Он пренебрегает молекулярной диффузией, а при выводе окончательного уравнения для определения высоты пламени в явной форме не учитывает также влияния гравитационных сил. Турбулентное перемешивание вводится лишь в неявной форме при использовании эмпирических дифференциальных уравнений, предложенных Рейхардом [22], а также Бэрном и Александером [23].

Из полученных соотношений следует, что для струи, вытекающей из точечного источника, радиальное распределение потока массы и количества движения описывается простой функцией ошибок, как видно из следующих выражений:

$$\overline{\rho\chi_N u} = \frac{(\overline{qu})_0 r_0^2}{C_\chi^2 h^2} e^{-\frac{r^2}{C_\chi^2 h^2}}, \quad (4.22)$$

$$\overline{\rho u^2} = \frac{(\overline{qu^2})_0 r_0^2}{C_m^2 h^2} e^{-\frac{r^2}{C_m^2 h^2}}, \quad (4.23)$$

где h — расстояние по оси от выходного сечения горелки, r — радиус, u — осевая составляющая скорости в точке с координатами h и r , χ_N — весовая концентрация газа, вытекающего из горелки (начальное значение равно 1), и r_0 — «радиус точечного источника»; индекс 0 обозначает условия на выходе из горелки; C_χ и C_m — постоянные, определяемые опытным путем. Величины $C_\chi h$ и $C_m h$ в этих уравнениях определяют значения характерных радиусов (r_χ и r_m соответственно) струи на высоте h . Если подставить эти значения в приведенные выше уравнения, то станет очевидным, что уравнения Хауторна, Уэдделла и Хоттеля (4.1) и (4.2) представляют собой как бы результат интегрирования уравнений (4.22) и (4.23), так как в них входят суммарный расход через поперечное сечение струи с характеристическим радиусом r , средняя скорость u и средняя весовая концентрация χ_N газа, вытекающего из сопла.

Разделив правую и левую части равенства (4.22) на квадратные корни из правой и левой частей равенства (4.23), получим, согласно Барону, соотношение

$$\frac{\overline{\rho\chi_N u}}{(\overline{\rho u^2})^{1/2}} \cong \chi_N \overline{\rho}^{-1/2} \cong \frac{\overline{\rho}^{1/2} C_m r_0}{C_\chi^2 h} e^{-\frac{r^2}{h^2} \left(\frac{1}{C_\chi^2} - \frac{1}{2C_m^2} \right)}. \quad (4.24)$$

Эта операция аналогична операции, с помощью которой из уравнений (4.1) и (4.2) было получено уравнение (4.4). Если ввести значение характеристического радиуса $r_{\chi m} = (C_\chi^2 / C_m) h$, то станет очевидным, что уравнение (4.4) является как бы интегральной формой уравнения (4.24).

Весовая концентрация χ_N может быть заменена с помощью уравнения

$$\frac{1}{\chi_N} = 1 + \frac{\mathfrak{M}_s}{\mathfrak{M}_0} \left(\frac{X_0}{X} - 1 \right) \quad (4.25)$$

молярной концентрацией топлива X . Автор отмечает, что для турбулентного потока средние значения произведений в равенствах (4.22) и (4.23) не равны произведениям средних значений множителей, вследствие чего операции, с помощью которых было получено уравнение (4.24), вносят определенные ошибки. Произведенная оценка этих ошибок не является, по-видимому, убедительной.

Если C_χ / C_m и $\overline{\rho} / \rho_0$ известны, то уравнение (4.24) дает координаты поверхности (и, в частности, при $r=0$ — расстояние по оси от выходного отверстия), на которой χ_N принимает заданное значение. Для неизотермических струй, в которых не происходит химической реакции, можно попытаться определить $\overline{\rho} / \rho_0$ по χ_N , уравнению состояния и уравнению переноса тепла, которое аналогично уравнениям (4.22) и (4.23). Барон считает, что вследствие неопределенностей, которые вносятся турбулентными пульсациями, этот метод нельзя провести. К диффузионным пламенам он вообще неприменим.

Барон характеризует диффузионное пламя обычным способом, принимая, что фронт пламени есть поверхность, на которой молярная концентрация

топлива (при отсутствии химической реакции) падает до значения, соответствующего стехиометрическому составу смеси, и что эта поверхность является источником тепла, которое выделяется в таком количестве, что ее температура поддерживается равной адиабатической температуре горения стехиометрической смеси. Только это условие, а также учет изменения числа молей указывают на то, что в струе протекает химическая реакция. Таким образом, плотность во фронте пламени может быть определена из уравнения (4.3), причем принимается, что распределение температуры и плотности в струе, коренным образом отличающееся от распределения в струе, в которой не происходит химической реакции, не вносит существенной ошибки в уравнение (4.24). Подставив выражения (4.25) и (4.3) в уравнение (4.24) и положив $X = X_{st}$ и $r = 0$, получим следующее уравнение для определения высоты пламени:

$$\frac{h_f}{d} = \frac{C_m X_0}{2C_{\chi}^2 X_{st}} \sqrt{\frac{X_{st}}{X_0} + \frac{\mathfrak{M}_s}{\mathfrak{M}_0} \left(1 - \frac{X_{st}}{X_0}\right) \frac{T_f}{\gamma T_0}}, \quad (4.26)$$

где d — «диаметр точечного источника». Формально это уравнение идентично уравнению (4.7) Хауторна, Уэдделла и Хоттеля, что, собственно, и не является удивительным. Барон эмпирически, на основании исследований распространения струй [24], определил значения постоянных $C_m = 0,075$, $C_{\chi} = 0,0855$ и, следовательно, отношение $\frac{C_m}{2C_{\chi}^2} = 5,13$, тогда как Хауторн,

Уэдделл и Хоттель по результатам измерения высот пламени дают для этой постоянной значение 5,3. Такое совпадение результатов просто поразительно.

Пользуясь уравнением (4.24) для произвольной точки фронта пламени и точки $r = 0$, $h = h_f$, получим следующее выражение для определения формы пламени, которое образуется в струе горючего газа, вытекающего из точечного источника:

$$r_{st} = 0,145h \sqrt{\ln \frac{h_f}{h}}, \quad (4.27)$$

где r_{st} — расстояние фронта пламени от его оси на высоте h .

Теория турбулентного диффузионного пламени, в котором действуют значительные архимедовы силы, а также теория перемешивающихся параллельных пламен была в общих чертах намечена Бароном. Установлено, что «архимедовы силы увеличивают интенсивность перемешивания и поэтому уменьшают высоту и диаметр пламени». Рассмотрение специальных случаев и граничных условий в струях горючего газа конечной ширины (турбулентное или ламинарное течение на выходе из горелки, длинные трубки, сопла или диафрагмы) выходит, по-видимому, за рамки предложенного метода.

Структура турбулентных диффузионных пламен. Структура турбулентных диффузионных пламен исследовалась Водем, Гэзли и Капном [2, стр. 288; 3], которые применяли для этого прямое и теневое фотографирование, а также Хауторном, Уэдделлом и Хоттелем [2, стр. 266], использовавшими метод химического анализа. Исследование распределения скоростей, температур и концентраций проводилось также Сейджем и его сотрудниками [4а, 4б].

Прямое и теневое фотографирование. На фотографиях 18, а и б и 16 [2, стр. 288; 3] приведены примеры прямых и теневых фотографий турбулентных диффузионных пламен. Прямая фотография 18, а показывает, что пламя, в соответствии с предложением Хауторна, Уэдделла и Хоттеля [2, стр. 266], имеет форму прямого перевернутого конуса. Вследствие пульсаций турбулентного фронта пламени границы этого факела несколько более расплывчаты, чем у ламинарного пламени (фотографии 14 и 15). Внешняя оболочка пламени, видимая на теневом снимке (фотография 18, б), рассма-

тривалась уже ранее в § 2. В дополнение можно лишь отметить, что граничная поверхность верхней турбулентной части внешней оболочки в среднем также является конической. Струя несгоревшей горючей смеси, которая поднимается внутри пламени и постепенно сгорает, имеет на теневом снимке (фотография 18, б) явно турбулентную структуру, в чем можно убедиться из сравнения с ламинарными струями горючего газа, видимыми на теневых фотографиях пламени (фотографии 14 и 15). Более подробная картина структуры топливной струи в турбулентном диффузионном пламени дана на фотографии 16. Отклонение книзу всех полос вызвано тем, что в каждом поперечном сечении скорость уменьшается по мере увеличения расстояния от оси.

Для измерения угла расширения турбулентной части пламени можно использовать также фотографию 18, б. Угол между осью и одной из границ струи оказался равным 12° . Из фотографии 18, а следует, что полуугол струи равен приблизительно $3,2^\circ$, однако в данном случае этот угол характеризует не расширение струи, а расширение светящейся зоны реакции. Как было отмечено выше, угол, определенный по величине постоянной в уравнении (4.8), равен $5,4^\circ$. Эта величина находится, таким образом, между двумя измеренными значениями углов, что вполне правдоподобно.

Поля концентраций в турбулентных диффузионных пламенах. Хаф, Сирс, Уилкоккс и Сейдж [4а] исследовали смешение двух турбулентных коаксиальных цилиндрических потоков (внутри — натуральный горючий газ, снаружи — воздух) без горения и при горении. Для этого они провели в большом числе точек измерения состава смеси, а также полного и статического давления; эти точки были расположены на разных расстояниях от среза внутренней трубы и различных расстояниях от оси. Диаметр внутренней трубки составлял 24 мм, а внешней трубки — 97 мм. Обычно средняя скорость на входе равнялась 7,5 м/сек. Зажигание осуществлялось с помощью непрерывно действующей искры в точке, расположенной на расстоянии 184 мм от среза сопла, через которое подавался газ, и на расстоянии 15,8 мм ниже осевой линии. Авторы предполагают, что пламя начинается не от места появления искры, а непосредственно у выходного отверстия. Хаф и др. косвенным путем, на основании полученных ими данных, пришли к заключению, что при горении коэффициент турбулентной диффузии возрастает более чем в 10 раз.

Берри, Мэсон и Сейдж [4б] продолжили эти исследования, изменяя величину скорости, но сохраняя, как и прежде, условие равенства начальных скоростей обоих потоков. Авторы отмечают, что соотношение между расходами в обоих потоках обеспечивало стехиометрический состав смеси и полное сгорание натурального газа в CO_2 и H_2O . (Исходя из размеров обоих коаксиальных трубопроводов, можно было бы предположить, что имелся некоторый избыток кислорода.) В этих опытах корпус свечи помещался вблизи отверстия для выхода горючего газа. Такое положение корпуса свечи на границе между потоками приводило к нарушению осевой симметрии в полях температуры, скорости и концентрации.

В работе [4б] для предварительного определения изменения молярной концентрации X_m на оси (или, скорее, максимальной молярной концентрации в произвольном поперечном сечении) в зависимости от расстояния h от точки, в которой начинается смешение потоков (в этой точке $X_m = X_0 = 1$), применялось соотношение

$$X_m = \frac{X_0 r_0^2 u_0}{4(\varepsilon + D)(h + h')}, \quad (4.28)$$

где r_0 — радиус внутренней трубы, а h' — длина, которую надо прибавить к h , чтобы получить линейную зависимость между X_m и величиной, обратной

расстоянию. У вершины пламени $h = h_f$ и $X_m = X_{st}$, откуда следует, что

$$h_f + h' = \frac{X_{o'}^2 u_0}{X_{st} \cdot 4 (\varepsilon + D)}. \quad (4.29)$$

Если коэффициент молекулярной диффузии D мал по сравнению с коэффициентом турбулентной диффузии ε и величина h' мала по сравнению с h , то это соотношение переходит в равенства (4.10) и (4.11), которые применялись к результатам опытов Воля, Гэзли и Каппа.

При исследовании ограниченных и открытых пламен Хауторн, Уэдделл и Хоттель [2, стр. 266] отбирали многочисленные пробы газа (на различных высотах и различных расстояниях от оси струи) в водородо-воздушных

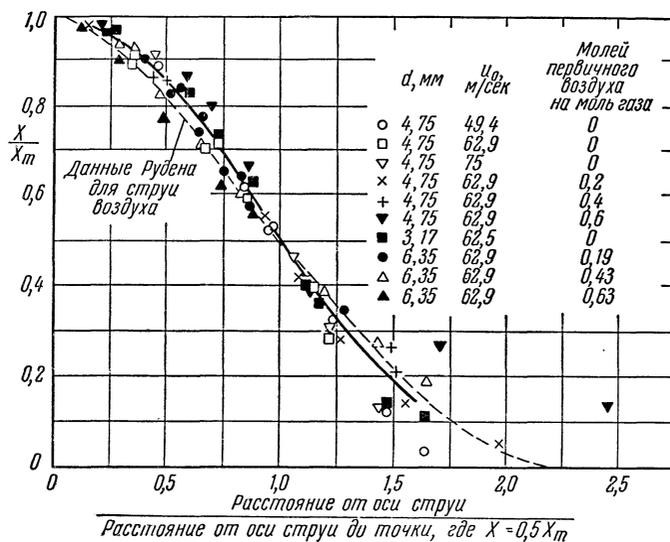


Рис. 96. Соответствие профилей радиальной концентрации в водородных пламенах, ограниченных стенками [2, стр. 276].

пламенах, окруженных некоторой оболочкой. Последняя оказывала существенное влияние на пламя даже в том случае, когда к ней добавлялись большие количества избыточного воздуха. По результатам опытов находились значения концентрации горючего газа, которые обрабатывались, как это показано на рис. 96, с помощью безразмерных координат. Из этого рисунка видно, что профили полей концентраций, полученные при различных условиях, подобны друг другу, а также профилям, полученным Руденом для воздушных струй. Особенно важно, что на эти поля не влияют изменения скорости струи. Абсолютное значение высоты профилей концентраций уменьшается, конечно, с увеличением расстояния от выходного отверстия.

Зависимости величины, обратной концентрации горючего газа (вычисленной по пробам газа в предположении, что реакция не происходит), от расстояния до выходного отверстия, измеренного в калибрах, представляют собой прямые линии, подобные тем, которые были получены Берри, Мэсоном и Сейджем [45] (см. уравнение (4.28)).

Изменение концентрации вдоль оси открытых турбулентных пламен водорода, смеси водорода с пропаном, пропана, кэмбриджского городского газа и смеси городского газа с углекислым газом изучалось Хауторном и его

сотрудниками. Для всех этих пламен изменение величин, обратных концентрации горючего газа, в зависимости от расстояния до точки, в которой начинается турбулизация пламени, изображается, в отличие от ограниченных пламен, кривыми, угол наклона которых возрастает с увеличением расстояния. Для ограниченного и открытого пламени водорода эти кривые проходят близко друг от друга вплоть до расстояния, равного 40—50 калибрам, от точки, в которой начинается турбулизация пламени. На больших расстояниях кривые начинают сильно расходиться. Из этих данных следует, что

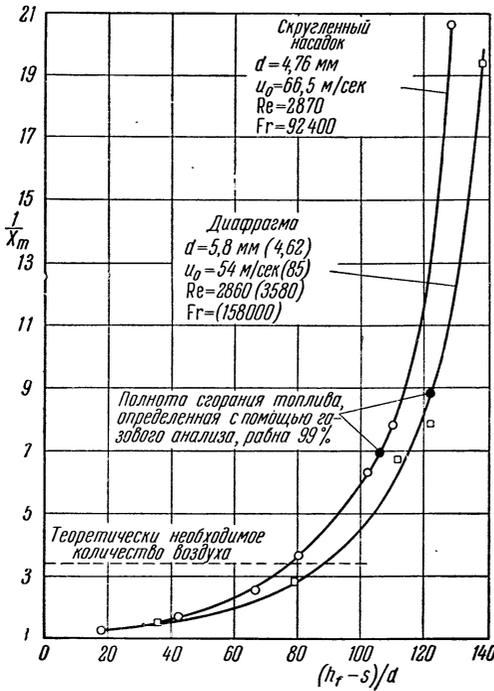


Рис. 97. Осевые концентрации в открытых водородных пламенах. Первичного воздуха нет. Цифры в скобках вычислены по минимальному значению диаметра струи, вытекающей из диафрагмы с острыми кромками.

растанием масштаба турбулентности или размеров вихрей. Наличие такого разрыва подтверждается данными, приведенными на рис. 97, согласно которым стехиометрическое соотношение между атомами кислорода и топлива на оси струи достигается на высоте, значительно меньшей той, на которой топливо почти полностью сгорает.

Теоретически это явление было рассмотрено Хауторном, Уэдделлом и Хоттелем [2, стр. 266]. Для этого они ввели понятие о коэффициенте несмешиваемости, который определяется величиной среднего отклонения молярной концентрации горючего газа от ее среднего значения $\sqrt{\overline{X'^2}}$. Предполагая, что флуктуации молярной концентрации подчиняются нормальному закону распределения ошибок, они получили следующее соотношение:

$$\frac{\sqrt{\overline{X'^2}}}{-\beta \Delta \bar{X}} = f \left(\frac{\text{фактическое содержание кислорода в пробе}}{\text{кислородный эквивалент несгоревшего газа}} \right)^\beta. \quad (4.30)$$

Графически это соотношение представлено на рис. 98, в подписи к которому

открытые пламена короче, чем ограниченные. Это объясняется, вероятно, тем, что в верхней части ограниченного пламени скорость течения больше, чем в открытом пламени.

Из анализа состава газа на оси открытого турбулентного пламени было найдено, что средняя проба газа одновременно содержит значительные количества как несгоревшего газа, так и свободного кислорода. Это объясняется недостаточно совершенным турбулентным перемешиванием. Вначале воздушные вихри вносятся из окружающей среды внутрь струи. Для того чтобы обеспечить протекание реакции, необходимо обеспечить молекулярное перемешивание, которое должно распространяться от поверхности внутрь вихря. Распад крупных вихрей и образование новых поверхностей способствуют этому процессу. Однако эти явления требуют времени, вследствие чего развитие процесса горения не успевает следовать за подводом воздуха. Очевидно, что разрыв между скоростями перемешивания и химической реакции увеличивается с воз-

объясняется значение величины ΔX . Величина β для бедных в среднем смесей равняется $+1$, для богатых она равна -1 . Так как величина ΔX для используемого горючего газа известна, а фактическое содержание кислорода и кислородный эквивалент несгоревшего топлива определяются с помощью химического анализа, то по рис. 98 можно определить значение коэффициента несмешиваемости. Полученные результаты приведены на рис. 99, на котором по оси абсцисс отложена обратная величина молярной концентрации горючего газа на оси струи. С помощью кривых, подобных изображенным на рис. 97, эта абсцисса может быть преобразована в высоту пламени.

Наибольшее возможное значение коэффициента несмешиваемости равно 1. Наибольшие наблюдавшиеся в опытах значения этого коэффициента близки к этому пределу. Они получаются на расстояниях, равных 25 или более калибрам от выходного отверстия горелки. Следует ожидать, что по мере приближения к выходному отверстию коэффициент несмешиваемости будет уменьшаться. Величина относительного коэффициента несмешиваемости $\sqrt{X'^2}/X_m$ на оси струи изменяется, как это видно из рис. 99, не очень сильно, так как тангенс угла наклона кривых, приведенных по экспериментальным данным, близок к -1 . Среднее значение относительного коэффициента несмешиваемости составляет приблизительно 0,5. Обычно наименьшее значение относительного коэффициента несмешиваемости получается на средних высотах. Увеличение, наблюдаемое на меньших высотах, может происходить вследствие относительно более низкой температуры, т. е. более медленной молекулярной диффузии; увеличение же, наблюдаемое на больших высотах, обусловлено, возможно, возрастанием интенсивности турбулентного перемешивания.

Краткий обзор по турбулентным диффузионным пламенам. Весьма полезная формула для определения высоты турбулентных диффузионных пламен была выведена Хауторном, Уэдделлом и Хоттелем [2, стр. 266]. Этот вывод основывается на принципе сохранения количества движения и вещества, а также на предположении о постоянстве угла расширения и равномерном распределении параметров состояния в каждом поперечном сечении струи. Можно показать, что эта формула совместима с предположением о таком механизме турбулентной диффузии, для которого коэффициент турбулентной диффузии пропорционален скорости и местному диаметру горячей струи. Та же самая формула и одновременно уравнение для определения поверхности пламени были получены Бэрном [21], который предположил, что распределение концентрации топлива и количества

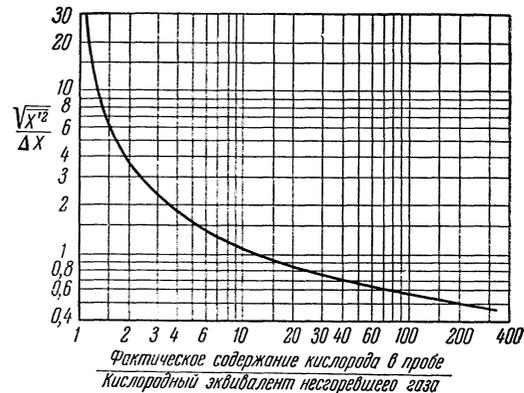


Рис. 98. Фактор несмешиваемости $\sqrt{X'^2}$ в турбулентных пламенах. При выводе предполагается, что пульсационная составляющая X' подчиняется нормальному закону распределения ошибок. Необходимо пользоваться отношением (фактическое содержание кислорода в пробе)/(кислородный эквивалент несгоревшего газа) или обратной величиной в зависимости от того, какая из них больше единицы. $\Delta X = |X - X_T|$, где X — молярная доля газа, который вытекает из сопла, в пробе, приведенной к условиям, существующим до реакции, X_T — молярная доля того же газа в стехиометрической смеси до реакции.

Когда $\Delta X = 0$, $\sqrt{X'^2} = \sqrt{2\pi} \times (\text{моли несгоревшего газа, который вытекает из сопла}) / (\text{общее число молей этого газа} + \text{число молей воздуха в непрореагировавшей пробе})$ [2, стр. 282].

движения в поперечном сечении струи описываются функцией ошибок. Во всех этих приближенных теориях влияние химической реакции в диффузионном пламени в основном учитывается тем, что поверхность пламени представляется геометрическим местом точек, в которых топливо и кислород находятся в стехиометрическом соотношении, и что температура этой поверхности равна адиабатической температуре пламени стехиометрической смеси. Химический анализ турбулентного диффузионного пламени [2, стр. 266] позволил получить весьма важные данные, характеризующие роль турбулентного и молекулярного оперемешивания, которые должны предшествовать

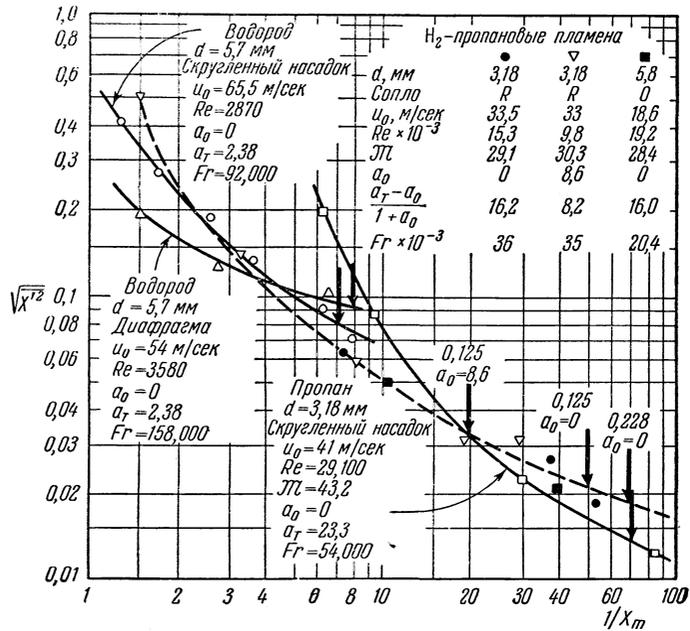


Рис. 99. Изменение фактора несмешиваемости вдоль оси для пламен водорода, пропана и смеси водорода с пропаном (стрелками указаны точки, где полнота сгорания достигает 99%) [2, стр. 282]. a_0 равно числу молей первичного воздуха, отнесенному к числу молей горючего газа; a_T равно числу молей воздуха, необходимого для полного сгорания 1 моля горючего газа.

возникновению химической реакции. Изучение распределения концентраций и скоростей в турбулентном диффузионном пламени, которое образуется при горении струй горючего газа, распространяющейся по оси ограниченного кольцевого воздушного потока, было начато Сейджем и его сотрудниками [4а, 4б].

Было бы желательно, чтобы в дальнейшем были продолжены исследования химических процессов, а также различных процессов перемешивания, протекающих в турбулентном диффузионном пламени, заключенном между осевой линией струи горючего газа и окружающей атмосферой. Эти исследования должны включать в себя измерения полей концентрации, температуры и скорости, а также, возможно, и пульсаций этих величин в пламени для различных характерных случаев. К ним могут относиться цилиндрические струи горючего газа, распространяющиеся в воздушной среде, коаксиальные струи горючего газа и воздуха, а в случае применения оптических методов исследования — соответствующие плоские системы течений. Желательно, чтобы степени турбулентности потоков до смешения можно

было изменять независимо от их скоростей. Весьма полезным было бы сравнение смешения не реагирующих неизоэнтальпических потоков или реагирующих изотермических потоков различной плотности с турбулентными пламенами химически однородных смесей. Такого рода данные послужили бы для теоретиков основой как для дальнейшего продвижения вперед от полуэмпирической теории, позволяющей определять высоту и форму пламени, так и для объяснения физических процессов, происходящих в различных областях турбулентного диффузионного пламени.

В последнее время появилось несколько важных работ, посвященных диффузионным пламенам, в частности, их поведению в условиях, когда важную роль играет кинетика реакций горения, и влиянию, которое оказывает схема течения на геометрические размеры пламен.

Барр [28, стр. 765], а также Барр и Маллинс [29] исследовали важные в техническом отношении виды ограниченных диффузионных пламен при ламинарном течении. Геометрические характеристики изучавшихся систем были подобны системе Бурке и Шумана (см. рис. 91). Воздух и топливо подавались в виде двух раздельных потоков (воздух поступал через кольцевой канал вокруг выходного отверстия струи горючего газа) со скоростями, изменявшимися в широких пределах как по абсолютному, так и по относительному их значению. Выше было сказано, что при таком широком диапазоне изменения условий течения и при различных способах дефлектирования пламени наблюдается несколько различных по характеру модификаций пламен. Например, в предельном случае пламени с избытком кислорода (линия *C* на рис. 90) (очень маленький расход топлива и большой расход воздуха) пламя ведет себя так, как если бы топливо подавалось вслед за плохо обтекаемым телом (центральная трубка). В другом предельном случае пламени с недостатком кислорода (линия *d* на рис. 90) наблюдается несколько интересных явлений, связанных с пульсациями и потуханием пламени, которое вызывается его «проскоком» в воздушный поток. В дополнение к этому следует отметить, что во всех типах ограниченных пламен, к сожалению, наблюдаются вибрации, удовлетворительного объяснения которым пока не найдено.

Решение уравнения диффузии для случая переменных скоростей воздуха и топлива дано Барром и Маллинсом. Они основывались на обычных допущениях Бурке и Шумана, с той лишь разницей, что вместо равных и постоянных скоростей топлива и воздуха принималось только условие их постоянства; однако величина напряжения трения, возникающего вследствие неравенства скоростей, считается при этом пренебрежимо малой. Они учитывали также возможность «порчи» воздушного потока, т. е. разбавления его продуктами сгорания. Решение содержит безразмерные комплексы

$$\frac{D\lambda^2 h}{u_2}, \quad \frac{i u_1}{a u_2}, \quad \frac{D\lambda^2 h}{u_1},$$

где h — высота пламени,

D — коэффициент диффузии,

λ — m -й корень функции $I_1(\lambda R)$, R — радиус внешней трубки,

u_1 — скорость потока топлива,

u_2 — скорость воздушного потока,

i — стехиометрическое отношение кислорода к топливу,

a — молярная концентрация кислорода в загрязненном воздухе.

(Если геометрические размеры, вид топлива и состав окислителя заданы, то i , λ , D и a будут постоянными, а первый и третий из этих комплексов будут связаны между собой определенным соотношением с помощью второго комплекса). Для установления связи между высотой пламени и расходом топлива при заданном расходе воздуха были использованы первый и второй

комплексы. Первый комплекс представляет собой эффективную высоту пламени на единицу скорости воздушного потока, второй — отношение расходов топлива и воздуха. Эти координаты дают удовлетворительную увязку результатов экспериментального определения высот пламени. Позднее [25] Барр исследовал влияние некоторых из переменных, которыми авторы работы [29] пренебрегли при выводе теоретического уравнения.

Другое интересное исследование было предпринято Пауэллом [30, стр. 154]. Несмешиваемость, имеющая место в турбулентных диффузионных пламенах (о ней упоминалось выше при рассмотрении структуры турбулентных диффузионных пламен), приводит к рассеиванию перемешанных между собой молей топлива и окислителя, однако не в достаточной для протекания реакции степени. Конечная стадия зависит от молекулярного смешения. Величина масштаба несмешиваемости часто, по-видимому, имеет тот же порядок, что и толщина зоны реакции (для диффузионных пламен с кислородом — около 2 мм, см. рис. 95 и [33]). Эти обстоятельство требуют знания скоростей процессов диффузии и химической реакции. Рассмотренная Пауэллом проблема имеет также важное практическое значение при сжигании жидких топлив, так как капли с диаметром 100 мк попадают в зоны смешения с такими же по порядку значений размерами. С физической точки зрения изученный Пауэллом случай представлял собой ламинарное диффузионное пламя над «слоистой горелкой», т. е. горелкой, состоящей из длинных и узких расположенных поочередно отверстий, через которые подавались горючий газ и воздух. Размеры каждого из отверстий были подобраны так, что при равных скоростях струй горючего газа и воздуха обеспечивалось стехиометрическое отношение расходов топлива и воздуха. Масштаб несмешиваемости характеризовался шириной одной пары отверстий для топлива и воздуха. Эта ширина выбиралась из условия, чтобы по величине она была того же порядка, что и ширина зоны реакции. Рассматриваемая задача представляет собой задачу в двух измерениях, причем определяющими для нее размерами являются высота над отверстиями и расстояние в направлении, перпендикулярном к плоскости слоев. В цитируемой работе представлено и математическое решение проблемы. Основной результат состоит в том, что значение высоты, на которой сгорает 90% топлива, равняется произведению начальных скоростей струй на сумму двух членов, которые пропорциональны соответственно характеристическому времени реакции t_r и характеристическому времени смешения t_d :

$$h_{90\%} = u_0 (at_d + bt_r). \quad (4.31)$$

Изменение скорости и коэффициентов диффузии газов по высоте учитывалось допущением, что скорость пропорциональна температуре, а коэффициент диффузии пропорционален $T^{1,75}$. Экспериментальное изучение этой проблемы в настоящее время продолжается.

Образование в диффузионных пламенах сажи изучалось Беренсом [31], Артуром и Непиром [30, стр. 156], а также Схалла и Макдональдом [30, стр. 157]; см., кроме того, [33].

Необходимо упомянуть также о некоторых экспериментах, посвященных исследованию более сложных по конфигурации пламен, интересных в техническом отношении. Саваи, Кунуджи и Джинно [28, стр. 805], продолжая оригинальную работу Руммеля [32], рассмотрели случай, когда газ и воздух подаются в виде отдельных струй в ограниченное по объему пространство точки.

Хоттель и Персон [28, стр. 781] применили вихревую систему, которая по идее должна была обеспечить управляемость процессом перемешивания, в отличие от обычной системы образования смеси в теплонапряженных камерах сгорания, в которых этот процесс неупорядочен. Однако, они выполнили

наблюдения (что является ценным само по себе), которые показали, что полученный ими вихрь оказался вихрем типа Рэнкина, величина касательных напряжений в котором недостаточно велика для обеспечения интенсивного перемешивания.

Шмидт и Шоппе [30, стр. 98] описали две системы, в которых вследствие высокого уровня турбулентности, обусловленного наложением друг на друга различных течений, были получены быстрое перемешивание и интенсивное тепловыделение. В первом случае воздух подводился почти тангенциально по периферии круглой камеры. Топливо подавалось через щели в стенках труб, расположенных по окружности параллельно оси камеры, причем направление топлива совпадало с направлением воздуха. Во втором опыте два воздушных потока с равными скоростями (один из них содержал горючий газ) подавались касательно друг к другу, но в противоположных направлениях, образуя турбулентную зону смешения, положение которой не зависело от общего потока газа. В этой области без какого-либо специального стабилизатора устанавливалось и поддерживалось пламя.

После того как была написана эта глава, вышли в свет два прекрасных обзора по диффузионным пламенам. Гейдон и Вольфхард [33, стр. 123, 162] особое внимание обращают на проблемы, связанные со структурой зоны реакции и сажеобразованием. Хоттель [28, стр. 97] подробно рассматривает вопросы смешения в ламинарных и турбулентных струях и диффузионных пламенах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Burke S. P., Schumann T. E. W., *Ind. Eng. Chem.* 20, 998 (1928).
2. Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, Williams and Wilkins, 1949.
3. Wohl K., Gasley C., Kapp N., *Univ. Delaware Eng. Exptl. Sta. Bull.* 1, 1948.
- 4a. Hough E. W., Sears R. E., Wilcox O. W., Sage B. H., *Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Progr. Rept.* 4—82, Aug. 1949.
- 4b. Berry V. J., Mason D. M., Sage B. H., *Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Progr. Rept.* 20—148, Aug. 1951.
5. Lewis B., von Elbe G., *J. Chem. Phys.* 11, 75 (1943).
6. Troy D. J., Jr., *Chem. Eng. M. S. Thesis*, Univ. Delaware, 1948.
7. Wolfhard H. G., Parker W. G., *Proc. Phys. Soc. London* A65, 2 (1952).
8. Wolfhard H. G., Parker W. G., *Proc. Phys. Soc., London* A62, 722 (1949).
9. Wolfhard H. G., Parker W. G., *J. Chem. Soc.*, 2038 (1950).
10. Lewis B., von Elbe G., *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, 1951.
11. Иост В., Взрывы и горение в газах, М., ИЛ, 1952.
12. Rembert E. W., Haslam R. T., *Ind. Eng. Chem.* 17, 1236 (1925).
13. Зельдович Я. Б., *Журн. физ. химии* 19, № 10 (1949).
14. Brody C., *Project Squid Semi-Annual Progress. Rept.*, Apr. 1951; also *Chem. Eng. M. S. Thesis*, Univ. Delaware, 1952.
15. Ламб Г., *Гидродинамика*, перев. с англ., ОГИЗ ГТТЛ, М.—Л., 1947.
16. Wohl K., Peterson C., *Project Meteor Rept. UAC-54*, Feb. 1952.
17. Garside J. E., Whitehead A. E., *Inst. Gas. Engrs. Commun. Repts* 274/110, London, 1946.
18. Bollinger L. M., Williams D. T., *NACA Tech. Note* 1234, 1949.
19. Современное состояние гидродинамики вязкой жидкости, под ред. С. Гольдштейна, перев. с англ., М., ИЛ, 1948.
20. Gaunce H., Неопубликованная работа; выполнена в Массач. технологич. инст., упомяната в [2, рис. 1].
21. Baron T., *Chem. Eng. Progr.* 50, 73 (1954).
22. Reichardt H., *Z. angew. Math. u. Mech.* 21 (1941).
23. Baron T., Alexander L. G., *Chem. Eng. Progr.* 47, 181 (1951).

24. Hinze J. O., van der Hegge Zijnen B. G., Appl. Sci. Research A1, 433 (1949).
25. Barr J., Fuel 33, 51 (1951).
26. Smith S. R., Gordon A. S., J. Chem. Phys. 22, 1150 (1954).
27. Egerton A., Rudrakanchana S., Proc. Roy. Soc. London A225, 427 (1954).
28. Вопросы горения и детонационных волн. Четвертый симпозиум (международный) по вопросам горения и детонационных волн, перев. с англ., под ред. А. С. Предводителя, Оборонгиз, М., 1958.
29. Barr J., Mullins B. P., Fuel 28, 181, 200, 205, 225 (1949).
30. Fifth Symposium on Combustion, Pittsburgh, Pa., 1954.
31. Behrens H., Brennstoff-Chem. 34, 135 (1953).
32. Rummel K., Arch. Eisenhüttenw. 10, 505, 541; 11, 17, 67, 113, 163, 215 (1937).
33. Gaydon A. G., Wolfhard H. G., Flames, Their Structure, Radiation and Temperature, Chapman and Hall, 1953.
34. Физические измерения в газовой динамике и при горении. Перев. с англ., под ред. Ю. Ф. Дитякина, М., ИЛ, 1957.

ЧАСТЬ IV

*ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ
И ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ*

ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ ТОПЛИВ

Дж. П. Лонгвелл

В камерах сгорания воздушно-реактивных двигателей обычно сжигается жидкое топливо. Если это жидкое топливо обладает достаточной летучестью, то перед горением его можно испарить и перемешать с воздухом. Для этого необходимо раздробить его на мелкие частицы и предоставить достаточный объем для осуществления указанных выше процессов. В связи с тем, что камера сгорания реактивного двигателя должна обладать минимальными размерами, испарение топлива в отведенном для этой цели объеме камеры сгорания обычно не успевает завершиться, вследствие чего капли жидкого топлива попадают в зону горения. Процесс горения жидкого топлива состоит из процессов распыливания, перемешивания топливного факела с воздухом, испарения факела и горения образовавшейся смеси. Сведения о каждом из этих процессов еще не достаточны, чтобы ими можно было пользоваться при проектировании камер сгорания. Однако имеющиеся в настоящее время данные об указанных выше процессах представляют определенную ценность, так как они облегчают понимание проблем, возникающих при проектировании и создании первых опытных конструкций камер сгорания.

§ 1. Распыливание. Распыливание представляет собой процесс раздробления большой массы жидкого топлива на мелкие капли. Успешный анализ этого процесса позволил бы получить выражения, описывающие распределение капель по размерам в зависимости от физических свойств жидкостей, геометрических размеров системы и рабочих условий. Такого полного анализа еще не существует, однако в литературе рассматриваются возможные механизмы распыливания.

Процесс распыливания жидкости, поступающей в камеру сгорания, состоит из следующих элементарных процессов:

- 1) преобразования струи топлива в конус, диск или пленку под действием ее собственной скорости;
- 2) распада струи жидкости под действием ее скорости относительно воздуха;
- 3) распада тонких пленок или нитей на отдельные капли под действием поверхностного натяжения;
- 4) слияния капель при соударении.

Значение каждого из этих элементарных процессов зависит от устройства распыливающего агрегата, свойств жидкости и скоростей жидкости и газа.

Фотография 19 иллюстрирует процесс распыливания при малой скорости жидкости относительно газа. В этом случае топливо из центробежной форсунки, обычно применяемой в турбореактивных двигателях, попадает

в неподвижный воздух. Перед тем как покинуть сопло форсунки, топливо получает быстрое вращение, вследствие чего при выходе из сопла образуется коническая пленка, утоньшающаяся по мере удаления от сопла. На этой фотографии видно влияние, которое оказывает поверхностное натяжение на распад пленки, а также можно заметить отдельные нити и куски пленки, стягивающиеся в капли. При улавливании возникающих при этих условиях капель можно обнаружить, что многие из них содержат воздушные пузырьки; это показывает, что при стягивании жидких пленок образуются складки, в которые попадают воздушные пузырьки. С увеличением скорости истечения жидкости место распада конической пленки приближается к соплу, и в конце концов наступает момент, когда жидкость разрушается, как только вступает в контакт с воздухом. При этих условиях, как показали наблюдения, количество захваченных воздушных пузырьков незначительно. Полученные фотографии показывают, что капли образуются в основном из нитей, (или кусков), настолько коротких, что каждая из них дает лишь одну каплю, тогда как обычно длинные нити распадаются на несколько капель.

Когда топливо подается в воздушный поток через трубку с малой скоростью, то при очень малой скорости воздушного потока струя жидкости под действием сил поверхностного натяжения распадается на капли, диаметр которых по порядку равен диаметру струи жидкости. При увеличении скорости воздушного потока от поверхности струи отрываются куски, растягивающиеся в тонкие нити, которые в конце концов разрываются на капли. Искровые фотоснимки, полученные Шейбелем [1, 2] при скорости воздуха, равной 80 фут/сек ($\sim 24 \text{ м/сек}$), хорошо иллюстрируют этот механизм распада. При увеличении скорости воздуха количество нитей уменьшается ($150 \text{ фут/сек} \sim 45 \text{ м/сек}$), а капли, как показывают снимки, образуются очень близко от поверхности струи жидкости, которая полностью разрушается на расстоянии, равном несколько диаметрам подающей трубки, от места ввода струи в воздушный поток.

Кэстлмен [2], основываясь на выполненном Рэлеем [3] вычислении времени разрыва цилиндрической струи жидкости, в котором приняты во внимание силы поверхностного натяжения и силы инерции, рассмотрел образование капель из этих нитей и показал, что эти силы вызывают разрыв нитей за время, равное по порядку величины времени, определенному из фотоснимков Шейбеля.

Аналогичная теория распада струи жидкости, в которой приняты во внимание вязкость и поверхностное натяжение, была разработана Вебером [4, 5]. Время, требующееся для распада струи диаметром d , равно

$$t = C \left[\left(\frac{8\sigma}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} d^{\frac{3}{2}} + \frac{6\mu}{\sigma d} \right], \quad (1.1)$$

а отношение оптимальной длины волны к диаметру β при распаде составляет:

$$\beta = \sqrt{2} \pi \left[1 + \left(\frac{2\mu^2}{\sigma \rho d} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.2)$$

(Обозначения величин, входящих в эти формулы, даны после формулы (1.4).) Как время распада, так и длина частицы уменьшаются, если струя растягивается, что, вероятно, должно происходить в случае воздушного потока большой скорости. Уравнение (1.1) показывает, что чем больше поверхностное натяжение, тем быстрее нить разрывается на капли. Так как влияние воздушного потока состоит, по-видимому, в растяжении нитей, что вызывает уменьшение размеров образующихся из нитей капель, то в соответствии с этим механизмом увеличение поверхностного натяжения будет приводить к образованию более крупных капель. Большая вязкость имеет

противоположное влияние; однако большая вязкость, а также большое поверхностное натяжение уменьшают деформирующее воздействие воздушного потока и, вероятно, приводят к увеличению диаметра нитей, возникающих первоначально. Уравнение (1.2) показывает, что с возрастанием вязкости увеличивается размер частицы, образующейся из нити данного диаметра, тогда как увеличение поверхностного натяжения дает некоторое уменьшение этого размера. Опыты, однако, показывают, что при возрастании поверхностного натяжения и вязкости размеры капли увеличиваются.

Лейн [12] изучал распад отдельных водяных капель большого диаметра. В этих опытах капли выбрасывались в стационарный поток аэродинамической трубы, а также подвергались воздействию импульсов скорости потока воздуха. При малых скоростях воздуха капли приобретали форму мешка, который в конце концов разрывался на мелкие капли различных размеров. При скоростях, меньших некоторой критической скорости, капли не распадаются. Эта критическая скорость определялась по следующей формуле, которая описывает результаты опытов в аэродинамической трубе с каплями диаметром $d = 0,5 - 5,0$ мм при постоянной скорости воздуха

$$[\Delta u]^2 d = 612,$$

где Δu — скорость (м/сек) капли относительно воздуха в момент распада. Исследования других жидкостей показали, что

$$\Delta u \sim \sqrt{\sigma/d}.$$

Если это соотношение выполняется в широком диапазоне диаметров капли, то можно ожидать, что углеводородная капля диаметром 45 мк будет оставаться устойчивой до значений относительной скорости ~ 60 м/сек; очевидно, что более мелкие капли будут совершенно устойчивыми. Опыты, в которых каплю разрушало воздействие импульсов скорости воздуха большой амплитуды, показали, что малые куски жидкости отрывались от поверхности капли раньше, чем капля успевала значительно деформироваться; чем выше скорость, тем более преобладающим становится этот механизм распада капли.

Интенсивность турбулентности потока воздуха в зоне расположения форсунки реактивного двигателя обычно очень велика; поэтому следует ожидать, что образовавшиеся капли будут соударяться друг с другом, если их число в единице объема велико. Вследствие соударений эти капли укрупняются, а так как их относительная скорость в воздухе, вероятно, уменьшается, то вторичный распад может не произойти. Расстояние между каплями можно вычислить из следующего соотношения:

$$\text{объем воздуха, приходящийся на одну каплю,} = \frac{\pi \dot{V}_a d^3}{6 \dot{V}_f},$$

где \dot{V}_a — объемный расход воздуха, \dot{V}_f — объемный расход топлива. Считая, что объем капли мал по сравнению с объемом воздуха, и принимая, что капли расположены по углам кубической решетки, мы можем расстояние между каплями, отнесенное к диаметру капли, представить в виде

$$l = \left(\frac{\pi \dot{V}_a}{6 \dot{V}_f} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Мы видим, что отношение расстояния между каплями к диаметру капли зависит только от отношения объемных расходов воздуха и топлива в интересующей нас области. Нукияма и Таназава [8] при исследовании воздушного распыливания обнаружили, что если указанное отношение объемных расходов менее 5000, то наблюдается увеличение среднего диаметра капли. Это

отношение будет соответствовать расстоянию между каплями, равному приблизительно 14 диаметрам капли. В реальных условиях отношение объемных расходов часто таково, что среднее расстояние между каплями оказывается меньше 10 диаметров капли; поэтому полагают, что слияние капель является весьма существенным фактором.

Формулы для кривых распределения капель по размерам. Желательно иметь удобный метод описания распределения капель по размерам; так как аналитические методы описания распределения капель в факеле не разработаны, то для этой цели различные исследователи прибегают к эмпирическим формулам. Был использован ряд таких формул; в работах [6, 13] дано подробное сравнение и анализ некоторых из них. В таблице 16 приведены две формулы, которые наиболее широко применялись при описании данных по распыливанию применительно к процессу горения; в эти формулы входят величина χ , представляющая собой весовую долю капель, диаметры которых превышают определенный диаметр капли d , а также величина производной $d\chi/d(d)$.

Таблица 16

Сводка уравнений кривых распределения капель по размерам

Уравнение	Розин—Раммлер	Нуккияма—Таназава
$\frac{d\chi}{d(d/d_m)}$	$-0,693 \kappa \left(\frac{d}{d_m}\right)^{\kappa-1} e^{-0,693 (d/d_m)^\kappa}$	$ad^5 e^{-bd^\kappa}$
χ	$e^{-0,693 (d/d_m)^\kappa}$	$1 - \frac{\Gamma bd^\kappa(6/\kappa)}{\Gamma(6/\kappa)}$

(Вычитаемое в уравнении Нуккияма — Таназава представляет собой отношение неполной и полной гамма-функций.) Из этих уравнений могут быть получены формулы для различных средних диаметров капель, которые можно также найти в литературе [6, 13]. Эти средние диаметры капель иногда используются для того, чтобы охарактеризовать факел распыленного топлива, но обычно при расчете скоростей испарения или горения необходимо знать функцию распределения.

Уравнение, предложенное Нуккияма и Таназава, было применено этими исследователями [7, 8] для описания распределения капель по размерам, получаемого при распыливании топлива пневматической форсункой карбюраторного типа. Уравнение Розина — Раммлера было применено для описания факела распыленного топлива, получаемого с помощью центробежных форсунок [9, 10, 11]. В обоих уравнениях неравномерность распределения характеризуется величиной κ ; большое значение κ соответствует более равномерному распределению.

Предлагались уравнения функции распределения, в которых величина $y = \ln \Phi(d)$ подставляется в уравнение нормальной кривой распределения [6, 13], однако они не были широко применены к результатам опытов. По одной из предложенных формул [13] можно определить максимальный размер капли, который является более показательной величиной, чем вычисление нескольких диаметров очень больших капель по другим формулам. Можно ожидать, что это уравнение лучше согласуется с данными опытов в случаях грубого распыливания; однако при мелком распыливании, обычно встречающемся в реактивных двигателях, такое совершенствование уравнения не является необходимым, так как другие формулы, математически более простые, по-видимому, дают соответствующее описание результатов опытов в интересующих нас условиях. Бивенс [6] считает, что в случае крупных капель

уравнение Розин — Рамплера несколько лучше согласуется с результатами опытов, чем уравнение Нуккияма и Таназава, и что оно, вероятно, более удобно для применения, если интересуются весовыми долями. Однако если рассматривается число капель, то это уравнение непригодно, так как при $\kappa < 3$ оно дает бесконечное число капель нулевого радиуса.

Воздушное распыливание. Нуккияма и Таназава [7, 8] провели обширные измерения распределения капель по размерам, получаемого при распыливании форсункой, изображенной на рис. 100. Жидкость вводилась в воздушный поток при относительно малой скорости. Далее жидкость (обычно вода) и воздух проходили через сопло. Скорость воздуха изменялась в пределах от 45 до 300 м/сек, а диаметры трубки для ввода жидкости и воздушного сопла варьировались соответственно от 0,2 до 2 мм и от 2 до 5 мм. Пробы капель обычно отбирались по оси сопла на расстоянии от 150 до 250 мм. Когда исследовалось распыливание воды, то капли собирались на стеклянных пластинках, покрытых вязким маслом. Отбор капель на пластинки производился в течение около 1/300 сек; для каждого рабочего режима измерялось по меньшей мере 500 капель. Было исследовано влияние продолжительности экспозиции и расположения пластинок, и можно полагать, что полученные результаты были типичными.

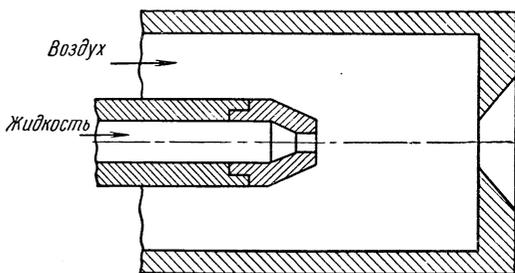


Рис. 100. Пневматическая форсунка, использованная Нуккияма и Таназава.

Если принять, что диаметр устройства, на котором укрепляется пластинка для отбора капель, равен 1 см, то с помощью рис. 108 можно оценить точность отбора в этих опытах. Коэффициент отбора для среднего размера капли, равного 20 мк, при применении сопла диаметром 3,71 мм и скорости воздуха в сопле 226 м/сек составляет 0,67. Этот коэффициент зависит от размера капель: для крупных капель он больше, а для мелких — меньше. Если учитывать это влияние, то оказывается, что измеряемый средний размер капли приблизительно на 10% больше и что правильное распределение капель по размерам не находится в столь узких пределах, как было получено при измерении. При более низких скоростях воздуха капли имеют больший диаметр; оказалось также, что в этом случае ошибка отбора меньше. Так как значительная часть этих результатов относится к каплям диаметром более 20 мк, то нельзя считать, что этот источник ошибок является существенным.

Результаты этих исследований выражаются следующей эмпирической формулой:

$$d_0 = \frac{586 \sqrt{\sigma}}{u \sqrt{\rho}} + 597 \left(\frac{\mu}{\sqrt{\sigma \rho}} \right)^{0,45} \left(\frac{100 \dot{V}_{\text{лиq}}}{\dot{V}_a} \right)^{1,5}, \quad (1.3)$$

где

$$\frac{d\chi}{d(d/d_m)} = 286 \left(\frac{d}{d_m} \right)^5 e^{-5,7(d/d_m)}, \quad (1.4)$$

d_0 — средний поверхностный диаметр капли, мк,

χ — весовая доля капель, имеющих диаметр больше d ,

u — скорость воздуха при выходе из сопла, м/сек,

$\dot{V}_{\text{лиq}}$, \dot{V}_a — объемные расходы соответственно жидкости и газа в данных условиях истечения,

σ — поверхностное натяжение, *дина/см* (19—73),

ρ — плотность жидкости, *г/см³* (0,7—1,2),

μ — вязкость жидкости, пуазы (0,003—0,5).

Весовой средний диаметр капли d_m представляет собой размер капли, при котором вес отобранной пробы разделяется на две равные части; этот диаметр на 13% больше диаметра d_0 .

Оказалось, что если отношение объемных расходов воздуха и жидкости превышает 5000, то размер капли зависит от поверхностного натяжения, плотности жидкости и скорости жидкости относительно воздуха. Если же расход воздуха меньше указанного выше, то второй член в формуле становится существенным и получаются более крупные капли. Если скорость воздуха в горловине постоянна, то применение сопла с острыми кромками и цилиндрической воздушной трубки также не оказывает заметного влияния на размер капли. Варьировалось также положение отверстия для выхода воды по отношению к соплу с острыми кромками. Оказалось, что положение отверстия не оказывает влияния до тех пор, пока трубка для подачи воды не выходит достаточно далеко из воздушного сопла, вследствие чего вода подается в зону низкой скорости воздуха.

Варьирование диаметра воздушного сопла и диаметра трубки для подвода воды не оказывало влияния на размер капли до тех пор, пока отношение $\dot{V}_a/\dot{V}_{\text{жидк}}$ не стало меньше 5000; в этом случае разница учитывается поправкой в уравнении (1.3).

В реактивных двигателях топливо обычно впрыскивается в высокоскоростной воздушный поток, размеры которого достаточно велики. Эти условия отличаются от тех, которые имели место в предыдущих измерениях, когда скорость воздуха после впрыскивания оставалась постоянной, в противоположность быстрому уменьшению скорости воздушной струи относительно малых размеров, вытекающей в неподвижный воздух камеры. Возможно, что будут получаться более мелкие капли, если скорость воздуха будет поддерживаться равной скорости воздуха в реактивном двигателе; измерения, произведенные при таких условиях, представляли бы значительный интерес.

Влияние плотности воздуха и его температуры еще не изучено; однако несколько опытов, произведенных в Иллинойском университете [7], показывают, что при уменьшении плотности воздуха и снижении его температуры размер капель возрастает. Необходимо иметь больше данных о влиянии этих переменных, а также о форсунках, устанавливаемых в большом трубопроводе.

Например, при использовании уравнения (1.3) для определения размера капли мы найдем, что каплю керосина со средним диаметром 45 *мк* можно получить в воздушном потоке, имеющем скорость 92 *м/сек*. Этот диаметр значительно меньше диаметра капли, которого можно ожидать при применении форсунок, работающих под давлением и распыливающих в неподвижном воздухе, когда средний диаметр капли обычно составляет от 100 до 200 *мк*.

Форсунки, работающие под давлением. Распыливание с помощью центробежных форсунок исследовано достаточно подробно [9, 10, 11]. Данные этих исследований относятся к случаю истечения из форсунок в неподвижный воздух комнатной температуры; следовательно, эти условия отличаются от условий, которые имеют место в реактивных двигателях, когда форсунка обычно обдувается потоком горячего воздуха высокой скорости.

Лонгвелл [10] исследовал распыливание углеводородных топлив с помощью форсунок этого типа, применяя метод замораживания части факела. Распределение капель по размерам определялось путем просеивания в ситах. На рис. 101 показано, что, если давление и вязкость поддерживаются постоянными, весовой медианный диаметр капли линейно возрастает при увеличении диаметра сопла, деленного на синус половины угла факела. Результаты иссле-

дования выражаются следующими эмпирическими формулами:

$$\frac{d_n \sin \alpha/2}{r_0} = \frac{0,72e^{0,70\mu/e}}{\Delta p^{0,37}}, \quad (1.5)$$

$$\chi = e^{-0,693(d/d_m)^x}, \quad (1.6)$$

где d_m — весовой медианный диаметр капли,

d — диаметр капли,

r_0 — радиус сопла форсунки; единицы измерения выбраны такие же, как и для диаметра капли (0,04—0,14 см),

Δp — падение давления на форсунке, фунт/кв. дюйм (50—300),

μ — вязкость, $\text{см}^2/\text{сек}$ (0,08—0,8),

χ — весовая доля капель, имеющих диаметр больше d ,

x — коэффициент распределения (см. рис. 102),

α — корневой угол факела (60—120°),

и показаны также на рис. 102.

Если вязкость мала, то она очень слабо влияет на величину d_m , но приводит к увеличению диаметра капли, когда величина коэффициента вязкости

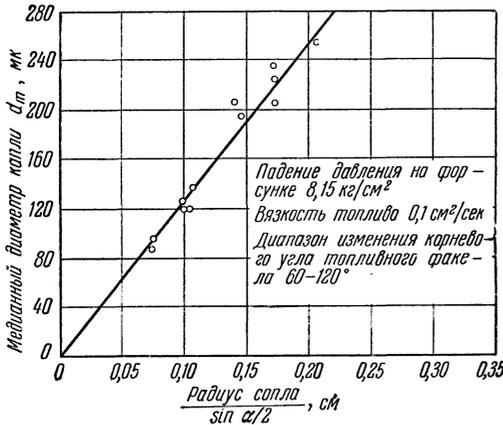


Рис. 101. Зависимость медианного диаметра капли от отношения: радиус сопла/sin $\alpha/2$.

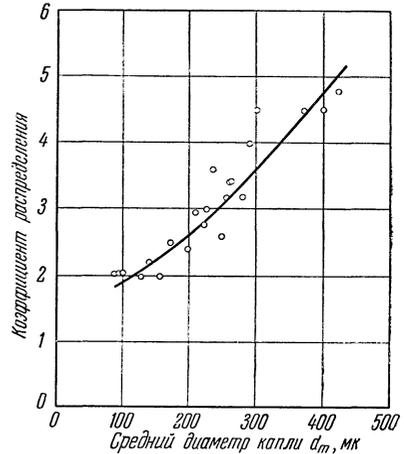


Рис. 102. Коэффициент распределения для форсунок, работающих под давлением.

достигает 0,13 пуаза. Хотя топлива реактивных двигателей (керосин и топливо широкого фракционного состава) обладают малой вязкостью при комнатной температуре, но при очень низких температурах вязкость может иногда стать настолько большой, что будет оказывать неблагоприятное влияние на распыливание. Если топливо распыливается при впрыскивании в горячие газы, то при образовании капель оно нагревается, что приводит к уменьшению вязкости. Впрыскивание в холодный воздух дает обратный эффект. Это можно показать измерениями, сделанными для топлив одинаковой вязкости, равной 0,22 пуаза, причем одно из топлив имеет малую вязкость вследствие его нагрева до 93° С. При впрыскивании в воздух комнатной температуры медианный диаметр капли для нагретого топлива составлял 186 мк, а для ненагретого — 144 мк.

Аналогичное исследование было выполнено Джойсом [11] путем впрыскивания расплавленного парафина и рассеивания на ситах затвердевших капель. Эти опыты дали ту же самую зависимость размера капель от давления, что и в исследованиях Лонгвелла; однако оказалось, что диаметр капли

пропорционален диаметру сопла в степени 0,6, тогда как согласно уравнению (1.5) он пропорционален диаметру сопла в первой степени. До 75 мк диаметр капли, вычисленный по Джойсу, был примерно на 60% больше; для форсунок, дающих капли с диаметрами от 200 до 300 мк, согласование оказалось довольно хорошим. Можно предположить, что увеличение вязкости парафина, охлаждающегося при соприкосновении с воздухом, затрудняет распыливание и увеличивает размер капли.

§ 2. Перемешивание с воздухом и улавливание капель распыленного топлива. Для того чтобы произошло горение, молекулы воздуха и топлива должны быть хорошо, вплоть до молекулярного масштаба, перемешаны. Молекулярная диффузия, которая в конечном счете завершает это перемешивание, происходит достаточно быстро только на очень коротких расстояниях. Точки впрыскивания топлива не нужно располагать близко друг от друга; следовательно, такое распределение капель топлива в воздушном потоке, которое дает быстрое протекание процесса молекулярной диффузии, может быть обеспечено только впрыскиванием топлива в воздушный поток и его перемешиванием, обусловленным турбулентным течением в реактивном двигателе.

Знание количественных закономерностей процесса перемешивания имеет особое значение в случаях большого избытка воздуха по сравнению с требуемым для стехиометрической смеси топлива и воздуха. Горение, вероятно, вообще не будет происходить, если до загорания с топливом перемешается более чем двойное стехиометрическое количество воздуха; таким образом, чтобы горение было полным, весьма важно в этом случае ограничить перемешивание топлива с воздухом.

Капли топлива, находящиеся в потоке воздуха, стремятся осесть на телах, расположенных в воздушном потоке, а также на стенках; этот механизм «захвата» также имеет практический интерес.

Перемешивание путем турбулентной диффузии. Диффузия, происходящая во время беспорядочного движения при турбулентных пульсациях скорости, весьма аналогична диффузии, возникающей в молекулярном масштабе, или броуновскому движению малых частиц, взвешенных в жидкости или газе. Основная разница заключается в том, что молекулярная диффузия рассматривается состоящей из перемещений, внезапно прерываемых соударениями с другой молекулой, тогда как путь малого объема газа в турбулентном потоке является непрерывным, несмотря на беспорядочное движение. Теория диффузии при непрерывных перемещениях была рассмотрена Тэйлором [14, 15]. Он показал, что диффузия в изотропном турбулентном потоке может быть описана следующим уравнением:

$$-\frac{\partial N}{\partial t} = E \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}, \quad (2.1)$$

где

$$E = L \sqrt{\overline{u^2}},$$

$$L = \int_0^T R_T dT,$$

$$R_T = \frac{\overline{u_i \cdot u_{i+T}}}{\sqrt{\overline{u_i^2}} \sqrt{\overline{u_{i+T}^2}}}.$$

Как мы видим, диффузия описывается тем же самым дифференциальным уравнением, которое применяется для описания молекулярной диффузии. Коэффициент диффузии E пропорционален длине, зависящей от масштаба

турбулентности L , умноженной на среднее квадратичное значение пульсационной скорости. Выражение для E аналогично выражению, полученному в кинетической теории для коэффициента молекулярной диффузии, который пропорционален среднему пути пробега, умноженному на среднюю квадратичную скорость молекулы. Величина коэффициента турбулентной диффузии E обычно в 100 раз больше величины коэффициента молекулярной диффузии.

Приведенные выше соотношения применимы для промежутка времени, в течение которого происходит достаточно большое число пульсаций [15]. Если рассматривается очень короткий промежуток времени, то не возникает изменений направления диффундирующего вещества, и в этих условиях среднее расстояние, проходимое диффундирующим веществом, будет зависеть только от интенсивности турбулентности.

Эти соображения применимы к диффузии малого объема вещества, плотность которого сравнима с плотностью жидкости основного потока. Плотность капель топлива, увлекаемых турбулентным потоком воздуха, приблизительно в 500 раз превышает плотность воздуха; следует ожидать, что инерция капель затрудняет их способность следовать пульсациям воздушного потока. Можно очень грубо оценить значение этого эффекта, если допустить, что пульсации скорости в турбулентном потоке по своей природе являются синусоидальными и что аэродинамическое сопротивление частицы подчиняется закону Стокса. Уравнение движения капли в этих условиях будет иметь вид

$$m \frac{d^2s}{dt^2} = 3\pi\mu d_0 \left(u_0 \cos \omega t - \frac{ds}{dt} \right),$$

где s — расстояние капли от ее среднего положения и u_0 — максимальная скорость воздуха по отношению к средней по времени скорости. Положив $k = 3\pi\mu d_0 / 2m$, мы можем решение этого уравнения написать в виде

$$s = \frac{2ku_0 (2k \sin \omega t - \omega \cos \omega t)}{\omega^3 + 4k^2\omega}. \quad (2.2)$$

Если s_0 есть амплитуда перемещения газа относительно его среднего положения, то

$$s_0 = \int_0^{\pi/2} u_0 \sin \omega t \, dt,$$

где

$$u = u_0 \sin \omega t;$$

тогда

$$s_0 = \frac{u_0}{\omega}. \quad (2.3)$$

Из равенств (2.2) и (2.3) получим:

$$\frac{s}{s_0} = \frac{4k^2 \sin \omega t - 2k\omega \cos \omega t}{\omega^2 + 4k^2}. \quad (2.4)$$

Положив $d(s/s_0)/dt = 0$, из равенства (2.4) найдем:

$$\frac{s_{\max}}{s_0} = \left(\frac{4k^2}{\omega^2 + 4k^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.5)$$

Это выражение представляет отношение амплитуды перемещения капли к амплитуде перемещения газа. Частота перемещения капли равна частоте пульсаций скорости воздуха, т. е. скорость капли уменьшается пропорционально уменьшению амплитуды, и так как коэффициент диффузии

пропорционален произведению скорости и амплитуды перемещения, то

$$\frac{E}{E_0} = \left(\frac{s_{\max}}{s_0} \right)^2 = \frac{4k^2}{\omega^2 + 4k^2}, \quad (2.6)$$

где E есть коэффициент диффузии капли и E_0 — коэффициент турбулентной диффузии газа в турбулентном потоке.

Для оценки величины этого эффекта на примере рассмотрим воздушный поток при скорости 300 *фут/сек* (92 *м/сек*) и давлении 1 *атм.*, а также капли керосина диаметром 45 *мк.* Частоту ω для трубы диаметром 6 дюймов положим равной 300 *рад/сек* и допустим, что имеет место вполне развитая турбулентность. В этом случае величина $E/E_0 = 0,35$, что свидетельствует о значительном уменьшении коэффициента диффузии в представляющих интерес условиях реактивных двигателей. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, которые будут рассмотрены в данной главе ниже.

Зная распределение топлива, данное решением уравнения (2.1), можно вычислить среднюю по времени концентрацию топлива в данной точке. Эта величина оказывается полезной для многих целей, но она недостаточна для вычисления величины пульсации концентрации топлива по времени в данной точке, необходимой для точной оценки качества перемешивания перед сгоранием. Можно ожидать, что чем больше масштаб турбулентности, тем менее совершенным будет перемешивание, и что увеличение интенсивности турбулентности будет приводить к улучшению качества перемешивания.

Турбулентность при сложных условиях течения в реактивных двигателях обычно является неизотропной, что увеличивает сложность анализа. Из-за отсутствия данных о турбулентности в трубах реактивных двигателей в настоящее время теорию турбулентности можно применить только качественно; однако имеется ряд измерений коэффициента турбулентной диффузии, произведенных в условиях, представляющих интерес для конструкторов реактивных двигателей. Методика этих измерений [16, 17, 18] состояла в изучении распределения концентраций пара или капель жидкости вниз по потоку от точки впрыскивания, расположенной в центре круглой трубы, через которую с большой скоростью протекает поток воздуха. Если выразить число капель или концентрацию паров топлива в зависимости от отношения f топлива к воздуху и составить баланс вещества для элементарного объема воздуха, то, пользуясь уравнением (2.1) в цилиндрических координатах, получим:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{E}{u} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \right). \quad (2.7)$$

При этом предполагается, что диффузией в осевом направлении x можно пренебречь, что величина f зависит только от r и x и что E , коэффициент турбулентной диффузии, а также скорость u основного потока постоянны.

Интегрирование этого уравнения для трубы бесконечно большого диаметра дает [19]:

$$f = \frac{\dot{\omega}_r u}{4\pi \dot{\omega}'_a E x} e^{-r^2 u / 4 E x}, \quad (2.8)$$

где $\dot{\omega}_r$ есть весовой расход топлива, а $\dot{\omega}'_a$ — весовой расход воздуха на единицу площади трубы.

Это уравнение достаточно точно описывает измеренные распределения топлива [16, 17, 18]. Пример такого согласования опытных данных с теоретической зависимостью представлен на рис. 103, причем логарифм отношения топлива к воздуху построен в зависимости от R^2 . Получается прямая линия с наклоном, равным $-u/4Ex$; мы видим, что точки располагаются на прямой

линии для значительной части трубы; это указывает на то, что, несмотря на изменение величин E и u по радиусу трубопровода, предположение о постоянстве величины u/E дает точное описание распределения топлива. Поэтому с помощью этого уравнения часто определяют величину коэффициента турбулентной диффузии; однако при этом источник диффундирующего вещества должен быть по своим размерам достаточно близок к точечному источнику.

К сожалению, в этих опытах не были измерены коэффициенты корреляции и интенсивности турбулентности [16—20]. Однако некоторые из этих опытов [16, 17] были произведены в длинных трубах, турбулентность потока в которых приближается к равновесной турбулентности в трубе. Шервуд и Тоул [16], а также Маккартер и др. [20] нашли, что если вверх по потоку перед местом подачи диффундирующего вещества поместить сетку с мелкими ячейками, то коэффициент диффузии уменьшится по крайней мере в два раза, и для того чтобы получить его прежнюю величину, потребуется длина, равная от 30 до 40 диаметров трубы. Несмотря на то, что можно ожидать некоторого увеличения интенсивности турбулентности непосредственно вниз по потоку от сетки, по-видимому, преобладающим эффектом будет заметное уменьшение масштаба турбулентности. В этом случае, хотя топливо может не распределиться в радиальном направлении, качество перемешивания может быть более совершенным, несмотря на более низкий коэффициент диффузии.

Согласно измерениям Симмонса [21], масштаб турбулентности в центре трубы составляет приблизительно 17% от радиуса трубы, а интенсивность турбулентности равна приблизительно 3%. Можно поэтому ожидать, что коэффициент диффузии пропорционален диаметру трубы. Шервуд и Тоул [16] нашли, что это справедливо для исследованных ими длинных труб диаметром 6 и 12 дюймов; коэффициент диффузии вдвое больше в трубах диаметром 12 дюймов. Однако масштаб турбулентности очень сильно зависит от длины трубы (в случае коротких труб), а также от характера потока, предшествующего рассматриваемому сечению. Нет оснований считать, что изменение диаметра камеры сгорания двигателя будет обязательно приводить к пропорциональному изменению коэффициента диффузии, и не учитывать влияния других условий течения.

Если интенсивность турбулентности постоянна, то следует ожидать, что коэффициент диффузии будет пропорционален скорости, а отношение E/u , которое содержится в уравнении распределения (2.8), не должно зависеть от скорости. Это, по-видимому, приближенно справедливо в тех случаях, для которых имеются экспериментальные данные [16—18, 20]. При высоких числах Рейнольдса, характерных для реактивных двигателей ($10^5—10^6$), не следует ожидать, что изменение плотности или температуры воздуха сильно повлияет на коэффициент диффузии. В таких случаях оказалось [17], что изменение плотности воздуха в 10 раз приводит лишь к небольшому изменению коэффициента диффузии. По-видимому, для трубы данной формы величина E/u почти постоянна. Согласно уравнению (2.8) это

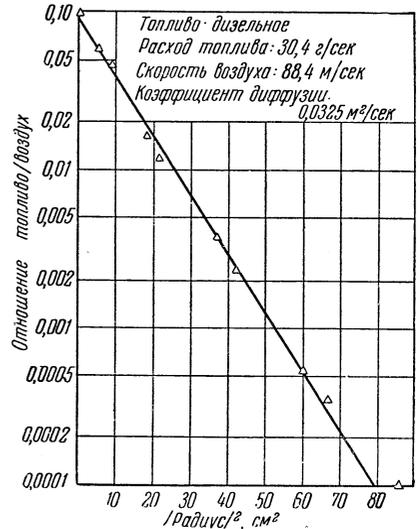


Рис. 103. Распределение топлива на расстоянии 965 мм вниз по потоку от точки впрыскивания топлива в трубе диаметром 254 мм.

означает, что характеристики распределения топлива не будут зависеть от условий работы, если способ впрыскивания топлива не изменяется.

Сделанные выше выводы применимы к парообразному топливу, но, как показывает уравнение (2.6), не следует ожидать, что капли подчиняются тем же самым законам, так как скорость проникновения будет, кроме того, зависеть от размеров капель, от частоты турбулентных пульсаций и т. д. Чем крупнее капли и чем выше частота турбулентных пульсаций скорости, тем ниже коэффициент диффузии по сравнению с таким же коэффициентом для парообразных топлив. Поэтому для капель одинакового размера следует ожидать, что с увеличением скорости основного течения отношение E/E_0 будет возрастать. Так как на распыливание влияют скорость воздушного потока, плотность и отношение воздуха к топливу, то для определения коэффициента диффузии капель топлива необходимо иметь подробные сведения о процессах распыливания и о турбулентности. Имеется очень мало данных, необходимых для сравнения коэффициентов диффузии факела распыленного и испаренного топлива. Типичные данные приведены на рис. 104, где величина E/u построена в зависимости от скорости воздуха для легкого углеводородного топлива, которое испаряется на коротком расстоянии от точки впрыскивания, а также для дизельного топлива, которое практически не испаряется. Мы видим, что при малых скоростях величины этих коэффициентов диффузии близки друг к другу, а при больших скоростях коэффициент диффузии капель дизельного топлива становится намного меньше коэффициента диффузии для испаренного топлива. В этих

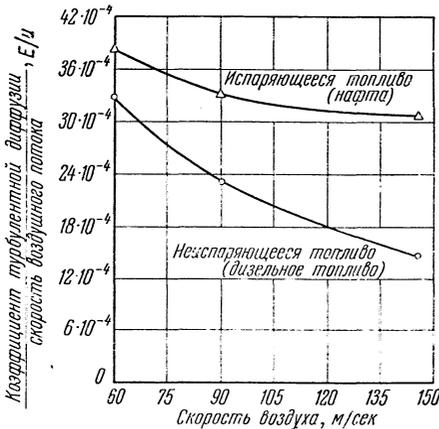


Рис. 104. Влияние скорости воздуха на параметр диффузии E/u . Расстояние от точки впрыскивания 430 мм; диаметр трубы 152 мм; температура воздуха 149°C .

опытах распыливание осуществлялось путем пропускания жидкого топлива через трубку, направленную против потока. Распыливание вызывалось соударением воздушного потока с топливной струей.

Приемлемой для определения характеристик факела распыленного и легко испаряющегося топлива в равномерном потоке, текущем по гладкой трубе диаметром 6 дюймов, является величина $E/u = 3,28 \cdot 10^{-3} \text{ л/м}$. Если вследствие загромождения канала или других причин в поток вносились возмущения, то временами наблюдалась величина, вдвое большая, чем для равномерного потока. Из рис. 104 следует, что для неиспаряющегося топлива нужно брать меньшие значения E/u .

Если известны коэффициент диффузии E и исходное распределение топливного факела в воздухе, то можно определить распространение этого факела и в воздушном потоке. Наиболее простым случаем является точечный источник, для которого применимо уравнение (2.8). Точечный источник представляет собой хорошее приближение в том случае, когда топливо вводится в воздушный поток с очень малой скоростью через трубку малого диаметра. Однако если скорость, с которой топливо вводится в воздушный поток, велика, то топливная струя глубоко проникнет в этот поток и начальное распределение топлива будет зависеть как от скорости топлива, так и от вида впрыскивающего устройства. Простейшим устройством для впрыскивания топлива в воздушный поток является прямая цилиндрическая трубка. В том случае, когда трубка направлена по потоку, подача топлива аналогична точечному

источнику; если же трубка направлена против потока и топливо имеет достаточно высокую скорость, чтобы проникнуть в воздушный поток, то топливный факел разворачивается назад и распространяется радиально. Это относится также к центробежным форсункам или форсункам с иглой, которые дают конический факел. Топливный факел можно представить в виде совокупности точечных источников (уравнение (2.8)), расположенных так, что они приближенно задают начальное распределение [17]. В указанных случаях источник топлива можно приближенно заменить точечными источниками, расположенными по периферии круга. Распределение топлива от такого «кольцевого» источника подчиняется уравнению, полученному путем суммирования расходов бесконечно большого числа точечных источников, равномерно распределенных по периферии кольца радиуса R_0 ,

$$f = \frac{\dot{w}_f}{\dot{w}'_a R_0^2} \frac{K}{\pi} \left[I_0 \left(2K \frac{r}{R_0} \right) \right] e^{-K(1+r^2/R_0^2)} = \frac{\dot{w}_f}{\dot{w}'_a R_0^2} \varphi, \quad (2.9)$$

$$K = \frac{uR_0^2}{4Ex}. \quad (2.10)$$

На рис. 105 построена величина φ в зависимости от r/R_0 и K ; по этому графику и по уравнению (2.10) можно вычислить распределение топлива

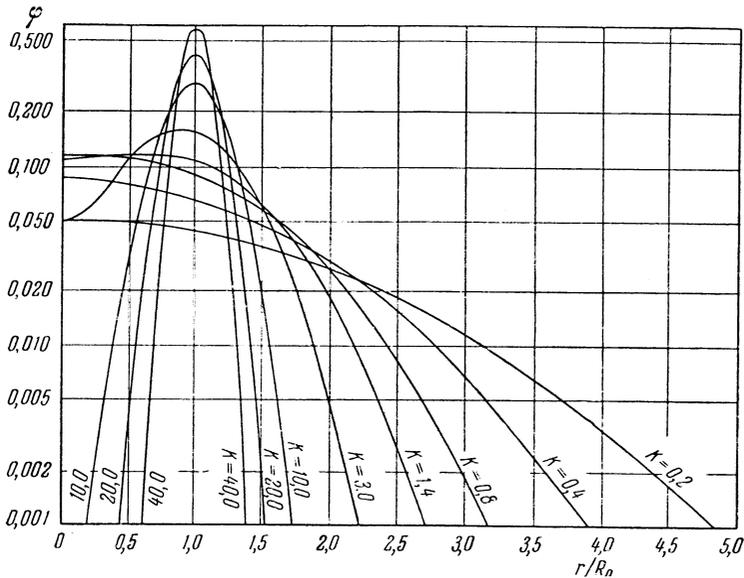


Рис. 105. Распределение топлива вниз по потоку от кольцеобразной форсунки, впрыскивающей против потока.

от кольцевого источника, если известны необходимые постоянные. Оказывается, что в качестве R_0 может быть использован радиус факела, измеренный визуально или определенный по фотоснимку. Был произведен ряд измерений величины R_0 при впрыскивании топлива через трубки, направленные против потока; результаты этих измерений даны на рис. 106. Как видно из этого графика, величина R_0 , деленная на радиус топливной струи r_1 , может быть представлена в широком диапазоне изменения условий в зависимости от количества движения воздушного потока, протекающего через площадь, равную начальной площади топливной струи, деленного на количество движения топливной струи: $\rho_a u^2 / \rho_f u_f^2$. Вероятно, такие же зависимости можно получить для топливных факелов, создаваемых другими типами впрыскивающих

устройств; однако если соответствующие данные отсутствуют, то необходимые сведения можно получить по нескольким измерениям размера топливного факела при большой скорости воздушного потока.

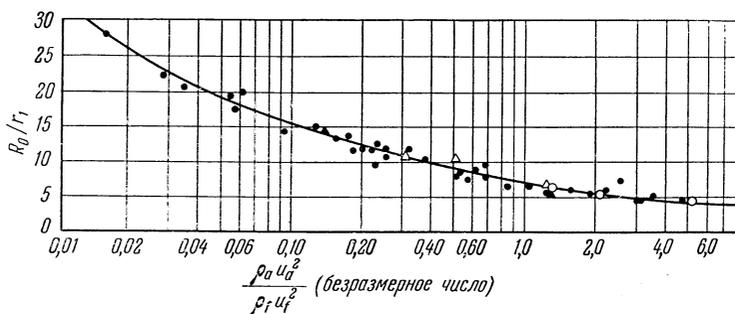


Рис. 106. Начальная радиальная дальность топливной форсунки с «открытой трубкой», впрыскивающей против потока. Белые точки были определены по измеренному распределению топлива. Черные точки получены из фотоснимков (максимальный диаметр не более 25 мм вниз по потоку от конца трубки).

Необходимость в таком описании топливного факела иллюстрируется рис. 107, где дано распределение топлива, подаваемого трубкой, направленной против потока воздуха. Кривая, соответствующая уравнению (2.10), очень хорошо описывает распределение топлива, тогда как кривая для точечного источника не согласуется с экспериментальными данными; однако точечный источник, вероятно, не мог бы правильно описать распределение топлива, если было бы взято фиктивное, завышенное значение коэффициента диффузии.

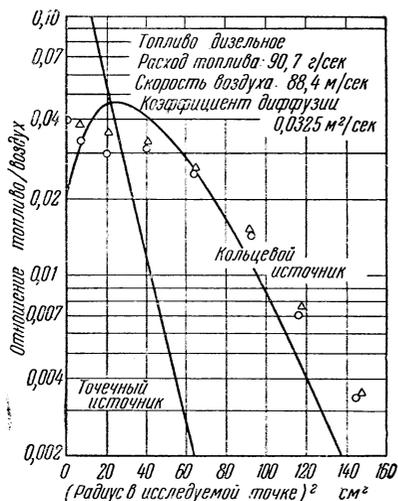


Рис. 107. Распределение топлива на расстоянии 890 мм вниз по потоку от форсунки, впрыскивающей вниз по потоку. Труба диаметром 254 мм.

Если реактивный двигатель, в котором применяется форсунка, впрыскивающая топливо по потоку воздуха, поднимается на большую высоту, вследствие чего плотность воздуха уменьшается, а отношение воздух/топливо поддерживается постоянным, то из рис. 108 следует, что на больших высотах будут получаться меньшие значения R_0 . Это приведет к более компактному распределению топлива, так как величина E/u будет, по видимому, оставаться постоянной.

Улавливание каплей распыленного топлива. Часто необходимо знать количество жидкости, которое будет улавливаться телом, установленным в потоке смеси каплей топлива и воздуха. Такие измерения представляют интерес при исследованиях, связанных с улавливанием каплей для определения их размера или распределения топлива, а также при разработке камер сгорания, так как жидкость, попадающая на электрические свечи, на стенки и на стабилизаторы пламени, иногда оказывает сильное влияние на горение. Для решения таких проблем важно знать траектории каплей, определение которых было выполнено Лэнгмюром и Блуджетом [22]. Доля каплей, содержащихся в объеме, описываемом движущимся в воздухе цилиндром, которая

необходима для определения их размера или распределения топлива, а также при разработке камер сгорания, так как жидкость, попадающая на электрические свечи, на стенки и на стабилизаторы пламени, иногда оказывает сильное влияние на горение. Для решения таких проблем важно знать траектории каплей, определение которых было выполнено Лэнгмюром и Блуджетом [22]. Доля каплей, содержащихся в объеме, описываемом движущимся в воздухе цилиндром, которая

ударяется о его переднюю часть, была представлена в общем виде, так что оказалось возможным легко определить коэффициент захвата для ряда случаев, представляющих интерес.

При вычислении коэффициента захвата считалось, что цилиндр обтекает потенциальным потоком. Для умеренно высоких скоростей, характерных для реактивных двигателей, такое предположение является хорошим

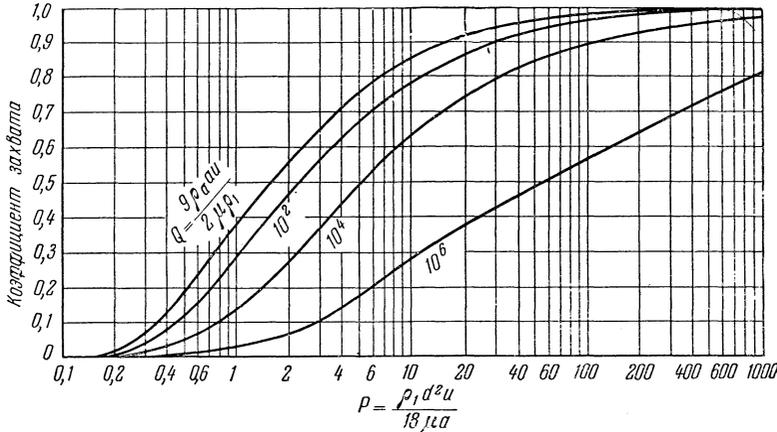


Рис. 108. Коэффициент захвата сферических частиц цилиндром.

приближением потока около передней кромки цилиндра. При этом принимается, что поле скоростей на бесконечно большом расстоянии от цилиндра равномерно, а капли в этой области неподвижны относительно воздуха. Вследствие искривления линий тока при обтекании цилиндра капля приобретает скорость относительно воздуха и на нее начинает действовать сила сопротивления. Выражение для этой силы может быть записано следующим образом:

$$F = \frac{\pi C_D \text{Re} \mu \Delta u d}{8}; \quad (2.11)$$

$$\frac{C_D \text{Re}}{24} = 1 + 0,197 \text{Re}^{0,63} + 2,6 \cdot 10^{-4} \text{Re}^{1,38},$$

$$\text{Re} = \frac{d \Delta u Q_a}{\mu}. \quad (2.12)$$

При очень малых числах Рейнольдса уравнение (2.11) переходит в формулу Стокса. Уравнения движения были решены с помощью электронной счетной машины; на рис. 108 построена зависимость коэффициента захвата η от двух безразмерных величин

$$P = \frac{Q_{liq} d^2 u}{18 \mu a}, \quad (2.13)$$

$$Q = \frac{9 Q_a a u}{2 \mu Q_{liq}}, \quad (2.14)$$

где u — скорость невозмущенного воздушного потока относительно цилиндра радиуса a .

Коэффициент захвата увеличивается с возрастанием P и уменьшается с возрастанием Q . Поэтому крупные капли улавливаются более легко; чем больше диаметр цилиндра, тем меньше коэффициент захвата. Аналогичные расчеты были произведены также для случая захвата капель сферами и лентами [22].

§ 3. **Испарение капель топлива. Равновесное испарение.** Механизм горения и его скорость зависят от того, испарялась капля или нет. Поэтому интересно определить степень испарения топлива, впрыскиваемого в воздушный поток двигателя. Количество испарившегося топлива в конечном счете ограничивается условиями равновесия, определяемыми летучестью топлива, а также энтальпиями воздуха и топлива. Несмотря на то, что время, требуемое для достижения равновесия, обычно меньше времени, пребывания, расчеты равновесного испарения представляют интерес для определения максимального количества испарившегося топлива. При известном составе топлива можно определить равновесное количество испарившегося топлива, если допустить, что процесс перемешивания воздуха и топлива с известными энтальпиями — адиабатический. Для этого случая можно написать следующие уравнения:

Уравнения сохранения энергии:

$$\begin{aligned} w_i H_i + (w_a)_i (H_a)_i &= (w_{liq})_1 (H_{liq})_1 + (w_{liq})_2 (H_{liq})_2 + \dots + (w_{liq})_n (H_{liq})_n + \\ &+ (w_f)_1 (H_f)_1 + (w_f)_2 (H_f)_2 + \dots + (w_f)_n (H_f)_n + w_a H_a, \quad (3.1) \\ (H_f)_1 &= \psi_1(T), \quad (H_f)_2 = \psi_2(T), \quad \dots \text{ и т. д.,} \\ (H_{liq})_1 &= \varphi_1(T), \quad (H_{liq})_2 = \varphi_2(T) \text{ и т. д.,} \end{aligned}$$

где все величины с индексами a относятся к воздуху, w — число молей и H — мольная энтальпия соответствующих компонентов топлива при равновесии, индексы liq и f обозначают жидкую и паровую фазы соответственно.

Уравнения сохранения вещества:

$$w_1 = (w_{liq})_1 + (w_f)_1, \quad w_2 = (w_{liq})_2 + (w_f)_2 \text{ и т. д.} \quad (3.2)$$

Соотношения равновесия:

$$p_1 = K_1 \frac{(w_{liq})_1}{(w_{liq})_1 + (w_{liq})_2 + \dots + (w_{liq})_n} \text{ и т. д.,} \quad (3.3)$$

$$p_a + p_1 + p_2 + \dots + p_n = p, \quad (3.4)$$

$$\frac{p_1}{p} = \frac{(w_f)_1}{w_f + w_a}, \quad \frac{p_a}{p} = \frac{(w_f)_2}{w_f + w_a} \text{ и т. д.} \quad (3.5)$$

Всего имеем $5n+4$ уравнений с $5n+4$ неизвестными, где n есть число компонентов топлива; таким образом, если известны необходимые физические параметры и состав топлива, то можно определить состав паровой и жидкой фазы такой смеси. В углеводородных топливах содержится очень большое количество компонентов, данные о которых, однако, не всегда имеются в распоряжении. Если даже такие данные и имеются, то решение большого числа уравнений является очень трудоемким процессом. Поэтому представляют интерес упрощенные методы определения равновесного количества испаренного топлива. Обычно бывают известны или легко могут быть получены данные о фракционной разгонке топлив, которые можно использовать в качестве основы для определения равновесного количества испаренного топлива, если считать топливо смесью нескольких жидкостей, каждая из которых характеризуется достаточно узкими границами выкипания. Эти жидкости можно тогда рассматривать как чистые соединения, если воспользоваться усредненными физическими параметрами и вычислять постоянные равновесия по правилу Рауля, согласно которому постоянная K_1 в уравнении (3.3) равна упругости пара данной фракции при температуре смеси. Усредненные физические параметры для такого вычисления можно найти в работе [23]. Этот способ оказывается также достаточно трудоемким вследствие большого числа уравнений,

поэтому были разработаны эмпирические методы определения доли испаренного топлива в зависимости от температуры смеси (кривая «мгновенного испарения») по кривой разгонки ASTM [23]. В работе [23] приводятся несколько эмпирических графиков, применяемых в указанном методе. Типичные результаты вычислений, произведенных с помощью этого метода, показаны на рис. 109, где для стехиометрической смеси доля испаренного топлива построена в зависимости от давления и температуры воздуха. Мы видим, что керосин полностью испаряется при стехиометрических отношениях воздух/топливо, когда температура выше 126°C и давление равно 1 атм. При более низких давлениях для полного испарения требуется меньшая температура. Если рассмотреть полет при постоянных числах Маха или степени сжатия и вычислить долю испаренного топлива в зависимости от высоты полета, то можно заметить интересное явление. При подъеме на высоту влияние пониженной температуры оказывается более значительным, чем влияние пониженного давления, причем способность топлива к испарению уменьшается; когда же достигается стратосфера, где температура постоянна, то давление продолжает понижаться, что приводит к увеличению количества испаренного топлива. Следовательно, условия наиболее плохого испарения возникают в области от 9150 до $12\ 200\text{ м.}$

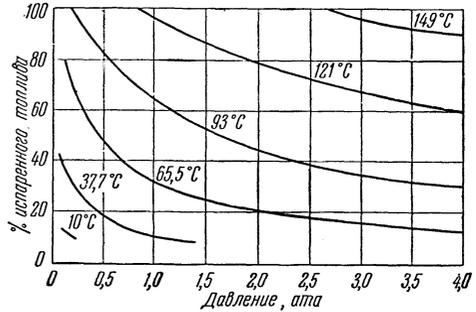


Рис. 109. Равновесное испарение керосина в зависимости от давления и температуры.

Скорость испарения. Определение скорости испарения является более сложной задачей, чем вычисление равновесного количества испаренного топлива. Необходимо знать распределение капель по размерам и иметь подробную картину течения газа за каплей, а также располагать точными физическими характеристиками углеводородов в жидкой и паровой фазе. В принципе скорость испарения можно вычислить, однако строгое решение этой задачи было бы очень сложным. Излагаемая ниже приближенная теория дает возможность выявить влияние ряда наиболее существенных параметров камеры сгорания.

Прежде всего, предполагается, что происходящие процессы стационарны. Это значит, что скорости установления стационарных значений градиентов концентрации и температуры вокруг капли превышают скорости их изменения по времени при испарении капли. При этих условиях скорость испарения определяется скоростью, при которой тепло подводится к капле; это тепло используется для компенсации скрытой теплоты испарения. Так как испаренное вещество необходимо отводить наружу от поверхности капли, то скорость диффузии зависит от парциального давления паров топлива на поверхности капли и, следовательно, от температуры капли. Здесь, далее, предполагается, что скорость испарения достаточно мала, так что пары в непосредственной близости от поверхности капли находятся в равновесии с жидкостью. Капля достигает равновесной температуры, которая меньше температуры кипения капли и зависит от условий теплообмена и диффузии.

Весьма важным упрощением задачи является предположение о том, что концентрация и температура являются функциями только расстояния от центра капли. Это предположение не дает точного описания условий вблизи капли, однако им успешно пользовались инженеры-химики [24] при описании процессов тепло- и массообмена при многих условиях; оно будет применяться и здесь.

Изменение количества передаваемого тепла $\frac{dq}{dt}$ при данном радиусе равно

$$\frac{dq}{dt} = -kA \frac{dT}{dr} + m_0 c_p T. \quad (3.6)$$

Первое слагаемое представляет собой обычное выражение для количества тепла, передаваемого путем теплопроводности, а второе слагаемое есть количество тепла, переносимого диффундирующими парами топлива; оно является существенным при больших скоростях испарения. Тепловой баланс для элемента dr при стационарных условиях имеет вид

$$\frac{m_0}{4\pi} \frac{d(c_p T)}{dr} = r^2 \frac{d}{dr} \left(k \frac{dT}{dr} \right) + 2rk \frac{dT}{dr}. \quad (3.7)$$

Несмотря на то, что величины c_p и k заметно изменяются вместе с температурой, мы будем считать их постоянными. Тогда интегрирование дает:

$$\frac{T_1 - T}{T_1 - T_0} = \frac{e^{\alpha r_0/r_1} - e^{\alpha r_0/r}}{e^{\alpha r_0/r_1} - e^{\alpha}}; \quad \alpha = -\frac{m_0 c_p}{4\pi k r_0}. \quad (3.8)$$

Тепло, поступающее в жидкую каплю, служит для компенсации скрытой теплоты испарения и поэтому связано со скоростью испарения

$$\lambda m_0 = 4\pi k_0 r_0^2 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_0}.$$

Дифференцируя равенство (3.8) и подставляя величину $(dT/dr)_{r=r_0}$, мы получаем скорость испарения

$$m_0 = \frac{4\pi r_0 r_1 k}{c_p (r_1 - r_0)} \ln \left[1 + \frac{k_0}{k} \frac{c_p}{\lambda} (T_1 - T_0) \right]; \quad (3.9)$$

c_p и k являются средними величинами в интервале температур от T_0 до T_1 , тогда как величина k_0 определяется при температуре T_0 . По уравнению (3.9) можно определить скорость испарения в зависимости от температуры, причем в нем учтено влияние массообмена, направленного против теплового потока. Если $(k_0/k) (c_p/\lambda) (T_1 - T_0) \ll 1$, то влиянием массообмена можно пренебречь и уравнение (3.9) примет вид

$$m_0 = \frac{4\pi k_0 r_0 r_1}{\lambda (r_1 - r_0)} (T_1 - T_0) \quad (3.10)$$

или для $r_1 \gg r_0$

$$m_0 = \frac{4\pi r_0}{\lambda} k_0 (T_1 - T_0). \quad (3.11)$$

Согласно кинетической теории газов, диффузия в бинарной смеси газов описывается следующим соотношением [25, гл. 4]:

$$u_f - u_a = \frac{n^2}{n_f n_a} D \frac{d(n_a/n)}{dr} - \frac{1}{Q} \Gamma_f \frac{d \ln T}{dr}. \quad (3.12)$$

Предполагается, что в этом уравнении градиенты полного давления малы по сравнению с величиной давления и что также внешние силы, как центробежная, также малы. Первое слагаемое в уравнении представляет собой нормальную скорость диффузии, а второе слагаемое — скорость термической диффузии, где Γ_f есть коэффициент термодиффузии. Термическая диффузия обычно довольно мала по сравнению с нормальной диффузией, так что этим слагаемым можно пренебречь. Величины u_f и u_a представляют собой скорости паров топлива и воздуха соответственно относительно обычной исход-

ной величины — средней скорости смеси. Поэтому величина $u_f - u_a$ является скоростью топлива относительно воздуха. В этой системе, поскольку топливо диффундирует, воздух остается неподвижным по отношению к капле, так что $u_f - u_a$ также представляет собой величину скорости топлива по отношению к капле. В результате получим:

$$u_f - u_a = \frac{n^2}{n_f n_a} D \frac{d(n_a/n)}{dr}. \quad (3.13)$$

Скорость топлива можно также выразить в зависимости от скорости испарения в виде

$$u_f - u_a = \frac{m_0}{\rho_f A} = \frac{m_0}{\rho_f 4\pi r^2}. \quad (3.14)$$

Для идеального газа молярные доли и плотности можно выразить в зависимости от парциальных давлений или

$$\frac{p_f}{\rho_f} = \frac{RT}{M_f} \quad \text{и} \quad \frac{n_f}{n} = \frac{p_f}{p}.$$

Подставив эти соотношения и выражение (3.14) в равенство (3.13), получим:

$$m_0 = \frac{4\pi r^2 p D M_f}{RT} \frac{d(\ln p_a)}{dr}. \quad (3.15)$$

Если приравнять весовые расходы m_0 при r и $r + dr$, то

$$0 = \frac{r d^2(\ln p_a)}{dr^2} + \frac{2d(\ln p_a)}{dr}.$$

Интегрируя в пределах от r_0 до r_1 , получаем:

$$\ln p_a = \frac{r_0 \ln(p_a)_0 [(r_1/r) - 1] + r_1 \ln(p_a)_1 [1 - (r_0/r)]}{(r_0 - r_1)}. \quad (3.16)$$

Дифференцирование этого уравнения и подстановка полученного выражения для $d(\ln p_a)/dr$ в равенство (3.15) дают:

$$m_0 = \frac{4\pi p D M_f}{RT} \frac{r_0 r_1}{(r_1 - r_0)} \ln \frac{(p_a)_1}{(p_a)_0}. \quad (3.17)$$

Если концентрация паров топлива мала, то уравнение (3.17) принимает следующий вид:

$$m_0 = \frac{4\pi D M_f}{RT} \frac{r_0 r_1}{(r_1 - r_0)} [(p_a)_1 - (p_a)_0], \quad (3.18)$$

и если, далее, принимается, что $r_1 \gg r_0$, то

$$m_0 = \frac{4\pi M_f D r_0}{RT} [(p_a)_1 - (p_a)_0] = \frac{4\pi M_f D r_0}{RT} [(p_f)_0 - (p_f)_1]. \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) представляет собой уравнение Лэнгмюра [27], которое обычно применяется для определения скорости испарения сферических частиц в неподвижном воздухе при малых скоростях испарения. Это уравнение по форме аналогично уравнению (3.11), которое определяет количество

¹⁾ Более часто используемое выражение $\Delta u_f = -AD [d(u_f/n)/dr]$ применяется к случаю двух компонентов, диффундирующих в разные стороны без расхода; оно следует из уравнения (3.12), когда $n_f u_f = -n_a u_a$ и, ввиду соотношения $dn_a = -dn_f$, $\Delta u_f/A = u_f (n_f/n)$. Уравнение (3.13), примененное к случаю одного компонента, диффундирующего через неподвижную пленку, сводится к другому случаю, когда концентрация паров топлива очень мала и $n_a \rightarrow n$.

передаваемого тепла при аналогичных условиях и иллюстрирует хорошо известную аналогию между массо- и теплообменом. Из сравнения уравнений (3.17) и (3.9) мы видим, что эта аналогия при высоких скоростях испарения непригодна, но в обоих случаях влияние радиуса капли одно и то же, а разница вызвана влиянием температуры или концентрации.

Температура капли T_0 необходима для определения скорости испарения по уравнениям теплообмена (уравнения (3.9) — (3.11)) или по уравнениям массообмена (уравнения (3.17) — (3.19)). Так как $(p_1)_0$ является парциальным давлением топлива, находящегося в равновесии с топливом при температуре T_0 , то для определения влияния температуры на упругость паров топлива эти две группы уравнений можно связать. Подробные данные о соотношениях между температурой и упругостью пара можно найти в справочниках, например в [23].

Для того чтобы помочь в определении важности влияния переноса массы на скорости переноса тепла и массы, было вычислено отношение скоростей испарения при учете этого влияния и при пренебрежении им. Это отношение τ определяется в результате деления уравнения (3.9) на уравнение (3.10) в предположении, что $k_0 = k$:

$$\tau = \frac{\lambda}{c_p (T_1 - T_0)} \ln \left[1 + \frac{c_p}{\lambda} (T_1 - T_0) \right]. \quad (3.20)$$

T_0' есть температура капли, которую можно вычислить, принимая скорость испарения малой (уравнения (3.9) и (3.19)), отличается от температуры капли T_0 , вычисляемой при учете этого эффекта.

На рис. 110 представлена зависимость величины τ от разности температуры воздуха и средней температуры кипения топлива типа керосин. Мы

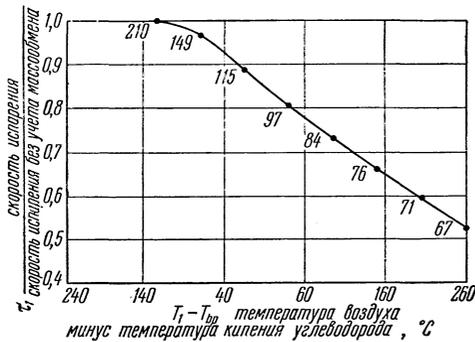


Рис. 110. Влияние массообмена на скорость испарения керосина.

видим, что влияние на скорость испарения становится существенным, когда температура воздуха больше температуры кипения топлива; таким образом, очевидно, что для высокоскоростных прямоточных воздушно-реактивных двигателей или форсажных камер турбореактивных двигателей с высокими температурами газов для расчетов необходимо использовать более сложное уравнение. На кривой помечены разности температуры кипения и температуры капли T_0 . Эти температуры относятся к тому случаю, когда принимается во внимание скорость испаре-

ния и полное давление равно 1 атм . Величина полного давления очень мало влияет на этот поправочный коэффициент; подобные кривые для $1/3$ и 3 атм почти не отличаются от кривой для 1 атм .

При очень высоких температурах газа ошибка, вызванная использованием температуры кипения топлива вместо температуры T_0 , становится малой по сравнению с ошибкой, вызванной неопределенностью величин соответствующих физических констант, величины r_1 и т. д., так что скорость испарения можно определять непосредственно из уравнения (3.9).

При вычислении времени, требующегося для испарения капли, можно применять различные выражения для m_0 . Если вес капли w выразить в виде

$$w = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_{\text{лиж}},$$

то

$$d\omega = m_0 dt = 4\pi r_0^2 \rho_{\text{лиq}} dr_0. \quad (3.21)$$

Так как температура капли T_0 не зависит от ее радиуса при данных условиях окружающей среды, то уравнение (3.21) можно представить через радиус и время. Радиус r_1 , соответствующий условиям окружающей среды, будет, вообще говоря, зависеть от r_0 и условий окружающей среды; однако если $r_1 \gg r_0$, то, применяя для исключения m_0 равенство (3.9), уравнение (3.21) можно непосредственно проинтегрировать

$$t = \frac{c_p \rho_{\text{лиq}} [(r_1)_0^2 - r_0^2]}{2k \ln \left[1 + \frac{k_0}{k} \frac{c_p}{\lambda} (T_1 - T_0) \right]}, \quad (3.22)$$

где $(r_1)_0$ есть начальный радиус капли и r_0 — радиус в момент времени t . Как мы видим, время t , необходимое для завершения полного испарения, зависит от квадрата начального радиуса капли, что указывает на существенное значение размера капли при определении времени испарения.

Так как в реальной камере сгорания при впрыскивании топлива обычно образуются капли самых различных размеров, то интересно рассмотреть испарение такого множества капель. Уравнение Розин—Раммлера (таблица 16) описывает распределение капель по размерам перед началом испарения. Дифференцирование этого выражения дает весовую долю $\Delta\chi_{R_0}$ капель топлива с начальными размерами, лежащими в диапазоне Δr_1 при среднем размере \bar{r}_1 ,

$$\Delta\chi_{R_0} = -\frac{0,693\kappa}{\bar{r}_1} \left(\frac{r_1}{\bar{r}_1} \right)^{\kappa-1} e^{-0,693(r_1/\bar{r}_1)^\kappa} \Delta r_1. \quad (3.23)$$

Доля этого топлива, оставшегося после того, как средний размер уменьшился за счет испарения до r , равна

$$\frac{\Delta r}{\Delta\chi_{R_0}} = \left(\frac{r}{\bar{r}_1} \right)^3. \quad (3.24)$$

Уравнение (3.22) дает величину r при испарении в неподвижном газе в зависимости от времени

$$C_1 t = r_1^2 - r^2, \quad \text{где} \quad C_1 = \frac{2k \ln \left[1 + \frac{k_0}{k} \frac{c_p}{\lambda} (T_1 - T_0) \right]}{c_p \rho_{\text{лиq}}}.$$

После исключения r из уравнения (3.24) и последующего суммирования всех неиспарившихся капель получим:

$$\chi = -\frac{0,693\kappa}{\bar{r}_1^\kappa} \int_{\sqrt{C_1 t}}^{\infty} r_1^{\kappa-4} (r_1^2 - C_1 t)^{\frac{3}{2}} e^{-0,693(r_1/\bar{r}_1)^\kappa} dr_1, \quad (3.25)$$

где χ есть доля неиспарившегося топлива. Проберт [29] графически проинтегрировал это выражение для нескольких значений κ . Результаты интегрирования даны на рис. 111. Так как κ характеризует ширину распределения капель по размерам, причем малым значениям κ соответствует широкое распределение капель по размерам, то для получения более высокой начальной скорости испарения нужно иметь топливный факел с самым широким распределением капель. Это обычно улучшает воспламенение топливного факела; однако, после того как произойдет испарение около 75% вещества, большое число крупных капель, содержащихся в топливном факеле с широким распределением, приведет к уменьшению скорости испарения. Так как сжигание последней доли топлива обычно представляет более трудную проблему, чем

сжигание быстроиспарившейся доли, то этот остаток крупных капель с практической точки зрения нежелателен. Кривые, приведенные на рис. 111, иллюстрируют влияние распределения капель по размерам на испарение топливного факела, так как при использовании среднего размера капли можно упустить некоторые важные характеристики.

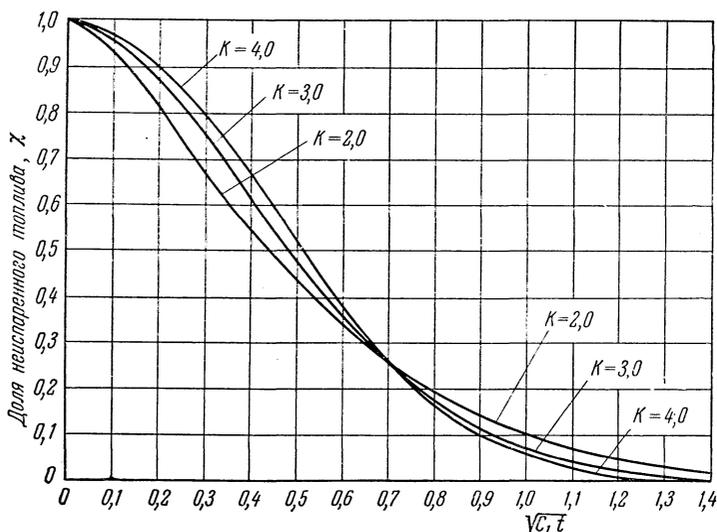


Рис. 111. Доля неиспаренного топлива в зависимости от времени для топливных факелов, имеющих одинаковый средний массовый диаметр.

Если скорость капли относительно основного воздушного потока достаточно велика, чтобы скорость испарения увеличилась, то нельзя более считать, что r_1 , т. е. радиус, на котором осуществляются условия окружающей среды, является большим. Результаты измерений Фрэнлинга [28], приведенные на рис. 112, представляют собой скорости испарения нафталиновых шариков малого диаметра в различных точках на их поверхности, выраженные через число Нуссельта

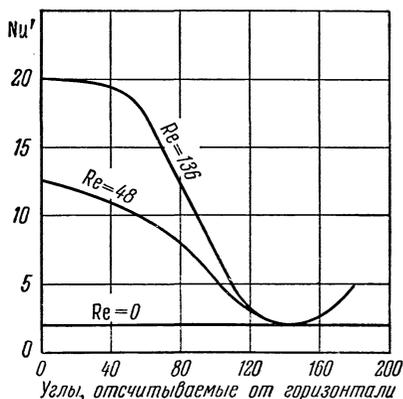


Рис. 112. Влияние числа Рейнольдса на местные скорости теплообмена на поверхности сферы.

$$Nu' = \frac{2k_g r_0 \mathfrak{M}_f p_f}{Q_f D} = \frac{2r_1}{r_1 - r_0}, \quad (3.26)$$

где k_g определяется из соотношения $m_0 = \mathfrak{M}_f k_g \pi r_0^2 (p_f - p_{f_1})$. Из формулы следует, что для очень малых значений числа Рейнольдса величина $Nu' = 2$, а $r_1 \gg r_0$. При увеличении относительной скорости и числа Re коэффициент обмена на фронтальной части капли становится достаточно высоким. Этот коэффициент уменьшается до малой величины при изменении угла до $120-140^\circ$, а затем снова увеличивается в задней части капли, где существуют обратные токи, а следовательно, и более высокие скорости массообмена.

Эту довольно сложную зависимость обычно упрощают, вводя некоторое постоянное среднее значение r_1 , что позволяет установить связь между коэффи-

циентами тепло- и массообмена сферы. Одну из таких зависимостей [31] дают следующие эмпирические формулы:

$$\text{Nu} = 2,0 + 0,60 \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \text{Re}^{\frac{1}{2}} = \frac{2r_1}{r_1 - r_0}, \quad (3.27)$$

$$\text{Nu}' = 2,0 + 0,60 \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \text{Re}^{\frac{1}{2}} = \frac{2r_1}{r_1 - r_0}, \quad (3.28)$$

где

$$\text{Nu} = 2 \frac{hr_0}{k}, \quad \text{Nu}' = \frac{2k_g r_0}{D} \frac{\rho_f \rho_f}{\rho_f},$$

$$\text{Pr} = \frac{c_p \mu}{k}, \quad \text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D}, \quad \text{Re} = \frac{2\Delta u r_0 \rho}{\mu},$$

а h определяется из соотношения

$$m_0 = \frac{4\pi r_0^2 h}{\lambda} (T_1 - T_0).$$

Экспериментальные данные, на которых основаны формулы (3.27) и (3.28), были получены при условии, что скоростью паров вещества u_r можно было пренебречь. Данных о быстром испарении в настоящее время не имеется; однако в первом приближении можно считать, что эффективная толщина пленки $r_1 - r_0$ не зависит от скорости испарения. Известно [30], что в случае плоской поверхности отвод вещества от этой поверхности приводит к увеличению толщины пограничного слоя, что вызывает увеличение величины r_1 , а следовательно, снижение скорости испарения. Измерение скорости испарения капель при больших разностях температур дало бы возможность количественно определить это влияние. При выводе указанного выше уравнения предполагалось, что можно пользоваться средними значениями физических постоянных. Эти постоянные изменяются вместе с температурой, и при больших градиентах температуры предполагается, что можно пользоваться средней логарифмической величиной параметра для температур T_1 и T_0 . Средняя логарифмическая величина для параметра B определяется следующим образом:

$$B_{\text{средн}} = \frac{B_0 - B_1}{\ln(B_0/B_1)}. \quad (3.29)$$

Для того чтобы определить количество передаваемого тепла или вещества, необходимо знать скорость капли относительно воздуха. Эту задачу можно разделить на две части: определение периода, в котором скорость капли приближается к скорости основного воздушного потока после вырыскивания топлива, и определение периода, в течение которого составляющие турбулентной скорости в основном определяют скорость капли относительно воздуха.

Скорость капли относительно воздуха можно определить из уравнения (2.11) путем составления баланса сил, действующих на каплю:

$$F = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_1 \frac{d\Delta u}{dt} = 6\pi \mu \Delta u r_0 (1 + 0,197 \text{Re}^{0,63} + 2,6 \cdot 10^{-4} \text{Re}^{1,38}). \quad (3.30)$$

Анализ возможных условий, которые встречаются в реактивных двигателях, показывает, что ошибка, обусловленная отбрасыванием третьего члена в выражении для C_D , оказывается малой; тогда интегрирование уравнения (3.30) даст:

$$\left(\frac{\text{Re}}{\text{Re}_0} \right)^{0,63} \left(\frac{1 + 0,197 \text{Re}_0^{0,63}}{1 + 0,197 \text{Re}^{0,63}} \right) = e^{-2,84 \mu t / r_0^2 \rho_{\text{лиq}}}. \quad (3.31)$$

Полученные уравнения применимы только к одиночным сферическим каплям. Возможно, что при больших относительных скоростях капли в достаточной степени деформируются, вследствие чего сила сопротивления и ускорение увеличиваются. В точке, где происходит вырыскивание, капли топлива

находятся достаточно близко друг к другу, поэтому скорости капля не будут точно следовать формуле, выведенной для единичной капли, так как воздух в ускоряющемся облаке капля оказывается замедленным по сравнению с воздухом, движущимся снаружи топливного факела. Однако можно считать, что для иллюстрации уравнение (3.31) достаточно точно.

Примерный расчет для капли керосина диаметром 45 мк, находящейся в потоке воздуха, имеющем скорость 93 м/сек и давление 1 ата, показывает, что после того, как капля пройдет путь 365 мм, ее скорость достигнет 97% скорости воздушного потока. В этой точке скорость капли относительно воздуха равна пульсационной скорости в центре трубы, причем турбулентность в трубе принимается полностью развитой, а число Рейнольдса равным 6. В проведенном выше расчете считается, что диаметр капли — постоянный; если капля испаряется, то ее скорость приближается к скорости воздушного потока более быстро, так как диаметр капли уменьшается.

Уравнением (2.4) можно воспользоваться для определения влияния турбулентности на величину скорости капли относительно воздуха. Для капли диаметром 45 мк в воздушном потоке, имеющем скорость 93 м/сек и интенсивность турбулентности 3%, максимальное число Рейнольдса потока воздуха за каплей, обусловленного турбулентностью, будет равно 4,7. Из уравнения (3.26), которое отражает влияние числа Рейнольдса на коэффициент теплообмена, находим, что отношение $r_1/(r_1 - r_0)$ при этом числе Рейнольдса увеличивается на 60%.

Из предыдущего анализа следует, что поскольку капля находится в турбулентном потоке, то при вычислении скорости испарения должно быть учтено влияние относительной скорости воздуха в период ускорения. В дополнение к сказанному выше необходимо рассмотреть количество тепла, поглощенного каплей при нагреве до ее равновесной температуры, влияние изменения состава капли топлива при ее испарении и влияние паров топлива на уменьшение скорости испарения, когда температура воздуха низкая. Эти эффекты должны быть приняты во внимание при использовании выведенных выше уравнений.

Значение различных факторов, определяющих скорость испарения, в большой степени зависит от того, в какой обстановке происходит испарение; на рис. 113 и 114 для примера представлены некоторые данные об испарении углеводородов, впрыскиваемых против воздушного потока большой скорости [17]. В этих опытах количество неиспарившегося топлива определялось на данном расстоянии от форсунки путем отбора топлива в различных точках поперечного сечения, осуществляемого небольшой трубкой, направленной по потоку воздуха. Воздух продувался через трубку с достаточно малой скоростью, так что капли топлива, попадающие в трубку непосредственно на входе в нее, не были сильно испаренными. Коэффициент захвата, вычисленный по рис. 114 или измеренный при впрыскивании малолетучего топлива, составил 100%. Из рис. 113 следует, что при скорости 152 м/сек испарение на пути 500 мм от форсунки происходит весьма быстро. В случае более летучего топлива (нафта) испарение было достаточно полным на расстоянии 500 мм; для менее летучего керосина, при условии совершенного перемешивания в трубе, на указанном выше расстоянии испаряется только 50%, причем испарение на больших расстояниях протекает медленнее. На расстоянии 500 мм горение нафты по существу такое же, как и горение паров топлива, в то время как горение керосина, начинающееся на расстоянии 500 мм, происходит в присутствии значительного количества жидкого топлива.

На рис. 114 показано влияние скорости воздуха на испарение при постоянном среднем отношении топливо/воздух. Из рис. 114 видно, что доля вещества, испарившегося на расстоянии 430 мм от форсунки, при возрастании скорости воздуха увеличивается. Причиной того, что с увеличением скорости

воздуха большая часть топлива испаряется в более короткое время, вероятно, являются увеличение коэффициентов тепло- и массообмена и уменьшение диаметра капли. Было также исследовано влияние давления воздуха; оказалось, что при постоянном отношении воздух/топливо и уменьшении давления доля испаренного топлива

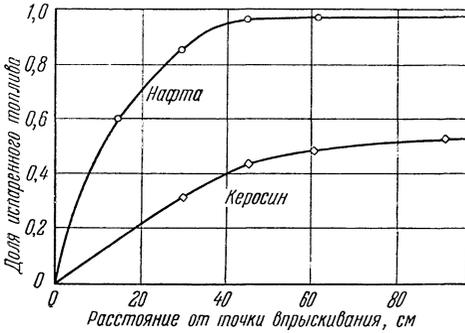


Рис. 113. Скорость испарения топливного факела. Скорость воздуха 152,5 м/сек; температура воздуха 93,2°С; расход топлива 90,8 г/сек.

доля испаренного топлива

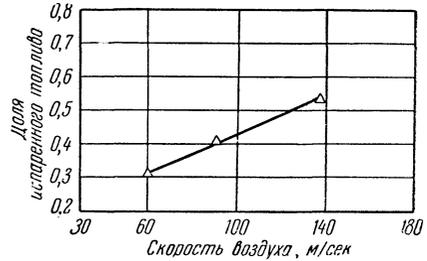


Рис. 114. Скорость испарения топливного факела. Расстояние от точки впрыскивания 432 мм; топливо узкой фракционной разгонки, температура выкипания 166°С; температура воздуха 113° С; постоянное отношение топливо/воздух равно 0,0243 для трубы диаметром 152 мм.

может несколько возрасти. Считается, что это может указывать на уменьшение размера капли при сокращении расхода топлива, несмотря на возможную тенденцию к появлению более крупных капель, когда плотность воздуха падает.

§ 4. Горение капель топлива. Когда капли топлива попадают в зону горения или входят в соприкосновение с газом, содержащим кислород и имеющим достаточно высокую температуру, то пары топлива вблизи капли могут воспламениться, образуя вокруг нее зону очень высокой температуры. Наблюдения над горением одиночных капель топлива при таких условиях [32, 33] показали, что капля, движущаяся относительно окружающей атмосферы, будет иметь в ее передней части и сбоку значительно более тонкую зону горения, а в ее кормовой части — также длинный «хвост» пламени. Окружающее каплю пламя в зависимости от давления кислорода, состава топлива и размера капли может быть бесцветным или светящимся. Ароматики имеют тенденцию давать более светящееся пламя, чем парафиновые топлива; низкое давление кислорода и очень мелкие капли дают менее светящееся пламя.

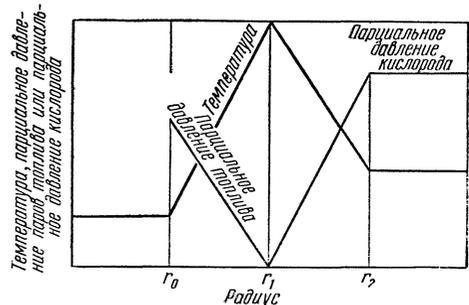


Рис. 115. Модель для изучения горения около поверхности капли.

В реактивных двигателях время испарения и горения топлива должно составлять менее 0,01 сек. Так как большинство топлив реактивных двигателей испаряется прежде, чем температура топлива достигнет 370 °С, то за такие короткие промежутки времени процессы крекинга или окисления топлива не будут происходить в заметной степени.

На рис. 115 представлена сильно упрощенная модель горячей капли [33], предложенная Сполдингом. Температура образующейся на поверхности

капли (точка r_0) газовой пленки равна температуре капли T_0 , а пары топлива находятся в равновесии с жидкостью капли. Эти пары диффундируют через неподвижную пленку продуктов сгорания до поверхности с радиусом r_1 , где происходит горение. Допускается, что на этой поверхности все топливо расходуется, поэтому упругость паров топлива равна нулю. При этом предполагается, что кислород диффундирует из окружающего воздуха к этой поверхности и что он полностью здесь расходуется, так что отношение количеств топлива и кислорода, диффундирующих до поверхности с радиусом r_1 , равно стехиометрическому. Как тепло, так и продукты сгорания распространяются до поверхности с радиусом r_2 , на которой температура и состав такие же, как в окружающей атмосфере. Эта простая модель позволяет произвести математический анализ при помощи уравнений, выведенных в предыдущем параграфе. Предлагаемая теория весьма близка к теории Сполдинга [33]; разница состоит в том, что уравнения записываются в сферических координатах и принимается, что температура капли уже достигла своего равновесного значения. Получаемые при этом уравнения имеют следующий вид:

$$m_0 = \frac{4\pi r_0 r_1 k_f}{(r_1 - r_0) c_p} \ln \left[1 + \frac{k_0}{k_f} \frac{c_p}{\lambda} (T_1 - T_0) \right], \quad (4.1)$$

$$m_a = C_1 m_0, \quad (4.2)$$

$$m_a = \frac{4\pi r_1 r_2 \mathfrak{M}_a D_a}{(r_2 - r_1) R T_a} [(p_a)_2 - (p_a)_1], \quad (4.3)$$

$$m_0 \Delta H = \frac{4\pi r_1 r_2}{r_2 - r_1} k_a (T_1 - T_2). \quad (4.4)$$

По уравнению (4.1) вычисляется скорость испарения топлива, обусловленного теплопередачей от поверхности r_1 к поверхности r_0 . Это уравнение совпадает с уравнением (3.4) предыдущего параграфа; здесь делается допущение, что все тепло, передаваемое капле, равно скрытой теплоте испарения λ . Если температура капли ниже ее равновесной температуры, то некоторое количество тепла будет затрачиваться на увеличение температуры капли и скорость испарения будет ниже, чем ее значение, вычисляемое по уравнению (4.1). Соответствующий анализ этих нестационарных условий, хотя и выполнимый, значительно усложнил бы проблему; многие важные особенности процесса горения можно объяснить, если сделать предположение, что топливо входит в зону горения при его равновесной температуре, которая несколько ниже нормальной температуры кипения. Выражение (4.2) представляет собой стехиометрическое уравнение для топлива и кислорода, а C — их стехиометрическое отношение. При большой разности температур, которая имеется в данном случае, допущение, что T_0 есть температура кипения топлива, не приводит к заметной ошибке. Это дает возможность избежать рассмотрения уравнения диффузии для газов, заключенных между поверхностями r_0 и r_1 . Уравнение (4.3) дает количество кислорода, диффундирующего в зону горения. В этом случае топливо диффундирует в зону горения, а продукты горения диффундируют обратно из зоны горения через неподвижную пленку азота. Соответствующие уравнения были выведены Джиллилендом [26], однако пользоваться ими неудобно. Грубая оценка показывает, что ошибка, обусловленная применением более простого уравнения (4.3), при выводе которого считалось, что концентрация диффундирующих компонентов мала, вероятно, составляет менее 15%. Уравнение (4.4) свидетельствует о том, что все тепло, выделившееся при горении топлива ($m_0 \Delta H$), передается окружающему воздуху. Оценка влияния массообмена на теплообмен в зоне между поверхностями r_1 и r_2 показывает, что уравнение (3.11) дает ошибку меньше, чем 10%. Точное уравнение аналогично по форме уравнению (4.1);

однако применение его привело бы к большим алгебраическим выкладкам; простая форма уравнения была использована вследствие относительно малой ошибки.

Исключив m_0 из уравнений (4.2) — (4.4), мы получим следующее выражение для температуры в зоне горения:

$$T_1 = \frac{M_a D_a \Delta H [(p_a)_2 - (p_a)_1]}{C R T_a k_a} + T_2 = B + T_2. \quad (4.5)$$

Пользуясь уравнениями (4.4) и (4.5) для исключения r_1 и T_1 из уравнения (4.1), получим следующее выражение для m_0 :

$$m_0 = \frac{4\pi}{\Delta H} \left(\frac{r_0 r_2}{r_2 - r_0} \right) \left\{ k_a B + \frac{k_f \Delta H}{c_p} \ln \left[1 + \frac{k_0}{\lambda} (B + T_2 - T_0) \right] \right\}. \quad (4.6)$$

Если мы знаем величины, входящие в это уравнение, то можно будет найти скорость горения для данного радиуса r_0 .

Первое слагаемое в скобках обычно мало по сравнению со вторым, поэтому уравнение (4.6) можно упростить:

$$m_0 = \frac{4\pi k_f r_0 r_2}{c_p (r_2 - r_0)} \ln \left[1 + \frac{k_0}{k_f} \frac{c_p}{\lambda} (B + T_2 - T_0) \right]. \quad (4.7)$$

Уравнение (4.7) аналогично уравнению теплообмена (4.1), за исключением того, что к разности температур добавляется величина B , зависящая от произведения парциального давления кислорода в окружающей атмосфере и коэффициента диффузии кислорода в наружную пленку. Это произведение не зависит от полного давления при данном составе атмосферы, так как коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению. Другие члены тоже не зависят от давления; следовательно, и скорость горения, согласно уравнению (4.7), не зависит от давления. Относительная важность диффузионного члена B и разности температур $T_2 - T_0$ в уравнении (4.7) зависит от состава атмосферы, окружающей каплю. Если в этой атмосфере сгорает малое количество топлива, то парциальное давление кислорода, а следовательно, и величина B будут большими, а разность $T_2 - T_0$ будет мала; если же значительная часть кислорода была затрачена на горение, то величина B будет малой, а разность $T_2 - T_0$ — большой. Как показывает рис. 116, эти два эффекта стремятся скомпенсировать друг друга. На этом рисунке построена зависимость времени полного испарения капли керосина диаметром 45 мк от температуры окружающей атмосферы, причем принималось, что начальная температура воздуха составляет 93° С и что его температура при горении возрастает, так что при температуре 2000° С кислорода уже не остается. Время, требующееся для горения капли, равно около 10^{-3} сек; при возрастании температуры атмосферы оно немного уменьшается.

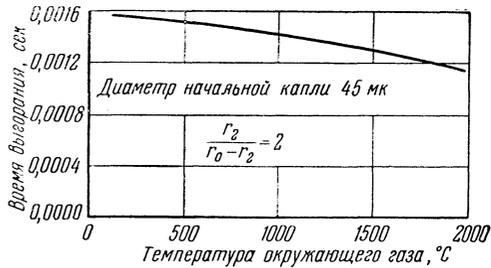


Рис. 116. Время горения капли топлива.

Для условий, принятых при построении кривой на рис. 116, было определено, что скорость паров углеводорода на поверхности капли при полном давлении 1 ата по порядку величины равна нормальной скорости распространения пламени в однородной смеси паров углеводорода с воздухом. Так как условия вблизи капли обычно менее благоприятны для быстрого горения, чем в случае однородной топливо-воздушной смеси, то можно считать, что предположение о мгновенной реакции, использованное в предыдущей теории, может не быть достаточно точным для капель данного или меньшего размера

или для случая низких давлений, когда скорость будет больше, так как поток массы не зависит от давления. Однако для более крупных капель и более высоких давлений это предположение, по-видимому, может дать полезные результаты.

Несколько измерений, иллюстрирующих влияние испарения топлива на скорость горения, было сделано в лаборатории компании Стандарт Ойл [17]. В этих опытах была измерена скорость, с которой пламя распространяется

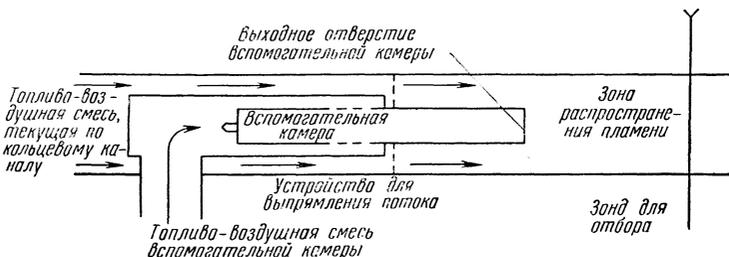


Рис. 117. Аппаратура для определения степени распространения пламени от контролируемого теплового источника.

в движущихся смесях как испаренного топлива с воздухом, так и капель топлива и воздуха. На рис. 117 схематически показано применявшееся устройство. В центре трубы была установлена вспомогательная камера, с помощью

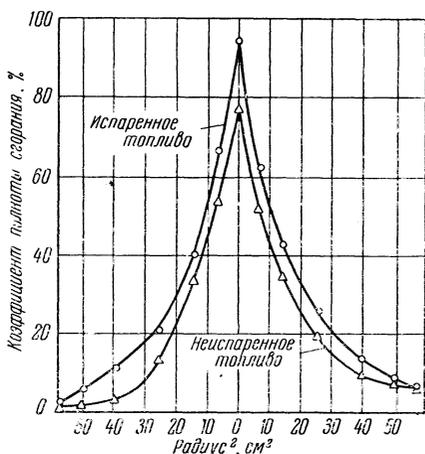


Рис. 118. Влияние степени испарения топлива на коэффициент полноты сгорания в данной точке.

которой топливо сжигалось в воздухе, а горячие продукты сгорания вводились параллельно основному потоку топлива и воздуха. Скорость газов, выходящих из вспомогательной камеры, была обычно несколько больше скорости основного потока, которая была равна 62 м/сек. На рис. 118 представлено изменение коэффициента полноты сгорания вдоль трубы диаметром 455 мм, начиная от конца вспомогательной камеры. Эти коэффициенты были определены с помощью газового анализа и поэтому являются средними по времени для газа, протекающего в данной точке. Поток сильно турбулизирован, и газовый анализ показывает, что низкие коэффициенты полноты сгорания на больших расстояниях от центра трубы являются следствием отбора редких молекул полностью сгоревшего вещества, а не смеси, которая равномерно, но лишь частично окислена. Почти половина сгоревшего вещества, представленного на рис. 118, выходит из вспомогательной камеры; вычисления показывают, что между вспомогательной камерой и точкой отбора приблизительно 50% горючей смеси сгорает в виде испаренного топлива и однородной топливо-воздушной смеси, а не в виде смеси распыленного дизельного топлива и воздуха. Эта низкая скорость распространения пламени соответствует задержке горения капель, составляющей около 10^{-3} сек, что приблизительно соответствует времени испарения капли, вычисленному в предыдущем примере. Из этих соображений вытекает важность получения хорошего распыливания. Распыливание с помощью основного воздушного потока, использованное в этих опытах, по-видимому, способно обеспечить хорошее горение

без очень большого увеличения потребного объема камеры сгорания; однако в случае более крупных капель можно получить нежелательную задержку горения, обусловленную временем, необходимым для испарения капель топлива.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Scheubel F. N., Wissenschaftliche Gesellschaft für Luftfahrt (WGL), Jahrbuch, 140 (1927).
2. Castlman R. A., Jr., J. Research Natl. Bur. Standards 6, 369 (1931).
3. Rayleigh Lord (J. W. Strutt), Proc. Roy. Soc. London A10, 4 (1879) (Sci. Papers, Art. 58, Chap. XX).
4. Вебер К., Двигатели внутреннего сгорания (Сборник статей), т. 1, ОНТИ, Гл. ред. автотракт. литературы, М.—Л., 1936.
5. Schweitzer P. H., J. Appl. Phys. 8, 513—521 (1937).
6. Bevans R. S., Mathematical expressions for size distribution in sprays. Conference on Fuel Sprays, Univ. Mich., Mar. 1949.
7. Lewis H. G., Edwards D. G. et al., Ind. Eng. Chem. 40, 67874 (1948).
8. Nukiya S., Tanasawa Y., Trans. Soc. Mech. Engrs. Japan 4, 86, 138 (1938); 5, 63, 68 (1939); 6, 11—7, 11—8 (1940).
9. Kalupaev P. G., Chem. Eng. Sc. D. Thesis, Mass. Inst. Technol., 1941.
10. Longwell J. P., Chem. Eng. Sc. D. Thesis, Mass. Inst. Technol., 1943.
11. Lloyd P., Power Jets Special Rept. 510, or War Emergency Issue 12, Proc. Inst. Mech. Engrs. 153, 1945.
12. Lane W. R., Ind. Eng. Chem. 43, 1312—1317 (1951).
13. Mugel R. H., Evans H. D., Ind. Eng. Chem. 43, 1317—1324 (1951).
14. Drayden H. L., Ind. Eng. Chem. 31, 416 (1939).
15. Taylor G. I., Proc. Roy. Soc. London A20, 196 (1924).
16. Sherwood T. K., Towle W. L., Ind. Eng. Chem. 31, 416 (1939).
17. Combustion studies done at the Standard Oil Development Co. under Navy Contract Nav. Ord.—9233; см. также Longwell J. P., Weiss M. A. et al., Ind. Eng. Chem. 45, 667—676 (1953).
18. Brown H. E., Amstead B. H., Droplet dispersion in high velocity air streams. Conference on Fuel Sprays, Univ. Mich., Mar. 1949.
19. Longwell J. P., J. Aeronaut. Sci. 16, 707 (1949).
20. McCarter R. J. et al., Ind. Eng. Chem. 41, 1290—1295 (1949).
21. Taylor G. I., Proc. Roy. Soc. London A157, 537 (1936).
22. Langmuir I., Blodgett K. B., A mathematical investigation of droplet trajectories. Army Air Forces Tech. Rept. 5418, 1946.
23. Maxwell J. B., Data Book on Hydrocarbon, Van Nostrand, 1950.
24. Walker W. H., Lewis W. K., McAdams W. H., Gilliland E. R., Principles of Chemical Engineering, McGraw-Hill, 1937.
25. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Univ. Wisc. CF-4501, 1952.
26. Sherwood T. K., Absorption and Extraction, McGraw-Hill, 1937.
27. Langmuir I., Phys. Rev. 12, 368—370 (1918).
28. Frössling N., Gerlands Beitr. Geophys. 52, 17 (1928).
29. Probert R. P., Phil. Mag. 37, 95—167 (1946).
30. Stewart W. E., Sc. D. Thesis, Mass. Inst. Technol., 1950.
31. Ranz W. E., Marshall W. R., Jr., Chem. Eng. Progr. 48, 141—146 (1952); 49, 173—180 (1953).
32. Chang T. Y., Chem. Eng. Sc. D. Thesis, Mass. Inst. Technol., 1941.
33. Spalding D. B., Fuel 29 (1), 2—7; (2), 25—32 (1950).

ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Мелвин Герштейн, Кеннет П. Коффин

§ 1. Введение. Рассмотренные ранее процессы горения в авиационных силовых установках почти исключительно относятся к газообразным и жидким топливам. Это обусловлено в первую очередь схемой этих силовых установок, которые мало приспособлены для подачи твердых топлив. Появление реактивных двигателей с камерами сгорания без движущихся частей позволяет рассмотреть применение всех горючих веществ, которые способны выделять с известной скоростью необходимые количества энергии. Таким образом, твердые топлива можно рассматривать с той же самой точки зрения, что и обычные жидкие и газообразные топлива. Многие характеристики процесса горения твердых топлив подобны характеристикам жидких и газообразных топлив. Однако имеются и достаточно большие различия.

§ 2. Свойства твердых топлив и продуктов сгорания. При оценке твердых веществ, использование которых в качестве топлив наиболее вероятно, важными характеристиками являются количество энергии, выделяемой в результате химической реакции, температура пламени, а также природа продуктов сгорания, так как тяга двигателя зависит от количества движения потока выбрасываемых газов.

Тепло, выделяемое при сгорании топлива, является мерой наибольшей энергии, которая может быть сообщена рабочему телу. Получение высоких температур и, таким образом, больших количеств движения зависит от количества тепла, выделяемого в экзотермической реакции, а также от термической устойчивости продуктов сгорания [1, стр. 559—582]. Леонард [10] и Гроссе [11] составили список веществ, обладающих высокими теплотами горения. В таблице 17 производится сравнение этих веществ с обычным углеродным и типичным жидким топливом. Приводятся также плотности топлив, так как при использовании их в двигателях оказывается важным не только количество тепла на единицу веса топлива, но и объем, занимаемый топливом. Как мы видим, некоторые твердые топлива обладают высокой весовой и объемной теплотворностью. Для ракетных двигателей Леонард [10] показал, что конечная скорость ракеты может быть увеличена при применении топлив высокой плотности в начале полета и комбинаций топлив большой энергии в конце полета.

Уже указывалось, что для создания пламени с высокой температурой необходимо иметь большое тепловыделение в реакции с устойчивыми продуктами сгорания. Для веществ, образующих при обычной температуре только газообразные продукты, основной процесс поглощения энергии состоит в термической диссоциации. Существование несконденсированных продуктов

реакции также вызывает значительное уменьшение величин тепловыделения при горении, приведенных в таблице 17.

Таблица 17

Топливо	Продукт сгорания	Плотность топлива, г/см ³	Теплотворность	
			ккал/г	ккал/см ³
Уголь	CO	1,3—1,7	1,8—2,3	2,3—3,9
	CO ₂		6,4—8,1	8,3—13,8
Керосин	H ₂ O, CO ₂	0,74	11,5	8,5
Литий	Li ₂ O	0,53	10,3	5,5
Бериллий	BeO	1,84	16,2	29,8
Бор	B ₂ O ₃	2,34	13,8	32,3
Магний	MgO	1,74	5,88	10,2
Алюминий	Al ₂ O ₃	2,70	7,35	19,7
Кремний	SiO ₂	2,35	7,22	16,9
Кальций	CaO	1,55	3,79	5,9
Цирконий	ZrO ₂	6,44	2,83	18,2
Лантан	La ₂ O ₃	6,16	1,65	10,2
Гафний	HfO ₂	13,3	1,52	20,2
Торий	ThO ₂	11,3	1,26	14,2

В таблице 18 приведены температуры фазовых переходов для продуктов горения некоторых топлив, помещенных в таблице 17. Величина теплоты

Таблица 18

Соединение	Молекулярный вес	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Теплота плавления, ккал/моль
Li ₂ O	29,88	>1700		
BeO	25,02	2550	≈3900	
B ₂ O ₃	69,64	450	1250	5,27
MgO	40,32	2800		18,5
Al ₂ O ₃	101,94	2040	2250	26
SiO ₂	60,06	≈1700	2230	≈2
CaO	56,08	2600	2850	12
ZrO ₂	123,22	2677	4300	20,8
La ₂ O ₃	325,84	2305	4200	
HfO ₂	210,60	2777		
ThO ₂	264,12	3050	4400	

испарения B₂O₃, равная 77 ккал/моль [12], и величина теплоты возгонки BeO, равная 145,4 ккал/моль [12], указывают на то, что эти процессы требуют значительно больших энергий, чем процесс плавления. Вольфгард и Паркер [14] приводят температуру кипения для окиси алюминия 2980° C, а для окиси магния 2800° C.

Ввиду трудностей измерения высоких температур пламени и отсутствия термодинамических данных, необходимых для вычисления этих температур, рассматриваемые топлива мало исследованы. Были проведены некоторые измерения температур пламени алюминия и магния. Скартаццини [16] получил температуры: 3200° C для алюминия и 2500° C [17] для магния. Вольфгард и Паркер [14] определяли «истинные» температуры методом обращения спектральных линий и путем построения кривых абсолютной интенсивности излучения, которые сравнивались с теоретическими кривыми излучения черного

тела. По их данным «истинная» температура пламени для алюминия составляет 3000°C , а для магния 2800°C . В работе [11] указывается, что температура пламени циркония выше 3000°C .

§ 3. Соприкосновение между топливом и воздухом. Первая стадия процесса горения состоит в том, что топливо приводится в соприкосновение с воздухом так, чтобы могла осуществиться реакция. В случае дисперсных топлив этот процесс включает в себя распыливание и перемешивание. Для летучих топлив испарение может происходить так, что часть процесса перемешивания идет в газообразной фазе.

Очевидно, что те твердые топлива, у которых температуры кипения ниже температуры пламени, могут быть расплавлены и рассматриваться как жидкие топлива (гл. X). Один из методов распыливания твердых топлив указанным образом был применен для алюминия [15]. Алюминиевая проволока проходила через углеводородное пламя, и жидкий металл распыливался струей воздуха. Так как это явление происходит совершенно так же, как в форсунке воздушного распыливания, то для получения размера капель и их распределения можно применить уравнения Нуккияма и Таназава (гл. X). То обстоятельство, что в факеле распыливания могут содержаться твердые частицы, не ограничивает применимости этих уравнений.

Твердые топлива могут применяться вместе с жидким топливом-носителем. Горение угольных эмульсий было рассмотрено в работе [8], а также Бауманом [9] и Леонардом [10], которые предложили применять в таком виде некоторые твердые ракетные топлива. Если судить по поверхностному натяжению, вязкости и плотности топлив, то распыливание таких эмульсий должно происходить так же, как и распыливание обычных жидких топлив.

Процессы дробления топлива могут быть полностью устранены, если твердое вещество вводится в камеру сгорания в виде пыли. Так использовался уголь в камере сгорания высокой теплопроизводительности для газовой турбины [4]. Перенос частиц в газовом потоке широко изучался [5—7]. Если струя воздуха направлена снизу вверх через облако частиц различных размеров и конечная скорость этих частиц (измеренная при свободном падении в покоящемся воздухе) меньше, чем скорость воздуха, то они переносятся газовым потоком. Конечная скорость w частицы может быть оценена [52]. Для ламинарного потока

$$w = K_{\text{лам}} d_p^2 \left(\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g \nu_g} \right), \quad (3.1)$$

где d_p — диаметр частицы, ρ_p — ее плотность, ρ_g — плотность воздуха, ν_g — кинематическая вязкость воздуха, а $K_{\text{лам}}$ — постоянная, зависящая от формы частицы. Для турбулентного потока

$$w = K_T d_p^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.2)$$

Для сфер $K_{\text{лам}} = 54,5$, а $K_T = 25,4$, если диаметр частицы d выражен в сантиметрах, а скорость w — в см/сек.

При действительном переносе по трубе частицы будут сталкиваться друг с другом и со стенками трубы, поэтому требуемая скорость потока должна превышать конечную скорость оседания частиц. Далла Валле [52] получил следующее уравнение переноса частицы:

$$u = K \left(\frac{\rho_p}{\rho_p + 1} \right) d_p^n. \quad (3.3)$$

В случае воздуха постоянные горизонтального переноса равны $K=2,10 \cdot 10^3$ и $n=0,4$, а постоянные вертикального переноса равны $K=3,86 \cdot 10^3$ и $n=0,6$ (скорость воздуха u выражена в *см/сек*, а диаметр d — в сантиметрах).

Если в результате распыления частицы уже распределены в воздушном потоке, то затем они подвергаются турбулентному перемешиванию. Движение твердых частиц в турбулентном потоке подчиняется закону, выведенному в главе X для жидких частиц. Полученные там уравнения являются более точными для твердых частиц, чем для жидких, так как при определении траектории предполагалось, что частицы являются твердыми и не испаряются.

Проблемы распыления и перемешивания исключаются, если применяются пашки твердого топлива. Формы зарядов топлива, подобные тем, которые применяются в ракетах на твердых топливах (гл. XIII), были также предложены для прямоточных двигателей [53]. Заряд изготавливается путем прессования мелких частиц при помощи тепла и склеивающих добавок, например масла или смолы. Полная библиография по брикетированию составлена горным бюро США [2]. Так как не существует простого средства регулирования подачи топлива в такой системе, то форма и размер заряда выбираются так, чтобы получалась заранее определенная скорость горения. Вообще, скорость тепловыделения зависит от величины открытой поверхности и скорости горения на единице поверхности. О последней говорится в § 6.

Испарение твердого топлива обычно рассматривается как часть процесса горения. В большинстве случаев испарение играет пренебрежимо малую роль в стадиях распыливания и перемешивания, так как для этих топлив температура недостаточно высока, чтобы вызвать заметное повышение давления паров. Такие твердые вещества, как нафталин, который имеет относительно высокое давление пара, можно считать испаряющимися согласно уравнениям, выведенным для жидких топлив (гл. X).

§ 4. Механизмы окисления. Ранее было установлено, что испарением твердых топлив до процесса горения во многих случаях можно пренебречь. Вследствие этого первые стадии реакции, особенно те, которые приводят к воспламенению, будут зависеть от механизма и скорости поверхностных реакций. Эти реакции поднимают температуру поверхности до такой величины, при которой может происходить горение и испарение топлива. При этом существует большое различие между твердыми и жидкими топливами, так как, очевидно, все процессы окисления углеводородных топлив происходят в паровой фазе.

Имеется большое количество работ, посвященных исследованию механизма горения угля и низкотемпературного окисления металлов, которые будут здесь рассматриваться как твердые топлива. Очень мало результатов получено о механизме высокотемпературного окисления любых твердых топлив, за исключением угля. Проведены некоторые исследования реакций металлов с азотом, в результате которых возникают нитриды, возможно, играющие большую роль при горении металлических топлив в воздухе.

Джонс и Тауненд [18, стр. 359—365; 19, стр. 348—352] изучали окисление углеродных материалов при температурах ниже 350°C . Гульбрансен и Эндрю [3, стр. 1034—1051] изучали окисление графита в диапазоне температур $425—575^\circ\text{C}$ и установили, что постоянная скорости имеет экспоненциальную форму зависимости от температуры:

$$k = Ze^{-E/RT}. \quad (4.1)$$

При давлении кислорода, равном 76 мм рт. ст., энергия активации оказалась равной $E=36,7$ ккал/моль, а $Z=6 \cdot 10^{24}$ атомов углерода на $1 \text{ см}^2 \text{ сек}$.

Влияние давления на скорость реакции изучалось в интервале температур 450—500° С; было найдено, что окисление является реакцией первого порядка по отношению к давлению кислорода, если оно превышает 100 мм, и нулевого порядка при давлениях ниже 10 мм. Скорость реакции сильно зависит от природы графита и его обработки.

Обзор работ по механизму окисления углерода, сделанных до 1933 г., составлен Мейерсом [20], а большинство недавних работ изложены в симпозиуме по горению углерода [19, стр. 313—378, 523—585]. Там содержатся сведения как о низкотемпературном, так и о высокотемпературном окислении углерода, а также некоторые попытки найти общий механизм реального горения материалов, содержащих углерод.

Мейерс [19, стр. 328—330] обобщил свою экспериментальную работу по горению нитей при низком давлении (ниже 0,1 мм рт. ст.) и показал, что реакция имеет первый порядок по отношению к кислороду в интервале температур 730—1230° С и идет первоначально с образованием окиси и двуокиси углерода в отношении 1 : 1, независимо от давления и температуры в указанном интервале. Для энергии активации он приводит величину 20—30 ккал/моль. Далее он указывает, что в интервале температур 1530—2230° С реакция имеет нулевой порядок и идет с образованием двух частей окиси углерода на одну часть двуокиси углерода при энергии активации 90 ккал/моль; в этой области отношение СО к СО₂ также не зависит от давления и температуры. Стрикленд-Констэбл [21, 19, стр. 322—327], изучая работы ранних исследователей по горению углеродных нитей при низких давлениях кислорода и сравнивая их результаты со своими (0,01—0,5 мм рт. ст.), только отчасти соглашается с Мейерсом. Он считает, что реакция имеет первый порядок в интервале температур 900—2000° С, но в качестве первичного продукта на поверхности образуется только окись углерода. Скорость горения возрастает при увеличении температуры от 900 до 1100° С и не зависит от нее в интервале 1600—2000° С. В пределах от 1100 до 1600° С скорость горения зависит от температуры углеродной нити в предшествующий период времени.

Изучение горения углерода при атмосферном давлении, ближе связанное с условиями, имеющими место в реактивных двигателях, показало, что образуются и окись, и двуокись углерода. Их отношение зависит от состава топлива и условий, в которых происходит горение. Имеется несколько возможных реакций:

- 1) образование СО и СО₂ в результате поверхностной реакции между С и О₂;
- 2) образование СО₂ из С и О₂ на поверхности и частичное преобразование СО₂ в СО;
- 3) образование СО на поверхности из С и О₂ или из С и СО₂, а затем окисление СО в СО₂ путем реакции, происходящей в газовой фазе.

При теоретическом изучении горения частиц топлива Сполдинг [22] учитывает влияние диффузии на горение частиц и приводит экспериментальные данные, подтверждающие наличие такого процесса, когда на поверхности происходит реакция между С и СО₂ при высокой температуре с последующим окислением СО в газовой фазе. Артур, Бангхэм и Бауринг [18, стр. 474—475] и Мертенс [19, стр. 353—356] с определенностью показали, что третий процесс, в котором происходит окисление углерода до окиси углерода, является преобладающим. Наблюдается согласование результатов исследований при высоком и низком давлениях, полученных Стриклендом-Констэблом, в том, что окись углерода является первичным продуктом при поверхностном окислении углерода. В каком виде кислород подходит к поверхности — как свободный кислород или двуокись углерода, — еще не известно; по-видимому, могут происходить оба процесса, в зависимости от условий горения.

Хотя достигнуты значительные успехи, точная природа деталей механизма горения углерода еще не известна, особенно в отношении количественной стороны процесса окисления.

Широко изучалось медленное (без горения) окисление металлов, но большинство исследований проводилось при низких температурах с целью изучения коррозии. Лейдлер [23] описал механизм некоторых одностадийных поверхностных процессов. Гульбрансен [24] изложил некоторые теоретические и экспериментальные работы о росте оксидных пленок, применив к этой проблеме теорию переходного состояния диффузии [25]. Кабрера и Мот [26] представили более широкое теоретическое обозрение. В нематематическом обзоре своих ранних работ Эванс [23, стр. 71—76] согласовал различные физические механизмы роста оксидных пленок с четырьмя математическими выражениями зависимости толщины пленки от времени при данной температуре, т. е. с линейным, параболическим, логарифмическим и асимптотическим выражениями, которые были найдены экспериментально. Относительные физические и кристаллографические свойства металла и его окисла определяют скорость окисления. Так как эти свойства зависят от температуры, то последняя может влиять на закон, управляющий ростом пленки.

Гульбрансен и его сотрудники изучали рост оксидных пленок железа [27], алюминия [28], бериллия [29], вольфрама и магния [23, стр. 222—236], колумбия и тантала [30], титана [31, стр. 741—748] и циркония [31, стр. 515—525] при пониженных давлениях и при температурах ниже температуры воспламенения. В некоторых из этих работ даны описания реакций с азотом. Терем изучил окисление алюминия [32], магния [33], бериллия и никеля [34] в воздухе и кислороде вблизи температуры воспламенения и при атмосферном давлении. Можно сделать общие выводы относительно влияния температуры на окисление металлов. Зависимость константы скорости образования окисла от температуры является экспоненциальной и подчиняется в пределах экспериментальных ошибок либо уравнению Аррениуса [35]

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad (4.2)$$

либо теории переходного состояния [25]

$$\frac{k}{T} = Ce^{-E/RT}, \quad (4.3)$$

где

$$C = ce^{\Delta S^*/R}. \quad (4.4)$$

Некоторые типичные величины энергии активации и интервал температур, в котором они справедливы, даны в работе Гульбрансена и помещены в таблице 19. Хотя ряд экспериментов по окислению проводился при

Таблица 19

Металл	Температура, °C	Энергия активации, ккал/моль
Алюминий [28]	350—475	22,8
Бериллий [29]	350—950	50,3
Колумбий [30]	200—375	22,8
Тантал [30]	250—450	27,4
Титан [31, стр. 741—748]	350—600	26,0
Цирконий [31, стр. 515—525]	200—425	18,2

температуре, близкой к температуре воспламенения металлов, соотношение между медленным окислением и скоростью действительного горения еще не выяснено. Процесс медленного окисления происходит при температурах, редко превышающих 1000°C , а для многих металлов воспламенение происходит при существенно более низкой температуре; активное же горение происходит при температурах выше 2500°C . Наиболее достоверная точка зрения состоит в том, что скорость химического процесса при активном горении едва ли может быть меньше, чем скорость, получаемая при экстраполяции результатов исследований медленного окисления.

§ 5. Воспламенение. Воспламенение твердых топлив во многом зависит от тех же самых факторов, которые являются важными при воспламенении жидких и газообразных топлив. Топливо и окислитель получают энергию

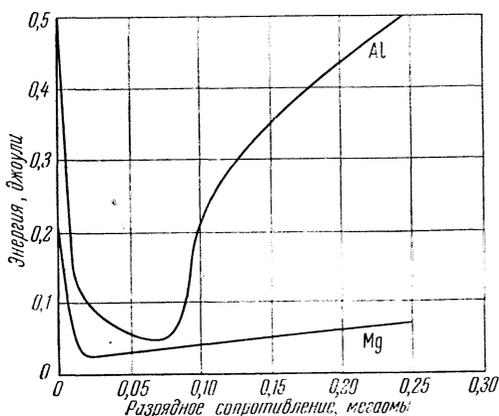


Рис. 119. Влияние разрядного сопротивления на минимальную энергию воспламенения магния и алюминия, распыленных в воздухе (по [36, стр. 173—181]).

от источника воспламенения до тех пор, пока температура станет такой, что реакция пойдет самопроизвольно. Температура, при которой происходит воспламенение, в большой степени определяется скоростями реакций, о которых говорилось в § 4. Процесс воспламенения может осуществляться либо путем использования местных источников энергии высокой интенсивности, например таких, как искра, нагретый стержень или химический воспламенитель, либо путем использования большого количества тепла при наименьшем уровне энергии, например при нагревании топливо-воздушной смеси стенками сосуда. Энергия, требующаяся для воспламенения, будет функцией типа топлива, формы сосуда, а также источника воспламенения. Вследствие того, что наблюдаемая энергия воспламенения является сложной характеристикой эксперимента и на нее влияют следы веществ, присутствующих в топливе, не было предпринято никаких попыток составления полного списка абсолютных энергий воспламенения и температур.

Минимальные электрические энергии воспламенения порошков, взвешенных в воздухе или находящихся в пластах, определялись в связи с изучением взрывоопасности пылей. Бойль и Левеллин [36, стр. 45—49, 173—181] измеряли энергии воспламенения алюминия и магния разрядной искрой в пылевом облаке металла в воздухе. Они нашли, что энергия воспламенения изменяется при изменении сопротивления, которое определяет продолжительность разряда. Вообще, существует оптимальное время разряда для воспламенения. На рис. 119 [36, стр. 173—181] показано, что существует такое разрядное сопротивление, при котором энергия разряда минимальна. Энергия воспламенения пылевого облака является функцией размера частиц; для меньших частиц требуются меньшие энергии. Типичные величины для магния и алюминия даны в таблице 20 [36, стр. 173—181], а для целлюлозоацетатной пыли — на рис. 120 [37]. Энергия воспламенения содержащих углерод материалов зависит от состава вещества и, в особенности, от количества и природы летучих компонентов.

Воспламеняемость пылевого облака, содержащего частицы различных размеров, будет определяться частицами наименьших размеров, так как

от источника воспламенения до тех пор, пока температура станет такой, что реакция пойдет самопроизвольно. Температура, при которой происходит воспламенение, в большой степени определяется скоростями реакций, о которых говорилось в § 4. Процесс воспламенения может осуществляться либо путем использования местных источников энергии высокой интенсивности, например таких, как искра, нагретый стержень или химический воспламенитель, либо путем использования большого количества тепла при наименьшем уровне энергии, например при нагревании топливо-воздушной смеси стенками сосуда. Энергия, требующаяся для воспламенения, будет функцией типа топлива, формы сосуда, а также источника воспламенения. Вследствие

они воспламеняются наиболее легко. Левеллин отметил этот эффект, введя в таблице 20 столбец Mg—Al. Энергия, требующаяся для электрического воспламенения алюминиевых и магниевых пылей, составляет 0,02—0,05 дж, что является большой величиной по сравнению с энергией 10^{-3} — 10^{-4} дж, которая необходима для воспламенения обычных топлив в газообразной фазе. Большие величины сопротивления и большие продолжительности искры, требуемые для воспламенения, приводят к выводу, что энергия расходуется на нагревание частиц, распределенных в воздухе. Левеллин констатирует, что увеличение сопротивления до нескольких сотен ом или до еще больших величин приводит к превращению искрового источника в тепловой источник. Гартман, Надь и Якобсон [38], которые проводили работы с титаном, цирконием, ураном и их гидридами, обнаружили, что величины энергий воспламенения для пылевых облаков лежат в пределах от 3 до 200 мдж, в то время как энергия, требующаяся для воспламенения порошков тех же самых материалов в пластах, лежит в интервале от 0,001 до 3 мдж.

Энергия воспламенения остается постоянной в широком диапазоне концентраций. При очень низких концентрациях воспламенение становится неустойчивым, так как оно происходит лишь в том случае, если частица попадает в разряд. Наконец, существует такая концентрация, ниже которой пламя не может распространяться на соседние частицы (нижний предел распространения). Для магния и алюминия она составляет около 50 мг/л,

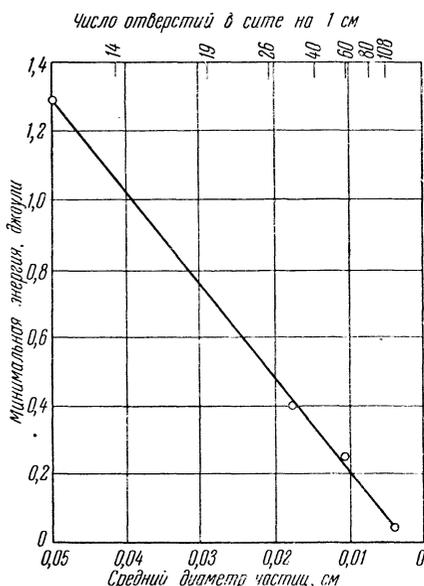


Рис. 120. Влияние размеров частиц ацетат-целлюлозы на минимальную энергию воспламенения пылевого облака [37].

в то время как верхний предел распространения пламени не наблюдался [36, стр. 173—181]. Гартман, Надь и Браун [39] дали предельные взрывные концентрации для многих металлов в различных формах. Для каждой металлической пыли минимальная взрывная концентрация изменялась с размерами частиц, однородностью их распределения по разме-

Таблица 20
(по [36, стр. 173—181])

Сопротивление, омы	Энергия воспламенения, джоули				
	магний			алюминий	Mg-Al 50 : 50
	90 мг	70 мг	40 мг	10 мг	Mg—90 мг Al—10 мг
$50 \cdot 10^3$	0,20	0,033	0,025	0,055	0,060
10^6	1,20	0,14	0,09	0,55	0,80

рам, зависела от примесей, интенсивности и природы источника воспламенения и времени соприкосновения облака с источником воспламенения. Влияние размера частиц на минимальную взрывную концентрацию для магния показано в таблице 21 [39]. Влияние природы источника воспламенения указано в таблице 22 (Гростел и Фреверт [40]).

Относя имеющееся количество твердого топлива к тому количеству, которое требуется для полного потребления кислорода, Гартман [39] нашел, что нижний предел взрыва для магния составляет 5—6%, а для алю

11—13%. Вообще, чем меньше реакционная способность металла по отношению к кислороду, тем выше процентный состав, необходимый для поддержания реакции.

Получение твердым топливом тепла от стенок камеры сгорания в результате излучения и теплопроводности является существенным не только для

Таблица 21 (по [39])

Количество вещества, прошедшее через сито с 80 отверстиями на 1 см, %	1	15	40	92
Миллиграммы на литр	125	60	40	25

Таблица 22 (по [40])

Пыль	Миллиграммы на литр воздуха		
	тлеющий разряд	дуга	индукционная искра
Алюминий	7,0	7,0	13,7
Уголь	17,2	24,1	не воспламеняется
Крахмал	7,0	10,3	13,7

процесса воспламенения, но также и для самого процесса горения. Одной из первых стадий процесса горения является подогрев холодного топлива до температуры, при которой реакция может протекать самопроизвольно. Поэтому были выполнены как теоретические, так и экспериментальные исследования по вопросу теплового воспламенения. Полное теоретическое решение проблемы теплового воспламенения еще не получено, однако многие вопросы можно разрешить на основании упрощенных моделей этого процесса. В настоящем обзоре будет рассматриваться главным образом процесс воспламенения одной частицы в отличие от более общей проблемы воспламенения пылевых облаков. В случае углеродных топлив, которые могут содержать заметные количества летучих веществ, будет рассматриваться только твердый остаток, так как характеристики воспламенения летучих веществ такие же, как и для жидких топлив. Хотя большинство теоретических работ проведено применительно к углероду, их результаты, вероятно, справедливы и для других твердых топлив.

Первым шагом в процессе теплового воспламенения является поглощение тепла частицей. Нуссельт [14], рассматривая сферические угольные частицы, взвешенные в воздухе, вывел уравнения, определяющие скорость поглощения тепла. Тепло, поглощенное частицей (проявляющееся в повышении ее температуры), равно разности между теплом, полученным в результате излучения от стенок камеры сгорания к частице, и теплом, отдаваемым частицей газу путем теплопроводности. Уравнение Нуссельта имеет вид

$$\left(\frac{4}{3} \pi r^3 c_p \frac{dT}{dt}\right)_p = \varphi \sigma \left[\left(\frac{T_w}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_p}{100}\right)^4 \right] 4\pi r_p^2 - 4\pi r_p k (T_p - T_0). \quad (5.1)$$

Индекс p относится к частице, w — к стенкам камеры сгорания и 0 — к начальным условиям в данной системе; φ есть угловой фактор излучения, σ — постоянная излучения и k — теплопроводность воздуха.

Пренебрегая величиной T_p^4 по сравнению с T_w^4 и интегрируя уравнение (5.1) с начальным условием $T_p = T_0$ при $t = 0$, Нуссельт получает:

$$T_p = T_0 + \frac{\varphi \sigma r_p}{k} \left(\frac{T_w}{100}\right)^4 \left(1 - e^{-\frac{3h}{c_p r_p^2} t}\right). \quad (5.2)$$

Если время пребывания частицы в камере сгорания достаточно велико,

то температура частицы достигает равновесной величины

$$(T_p)_{t \rightarrow \infty} = T_0 + \frac{\varphi \sigma r_p}{k} \left(\frac{T_w}{100} \right)^4. \quad (5.3)$$

Уравнение (5.3) показывает, что разность между конечной и начальной температурами частицы пропорциональна ее радиусу, интенсивности излучения и обратно пропорциональна теплопроводности воздуха. Очевидно, что воспламенение не может произойти, если требуемая температура воспламенения выше, чем $(T_p)_{t \rightarrow \infty}$. Из уравнения (5.2) видно, что температура частицы быстро увеличивается при увеличении ее времени пребывания в камере сгорания. Для того чтобы увеличить температуру данной частицы и уменьшить ее время прогрева, необходимо увеличить длину камеры сгорания. При очень коротком времени прогрева можно взять только два члена разложения экспоненты в формуле (5.2) в ряд:

$$(T_p)_{t \rightarrow \infty} = T_0 + \varphi \sigma \left(\frac{T_w}{100} \right)^4 \frac{3t}{(c_p r)_p}. \quad (5.4)$$

Формула (5.4) показывает, что в начальные моменты времени скорость нагрева частицы обратно пропорциональна ее размеру и не зависит от тепловых свойств газа. Другими словами, при очень коротких временах нагрева согласно уравнению Нуссельта более мелкие частицы достигнут данной температуры быстрее, чем крупные; таким образом, температура стенки, необходимая для воспламенения, может быть функцией размера частицы.

В коротком обзоре некоторых ранних теорий скорости нагрева частиц Орнинг [42] указал на недостатки упрощенных уравнений Нуссельта. Нуссельт предполагал, что частица окружена бесконечным воздушным пространством, и поэтому температура воздуха остается постоянной. Если количество воздуха ограничено, то необходимо учитывать изменение его температуры. Следуя Орнингу, Тростел учел этот фактор, выразив среднюю температуру воздуха как функцию времени и безразмерной величины N , представляющей собой отношение теплоемкостей воздуха и частицы. Уравнения Тростела для малых времен приближенно сводятся к уравнениям Нуссельта, но при длительном прогревании частицы становится существенным влияние фактора N . Орнинг указывает также на то, что Нуссельт предполагал теплопроводность частицы бесконечной, вследствие чего поверхность частицы и ее внутренние точки имели одну и ту же температуру, и что он пользовался коэффициентами переноса тепла для установившихся процессов, хотя прогревание частицы таковым не является. Произведя более строгий анализ процесса переноса тепла, Орнинг показал, что Нуссельт не учел около 11% тепла, идущего от частиц к воздуху; величина этой поправки зависит от размера частиц, времени пребывания и давления. В то время как по Нуссельту давление не оказывает влияния, более точная трактовка Орнинга показывает, что увеличение давления уменьшает скорость прогрева частицы, так как при увеличении давления потери тепла увеличиваются, а излучение, вызывающее нагрев частиц, остается неизменным.

Во всех предыдущих исследованиях прогрева частиц предполагалось, что они увлекаются потоком воздуха. Это предположение приемлемо для малых частиц в ламинарном потоке [7], но оно неправильно описывает процесс в условиях турбулентного потока. Введение относительной скорости между частицей и воздухом усложняет уравнения настолько, что точное решение задачи становится невозможным. Джонстон, Пигфорд и Чейпин (согласно Орнингу [42]) дали приближенную оценку теплового потока

от частиц к окружающему воздуху

$$Q_0 \sim (2r_p)^{\frac{3}{2}} (\vartheta_p - \vartheta_0) \sqrt{ku(\rho c_p)_g}, \quad (5.5)$$

которая показывает, что отдаваемый частицами тепловой поток пропорционален квадратному корню из плотности газа и относительной скорости u .

Распределение частиц в воздухе представляет собой лишь один из методов использования твердых топлив (см. § 3). Многие представления, изложенные выше, сохраняются и для других систем, хотя формы уравнений и количественные стороны задач будут отличаться. При нагревании больших образований, таких, как пласты топлива в топках, теплопроводность материала становится весьма важной характеристикой. Мейерс [43] дал блестящее изложение вопроса о теплопередаче в пластах топлива в случае движения газового потока.

Прогрев топлива является, конечно, только первым шагом в процессе теплового воспламенения; скорость прогрева определяет время, необходимое для того, чтобы температура частицы достигла температуры воспламенения в данных условиях. Действительная температура воспламенения частицы будет зависеть от механизма и скорости окисления вещества, как это было описано в § 4. Скорость реакции, в результате которой частица освобождает больше тепла, чем отдает окружающему пространству, определяет температуру воспламенения. К сожалению, не представляется возможным подсчитать абсолютные температуры воспламенения даже в идеальных условиях, ввиду сложности процессов переноса тепла и окисления. Значительная экспериментальная работа была проделана по определению температуры стенок, необходимой для воспламенения твердого топлива в воздухе. Минимальная температура воспламенения (температура стенки) будет зависеть от таких характеристик, как диаметр частицы, время пребывания частицы в камере, плотность пылевого облака или топливного пласта и природа вещества. Некоторые из этих факторов связаны с прогревом частицы, а другие — с процессом окисления, описанным в § 4. Минимальные температуры воспламенения изменяются в пределах от 315 до 900° С в обычных условиях, хотя некоторые вещества, например циркониевый порошок,

Таблица 23

Вещество	Температура воспламенения, °С	
	пылевое облако	покоящийся порошок
Алюминий	645	585
Магний (крупный) . . .	790	560
Магний (мелкий) . . .	540	480

воспламеняются при комнатной температуре. Гартман [39] указывает, что это может быть вызвано статической искрой.

Влияние размера частиц на температуру воспламенения иллюстрируется результатами Гартмана [39] для порошков, взвешенных в воздухе. Хотя влияние размера частиц выяснено не полностью, общей тенденцией яв-

ляется то, что чем меньше частицы, тем ниже температура стенок, необходимая для воспламенения.

Тепловое воспламенение осевших порошков в целом происходит при более низкой температуре, чем воспламенение тех же порошков, взвешенных в воздухе.

Так как пылевые пласты и взвешенная пыль будут поглощать тепло с различными скоростями в зависимости от условий эксперимента, например от конструкции камеры сгорания, температуры воздуха и характера течения, то возможно, что температура воспламенения частиц в каждом

случае будет постоянной. Это предположение подобно тому, которое сделано ранее: температура стенок камеры, необходимая для воспламенения частиц различного размера, может определяться разницей в скоростях нагрева, зависящих от размеров частиц, а не от их действительных температур.

Некоторые результаты работы Гартмана [39] приведены в таблице 23.

§ 6. Процессы горения. Когда частица уже воспламенилась, скорость горения определяет скорость выделения энергии. Многие теоретические и экспериментальные работы были посвящены вопросу горения единичных частиц твердого топлива. Горение пылевых облаков или слоев топлива представляет собой более сложную проблему. Работы по горению единичных частиц дают основу для определения скоростей горения в более сложных системах.

Нуссельт [41], рассматривая процесс диффузии кислорода к поверхности сферической частицы и предполагая, что на поверхности происходит непосредственное преобразование углерода в двуокись углерода, а располагаемый запас воздуха ничем не ограничен, вывел следующее выражение для времени горения частицы:

$$t_0 \sim \frac{(Qr_0^2)_p V_{\min}}{D_0 T_m}, \quad (6.1)$$

где r_0 — начальный радиус частицы, V_{\min} — объем воздуха, необходимый для сжигания единицы веса частицы, а T_m — средняя температура реакции, определяемая уравнением

$$T_m = \frac{(T_s)_p - T_0}{\ln[(T_s)_p/T_0]}, \quad (6.2)$$

где $(T_s)_p$ — температура поверхности частицы, а T_0 — начальная температура воздуха. Согласно уравнению (6.1) время горения пропорционально квадрату радиуса частицы. Если предположить, что запас воздуха ограничен, то концентрация кислорода уменьшается по мере выгорания частицы. Нуссельт учел это изменение концентрации кислорода в течение процесса горения и получил выражение (6.1), умноженное на функцию концентрации кислорода. Для системы, содержащей на 20% больше воздуха, чем стехиометрическое количество, время горения по Нуссельту в 2,67 раза больше, чем при неограниченном запасе воздуха. Другие исследования скорости горения угольных частиц в неподвижном газе, в котором диффузия рассматривается как процесс, определяющий скорость, изложены в работах [44—46].

Харлей [7] также подсчитал время горения угольных частиц при сильно упрощающих предположениях, полагая, что диффузия является определяющим процессом. Его вычисления во всех случаях давали результаты, превышающие измеренные времена горения угольных частиц. Харлей указывает, что в отличие от углерода или графита при горении угля, содержащего летучие вещества, испарение этих веществ может расщепить угольную частицу на более мелкие частицы, имеющие большую скорость горения, или создать сферу с дырчатой структурой, известную под названием «ценосферы». Рассматривая такие сферы, Харлей подсчитал, что время их горения составляет $\frac{1}{50}$ времени горения первоначальной угольной частицы, и, таким образом, привел свои результаты в согласие с экспериментом. Орнинг [47] подтвердил существование ценосфер при горении угля. Мы не будем останавливаться на образовании этих сфер, так как большинство твердых топлив не содержит летучих веществ и потому при горении их ценосферы не образуются.

Хоттель с сотрудниками провел обширное исследование горения углеродных сфер в движущемся воздухе, причем они учитывали как скорость горения, так и скорость диффузии [48—50]. Они считали, что скорость горения сферы обратно пропорциональна сумме двух сопротивлений: 1) химическому сопротивлению на поверхности углерода и 2) сопротивлению взаимной диффузии кислорода и продуктов сгорания в газе, движущемся в ламинарном слое возле поверхности сферы. Рассмотрим сферу, горящую в обтекающей ее газовой среде. Если горение происходит медленно по сравнению со скоростью потока, то состав газов над ламинарным слоем может считаться таким же, как во внешнем потоке. Скорость диффузии кислорода через слой к сфере равна [48]

$$N_{\text{O}} = \frac{p}{p_i} \frac{(p_{\text{O}})_g - (p_{\text{O}})_s}{RT} D \left(\frac{1}{x} + \frac{2}{d} \right), \quad (6.3)$$

где x есть толщина слоя, d — диаметр частицы, p — полное давление, p_i — парциальное давление инертного газа, $(p_{\text{O}})_g$ — парциальное давление кислорода в окружающем газе, $(p_{\text{O}})_s$ — парциальное давление кислорода на поверхности сферы, T — средняя температура в слое и D — коэффициент диффузии. Скорость потребления кислорода на поверхности сферы, если реакция имеет первый порядок, определяется выражением

$$N_{\text{O}} = \beta (p_{\text{O}})_s = \frac{c}{\sqrt{T_s}} e^{-E/RT_s} (p_{\text{O}})_s, \quad (6.4)$$

где T_s есть температура поверхности; $(p_{\text{O}})_s$ может быть исключено из равенств (6.3) и (6.4), что дает:

$$N_{\text{O}} = \frac{(p_{\text{O}})_s}{\frac{p_i RT}{pD \left(\frac{1}{x} + \frac{2}{d} \right)} + \frac{\sqrt{T_s}}{ce^{-E/RT_s}}}. \quad (6.5)$$

Затем можно выполнить преобразования, в результате которых величины в уравнении (6.5) выразятся через измеряемые переменные в начале реакции [50]. Если первичным продуктом является двуокись углерода, то молярная скорость горения углерода K_m равна скорости потребления кислорода. Если же образуется лишь окись углерода, которая затем не участвует во вторичных реакциях, идущих в газовой фазе, то $K_m = 2N_{\text{O}}$. Количество сгорающего углерода будет равно

$$K = 12K_m = 12N_{\text{O}}\xi, \quad (6.6)$$

где ξ есть коэффициент в уравнении $K_m = \xi N_{\text{O}}$, определяемый относительными количествами окиси и двуокиси углерода, образующимися на поверхности частицы; значения ξ лежат в пределах $1 \leq \xi \leq 2$. Вероятные значения ξ (выраженные в виде отношения CO к CO_2), были даны в § 4. Из формул (6.4) и (6.6) будем иметь скорость горения углерода в $g/cm \text{ сек}$:

$$K = \frac{12\xi (p_{\text{O}})_g}{\frac{p_i RT}{pD \left(\frac{1}{x} + \frac{2}{d} \right)} + \frac{\sqrt{T_s}}{ce^{-E/RT_s}}}. \quad (6.7)$$

Знаменатель в правой части формулы (6.7) содержит два слагаемых: первое из них — диффузионное сопротивление, а второе — химическое сопротивление. На рис. 121 показано очень хорошее согласование теоретических и экспериментальных результатов для случая горения углеродных сфер [50].

Хоттель, заменив x функцией, полученной из анализа размерностей, нашел следующие крайние случаи.

1. Если E/T_s велико, то химическое сопротивление является определяющим и

$$K \sim [\xi(p_0)_g / \sqrt{T_s}] e^{-E/RT_s}. \quad (6.8)$$

2. Если E/T_s мало, то диффузия является определяющим процессом и возможны два случая:

а) для сфер малых диаметров

$$K \sim \frac{\xi(p_0)_g p T^{n-1}}{p_1 d}, \quad (6.9)$$

б) для сфер больших диаметров

$$K \sim \frac{\xi(p_0)_g p T^{n-1-a/2} (du_0)^a}{p_1 d}, \quad (6.10)$$

где a и n — постоянные. Эти соотношения показывают, что процесс диффузии является определяющим при высоких температурах, когда скорость

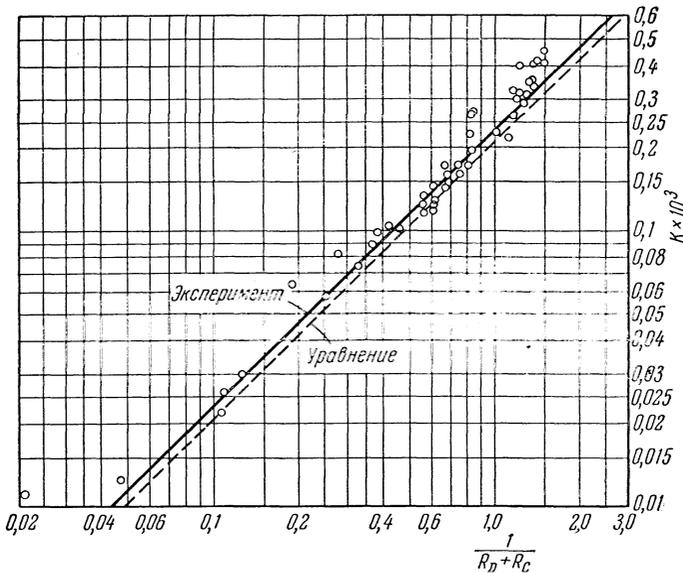


Рис. 121. Сравнение результатов, полученных T_u , с уравнением (6.7); R_p — диффузионное сопротивление, R_c — химическое сопротивление (по [50]).

реакции велика; точное значение температуры зависит от реакционной способности, характеризующейся величиной E . В тех условиях, когда диффузия является определяющим фактором, скорость горения при очень малых значениях диаметра частицы обратно пропорциональна этому диаметру. Во всех случаях зависимость скорости реакции от температуры слаба, когда существенное значение имеет диффузия, и сильна, когда существенное значение имеет химическая кинетика. Экспериментальные данные Хоттеля подтверждают эти выводы, как показано на рис. 122 [48]. При низких температурах скорость быстро возрастает или убывает с температурой. Влияние скорости воздуха мало при низких температурах, когда определяющим процессом является химическая реакция, и становится значительным при высоких температурах, когда существенную роль играет диффузия.

Хотя все эти уравнения получены для единичной частицы, Хоттель [50] показал, каким образом они могут быть преобразованы для случая горения угля в порошок, когда температура пламени велика, а размер частиц мал. Он получил:

$$K \sim \frac{(p_0)_g T_s^{0,5}}{d} \quad (6.11)$$

для одной частицы, сгорающей в воздухе с образованием двуокиси углерода на поверхности. Время горения частицы равно

$$t \sim \frac{c_p d_0^2}{T_s^{0,5}} \quad (6.12)$$

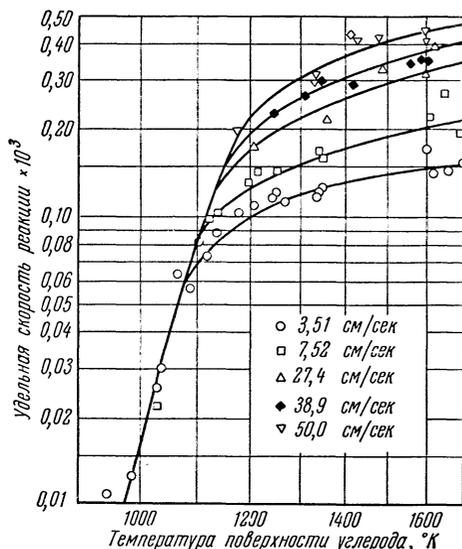
в случае бесконечно большого избытка воздуха. Видно, что зависимость от размера частиц та же, что и у Нуссельта (см. уравнение (6.1)), но температура поверхности имеет показатель степени 0,5, а не 1. Хоттель предлагает заменить температуру реакции средней температурой. Более сложное соотношение для случая конечного избытка воздуха также согласуется с уравнением Нуссельта.

Мейерс [20], собравший многочисленные результаты теоретических работ по горению твердого углерода, предложил эмпирическое уравнение

$$K \sim \frac{(p_0)_g}{0,21} \left(\frac{T}{1273} \right)^n u^{0,47}, \quad (6.13)$$

где величина n лежит между $\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{2}$. Это соотношение представляет интерес потому, что оно описывает влияние скорости воздуха на скорость горения, при высоких скоростях воздуха хорошо согласующееся с недавним результатом Дэймона [3]. Дэймон изучал кинетику горения углеродных цилиндров, помещенных в воздушный поток, скорость которого изменялась от 8,5 до 165 м/сек и температура — от 900 до 1200° С. Эти результаты показали, что скорость реакции пропорциональна скорости потока в степени 0,47 и почти не зависит от температуры воздуха. Как влияние скорости, так и влияние температуры хорошо согласуются с эмпирическим уравнением Мейерса (уравнение (6.13)).

Рис. 122. Влияние температуры и скорости на горение углеродных частиц сферической формы в сухом воздухе (по [48]).



Недавно Сполдинг [22] вычислил время горения взвешенных в воздухе угольных порошков, основываясь на уравнениях, выведенных для горения капель жидкого топлива, и принимая во внимание, что на поверхности частиц происходит реакция углерода с двуокисью углерода, а также диссоциация двуокиси углерода. Он сравнил время горения углеродной частицы с временем горения капель и получил результат, показанный на рис. 123. Сполдинг считает, что диссоциация двуокиси углерода играет существенную роль, уменьшая общее время диффузии, так как окись углерода диффундирует навстречу кислороду. Учет диссоциации удваивает скорость горения, но скорость горения керосина все же в 13 раз больше, чем скорость горения

угля. Сполдинг показал, что уголь, содержащий летучие вещества, будет иметь промежуточную скорость горения, так как эти вещества, диффундирующие наружу, будут ускорять реакцию. Сполдинг указывает также, что время горения частиц топлива пропорционально квадрату начального диаметра частицы, что согласуется с уравнениями Нуссельта и Хоттеля, которые рассматривались ранее.

Кассель, Дас Гупта и Гурусвейми [18, стр. 185—190] изучали скорость распространения пламени (скорость пламени) в пылевых облаках. Они видоизменили уравнение Маллара и Ле-Шателье, описывающее распространение пламени в газе, добавив член, соответствующий излучению. При этом они предположили, что диффузия кислорода является определяющим фактором, и получили время горения частицы алюминия диаметром 25 мк, равное 0,01 сек, а ширину зоны горения— 2,5 см, т. е. величину, в 100—1000 раз большую, чем в случае пламени в предварительно перемешанных углеводородо-воздушных смесях. Полученные ими экспериментальные данные представлены в таблице 24 [18, стр. 185—190].

Приведенная таблица указывает на слабую зависимость скорости распространения пламени от размера частиц и их концентрации. Скорости распространения пламени в рассматриваемом случае немного ниже, чем для углеводородо-воздушных пламен.

Таблица 24 (по [18])

Распыленный алюминий				
Размер частиц, мк	Концентрация, мг/л	Газ	Число Рейнольдса	S_u , см/сек
6—40	120	воздух	1420	19,2
	160		1280	22,0
	190		1430	23,8
0—40	210	воздух	1280	25,0

Хотя уравнения для скоростей горения отдельных частиц твердого топлива дают результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, эти уравнения нельзя строго применить для описания более сложного процесса, который происходит в камере сгорания реактивного двигателя. Тем не менее были выполнены работы, показывающие, каких результатов можно ожидать в подобных системах.

Хазард и Бакли [4] изучали влияние давления на горение распыленного угля в камерах сгорания различного типа, применяемых для газовых турбин. Они измерили долю сгорающего вещества как функцию времени

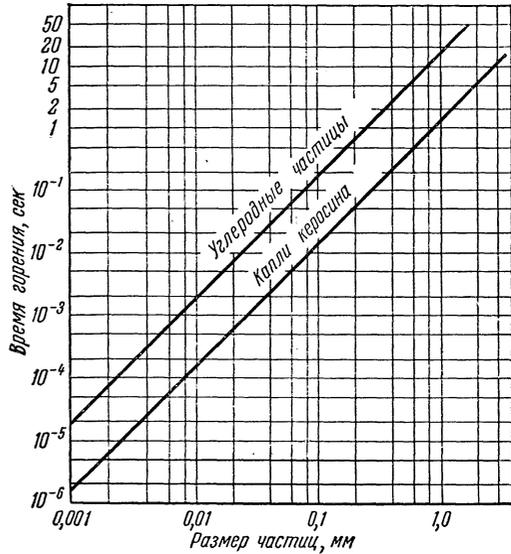


Рис. 123. Время горения частиц топлива в средних условиях двигателя; верхний предел (по [22]).

пребывания в камере сгорания. Время пребывания было вычислено по измерениям расхода воздуха в предположении, что температура продуктов сгорания равна 1370°C . Предполагалось, что угольные частицы проходят по камере сгорания со скоростью газа. Типичные результаты представлены

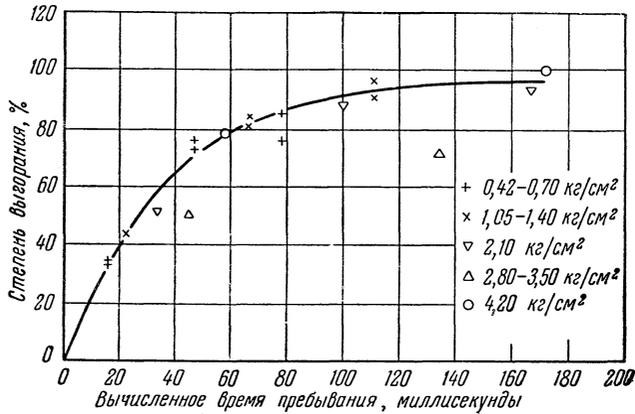


Рис. 124. Зависимость степени выгорания угольной пыли от времени пребывания и давления в бомбе [4].

на рис. 124 [4]. В этих испытаниях отмечено слабое влияние давления на долю сгорающего топлива. Относительно слабое влияние давления в камерах сгорания газовых турбин не согласуется с заметным влиянием давления

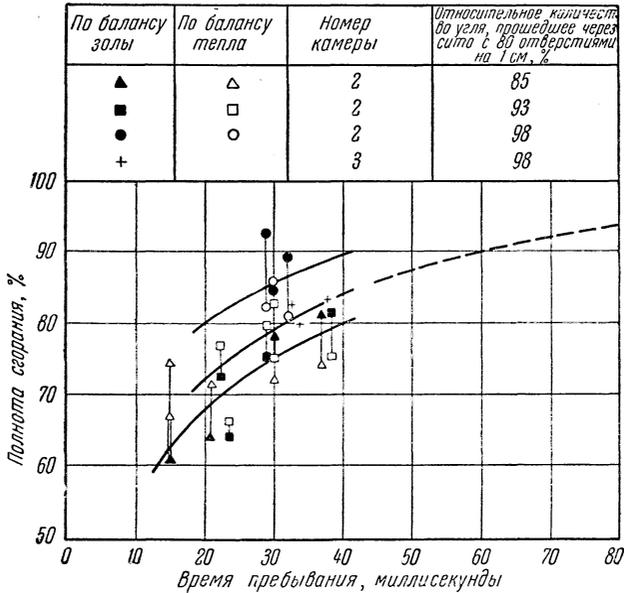


Рис. 125. Зависимость полноты сгорания от времени пребывания в камере TG 180 (№ 2) и в перфорированной трубе (№ 3) [4].

в лабораторных камерах сгорания, обнаруженным Омори и Орнингтом [42]. Хазард и Бакли изучали влияние предварительного подогрева до 315°C на скорость горения; оно оказалось слабым, хотя подогрев улучшал воспламенение и устойчивость пламени.

Увеличение времени пребывания частиц играет большую роль для увеличения доли сгорающего топлива в камерах сгорания вихревого типа, в которых воздух циркулирует так, что большие частицы остаются в камере длительное время и лишь очень малые частицы определенного размера быстро покидают ее, благодаря чему уменьшается потеря эффективности, вызванная несгоревшим топливом. Теплонапряженность (скорость выделения тепла) такой камеры составляет $7,4 \text{ кал/см}^3 \text{ сек}$ [4].

Хазард и Бакли исследовали горение распыленного угля в трубчатой камере турбореактивного двигателя, снабженной вместо искрового водородным воспламенителем. Расход угля изменялся от 8,8 до 20,2 г/сек, а соответствующая теплонапряженность — от 3,1 до 6,2 $\text{кал/см}^3 \text{ сек}$. Эти результаты представлены на рис. 125 [4]; они показывают, что мелкость угля и время пребывания являются важными характеристиками, от которых зависит полнота сгорания топлива.

§ 7. Истечение газов. В газовых турбинах и реактивных двигателях количество движения истекающих газов определяет развиваемую тягу. Если горение углеродных топлив, особенно с малым содержанием золы, создает истечение газов, подобное тому, которое происходит при горении обычных топлив, то горение твердых металлических топлив представляет собой новую проблему в этом отношении. Применение топлив, содержащих металлические элементы, приводит к появлению в потоке газов при некоторых условиях работы большого количества твердых или жидких продуктов. В дополнение к проблемам распыления, кратко изложенным Леонардом [10], Бауман [51] указывает, что если в вытекающей струе содержатся агломерированные частицы, то ее количество движения меньше, чем количество движения полностью газообразной струи, имеющей ту же самую массу и температуру. Рассмотрим струю, содержащую два типа молекул, каждый из которых не может агломерировать. Предположим, что 1 моль топлива создает частицы Am_1 и Bm_2 , где A и B — числа молей частиц с массами m_1 и m_2 . Эти частицы имеют средние скорости u_1 и u_2 и среднюю кинетическую энергию

$$\frac{m_1 u_1^2}{2} = \frac{m_2 u_2^2}{2} = \text{const.} \quad (7.1)$$

Общая кинетическая энергия равна

$$E_{\text{общ}} = \frac{Am_1 u_1^2}{2} + \frac{Bm_2 u_2^2}{2}, \quad (7.2)$$

а общее количество движения —

$$I_0 = Am_1 u_1 + Bm_2 u_2. \quad (7.3)$$

Рассмотрим теперь случай, когда молекулы m_1 не могут агломерировать, а m_2 — агломерируют, создавая твердые частицы. Тогда $m_{12} = m_2 Z$, где Z — фактор агломерации. Так как общая кинетическая энергия не изменяется, а число частиц уменьшается, то средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу, будет больше и скорость изменится. Пусть новые скорости, соответствующие массам m_1 и m_{12} , равны u_{11} и u_{12} . Средняя кинетическая энергия одной частицы теперь равна

$$\frac{m_1 u_{11}^2}{2} = \frac{m_{12} u_{12}^2}{2} = \text{const.}, \quad (7.4)$$

а общая кинетическая энергия —

$$E_{\text{общ}} = \frac{Am_1 u_{11}^2}{2} + \frac{Bm_{12} u_{12}^2}{2} \quad (7.5)$$

и количество движения —

$$I_{ag} = Am_1 u_1 + \frac{Bm_1 \cdot u_{12}}{Z}. \quad (7.6)$$

Отношение количеств движения в этих двух случаях равно

$$\frac{I_{ag}}{I_0} = \frac{u_{11} (Am_1 \sqrt{Z+B} + B \sqrt{m_1 m_2})}{u_1 (Am_1 + B \sqrt{m_1 m_2}) \sqrt{Z}}. \quad (7.7)$$

Из равенств (7.2) и (7.5) имеем:

$$\frac{u_{11}}{u_1} = \sqrt{\frac{Z(A+B)}{B+AZ}}, \quad (7.8)$$

а из равенств (7.7) и (7.8) —

$$\frac{I_{ag}}{I_0} = \sqrt{\frac{A+B}{B+AZ}} \frac{Am_1 \sqrt{Z+B} + B \sqrt{m_1 m_2}}{Am_1 + B \sqrt{m_1 m_2}}. \quad (7.9)$$

При Z , стремящемся к бесконечности, получим:

$$\left(\frac{I_{ag}}{I_0} \right)_{Z \rightarrow \infty} = \frac{m_1 \sqrt{A(A+B)}}{Am_1 + B \sqrt{m_1 m_2}} = \left[\frac{A^2 + AB}{A^2 + 2AB \sqrt{m_2/m_1} + B^2 (m_2/m_1)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7.10)$$

Если m_2 того же порядка, что и m_1 , или больше, как это обычно имеет место, то отношение (7.10) будет меньше единицы, что указывает на потерю количества движения в результате агломерации [51].

§ 8. Заключительные замечания. В течение многих лет твердые топлива успешно применялись в стационарных установках, а в последние годы были применены в газовых турбинах. Преимущества твердых топлив, заключающиеся в их высокой плотности, большой теплотворности и высокой температуре пламени, а во многих случаях в доступности, низкой стоимости и легкости хранения, заставляют предполагать, что твердые топлива будут применяться для авиационных двигателей. В предшествующих параграфах изложены необходимые сведения по вопросам горения твердых топлив, которые могут служить основой для изучения горения в авиационных камерах сгорания. Расширение знаний о горении твердых топлив в реактивных двигателях потребует решения практических инженерных проблем, заключающихся в создании топливных систем, систем удаления шлака и в получении высокотемпературных материалов. Хотя значительное количество современных сведений относится к углеродным или содержащим углерод материалам, было показано, что твердые металлы также могут служить в качестве топлива. Однако их применение связано с решением более трудных проблем, чем при сжигании угля. Поэтому следует критически оценить целесообразность решения этих задач, так как лишь простота разработанной конструкции позволит широко использовать твердые топлива в ракетной технике.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Symposium on production of synthesis gas, Ind. Eng. Chem. 40, 558—641 (1948).
2. Fisher P. L., US Bur. Mines Inform. Circ. 7469, 1948.
3. Symposium on theoretical aspects of combustion and gasification, Ind. Eng. Chem. 44, 1028—1082, 1547—1575 (1952).
4. Hazard H. B., Buckley F. D., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 70, 729—737 (1948).
5. Perry H., Corey R. C., Elliot M. A., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 72, 599—610 (1950).
6. Foley R. B., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. 69, 101—103 (1947).

7. Hurley T. F., *J. Inst. Fuel London* 4, 243—254 (1930—1931).
8. Audibert E., Raineau A., *Chem. Abstracts* 43, 3591 (1949).
9. Bowman N. J., *J. Space Flight* 1 (7), 1—8 (1949).
10. Leonard A. S., *J. Am. Rocket Soc.* 68, 12—16; 70, 20—31; 72, 10—23 (1947).
11. Grosse A. V., Conway J. B., *The combustion of metals*, First Tech. Rept., High Temperature Project Contract N9—Office of Nav. Research 87301, Temple Univ., Oct. 1951.
12. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I., *Selected values of chemical thermodynamic properties*, Natl. Bur. Standards Circ. 500, 1952.
13. *Handbook of Chemistry and Physics*, 33rd ed. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1951—1952.
14. Wolfhard H. G., Parker W. G., *Proc. Phys. Soc. London* B62, 523—529 (1949).
15. Branstetter J. R., Lord A. M., Gerstein M., *NACA Research Mem.* E51B02, Mar. 1951.
16. Cueilleron J., Scartazzini H., *Compt. rend.* 228, 489—490 (1949).
17. Scartazzini H., *Compt. rend.* 230, 97—98 (1950).
18. *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, Williams and Wilkins, 1949.
19. *International symposium on combustion of carbon*, *J. chim. phys.* 47, 313—378, 523—585 (1950).
20. Mayers M. A., *Chem. Revs.* 14, 31—52 (1934).
21. Strickland-Constable R. F., *Chemistry and Industry* 67, 771—774 (1948).
22. Spalding D. B., *Fuel* 30, 121—130 (1951).
23. *Pittsburgh International Conference on Surface Reaction*, Corrosion Publishing Co., Pittsburgh, 1948.
24. Gulbransen E. A., *Ind. Eng. Chem.* 41, 1385—1391 (1949); *Rev. Met.* 45, 181—204, 287—300 (1948).
25. Gulbransen E. A., *Trans. Electrochem. Soc.* 83, 301—313 (1943).
26. Cabrera N., Mott N. F., *Repts. Progr. in Phys.* 12, 163—184 (1948—1949).
27. Gulbransen E. A., Ruka R., *J. Metals* 188, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, 1500—1508 (1950).
28. Gulbransen E. A., Wysong W. S., *J. Phys. Chem.* 51, 1087—1103 (1947).
29. Gulbransen E. A., Andrew K. F., *J. Electrochem. Soc.* 97, 383—395 (1950).
30. Gulbransen E. A., Andrew K. F., *J. Metals* 188, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, 586—599 (1950).
31. Gulbransen E. A., Andrew K. F., *J. Metals* 1, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, 1949.
32. Terem H. N., *Rev. fac. sci. univ. Istanbul* A12, 299—307 (1947).
33. Terem H. N., *Rev. fac. sci. univ. Istanbul* A13, 147—159 (1948).
34. Terem H. N., *Rev. fac. sci. univ. Istanbul* A8, 9—22 (1943).
35. Dunn J. S., *Proc. Roy. Soc. London* A111, 203—209 (1926).
36. Boyle A. R., Llewellyn F. J., *J. Chem. Soc. Ind. London* 69, (1950).
37. Hartmann I., Nagy J., *US Bur. Mines Rept. Invest.* 3751, 1944.
38. Hartmann I., Nagy J., Jacobson M., *US Mines Rept. Invest.* 4835, 1951.
39. Hartmann I., Nagy J., Brown H. R., *US Bur. Mines Rept. Invest.* 3722, 1943.
40. Trostel L. J., Frevert H. W., *Chem. Met. Eng.* 30, 141—146 (1924).
41. Nusselt W., *Verfahrenstechnik Beih. A. Ver. deut. Ing.* 68, 124—128 (1924).
42. Omori T. T., Orning A. A., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.* 72, 591—597 (1950).
43. Mayers M. A., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.* 79, 279—288 (1937).
44. Burke S. P., Schuman T. E. W., *Ind. Eng. Chem.* 23, 406—413 (1931).
45. Lewis W. K., *Ind. Eng. Chem.* 15, 502—503 (1923).
46. Wentzel W., *Fuel* 11, 177—196, 222—228 (1942).
47. Orning A. A., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.* 64, 497—508 (1932).
48. Tu C. M., Davis H., Hottel H. C., *Ind. Eng. Chem.* 26, 749—757 (1934).
49. Davis H., Hottel H. C., *Ind. Eng. Chem.* 26, 889—892 (1934).
50. Parker A. S., Hottel H. C., *Ind. Eng. Chem.* 28, 1334—1341 (1936).
51. Bowman N. J., *J. Space Flight* 3 (6), 1—15 (1951).
52. Dalla Valle J. M., *Micromeritics*. Pitman, 1943.
53. Chandler E. F., *Aero Digest* 61 (3), 19 (1950).

ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ ТОПЛИВ В ЖРД

Дэвид Альтман, С. С. Пеннер

РАЗДЕЛ I

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО И ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ТОПЛИВ

§ 1. Введение. Устойчивое горение жидких топлив в воздушно-реактивных двигателях, ракетных двигателях и т. п. возникает (при измеримых конечных скоростях) при установившихся или квазистационарных условиях. Прежде чем установится процесс устойчивого горения, всякое топливо должно пройти через одну или несколько быстротекущих стадий, обычно называемых процессом воспламенения. Промежуток времени, прошедший до начала горения, называется задержкой воспламенения, точное определение его зависит от условий замера. На первоначальных стадиях установившегося горения глубоко влияют явления переноса тепла и массы реагирующих веществ, между тем как оба эти фактора менее важны во время переходных реакций.

В настоящее время все согласны с тем, что то, что экспериментатор называет установившимся горением, может быть правильно описано только при одновременном рассмотрении гидродинамических и химических явлений, с учетом относительного влияния двух процессов, широко изменяющихся от диффузионного до турбулентного пламени. Подобное положение существует и для процесса воспламенения. Взаимодействие процессов, характеризующихся определенными скоростями, — например, скоростями испарения, скоростью диффузии газовой и жидкой фаз и скоростью смешения, с одной стороны, скоростями химических реакций в газовой и жидкой фазах с катализом на поверхности или без него, с другой стороны, — вообще настолько сложно, что понятие отдельной ступени, определяющей скорость, вообще неприменно, хотя оно и может быть полезным в некоторых случаях. Различные возможные пути горения до стадии установившегося горения можно наглядно представить с помощью схемы на рис. 126 (схема составлена для двухкомпонентных топлив). Изменения, которые нужно внести в схему в случае однокомпонентных топлив, очевидны. Схема, данная на рис. 126, не содержит всех возможных физических или химических процессов, влияющих на величину задержки воспламенения. Так, например, теплопередача к стенке и от стенки двигателя не рассматривается; точно так же не рассмотрен подробно вопрос о важной роли размеров камеры в определении парциальных давлений и, следовательно, химической реакции и скоростей диффузии, или вопрос о важности теплот реакций в определении скорости переноса тепла, диффузии, химических реакций и скоростей установления стационарного режима. Само собой разумеется, что схема реакций, данная на рис. 126, остается действительной как для установившегося горения, так и для процессов воспламенения, с той только существенной разницей, что для установившегося горения различные скорости реакций меняются

по времени не сильно. Рассмотрение рис. 126 ясно показывает важность как физических, так и химических процессов при определении задержки воспламенения. Отсюда следует, что задержка воспламенения зависит не только от используемого топлива, но также и от процесса его впрыскивания и конфигурации камеры сгорания.

Здесь может показаться, что измерение задержки воспламенения не имеет смысла, поскольку ее можно определить не только посредством измерения, но и по физическим и химическим свойствам топлива. Хотя истинность этого замечания едва ли можно оспаривать, тем не менее известно, что инженеры, работающие в области жидкостных ракетных двигателей,

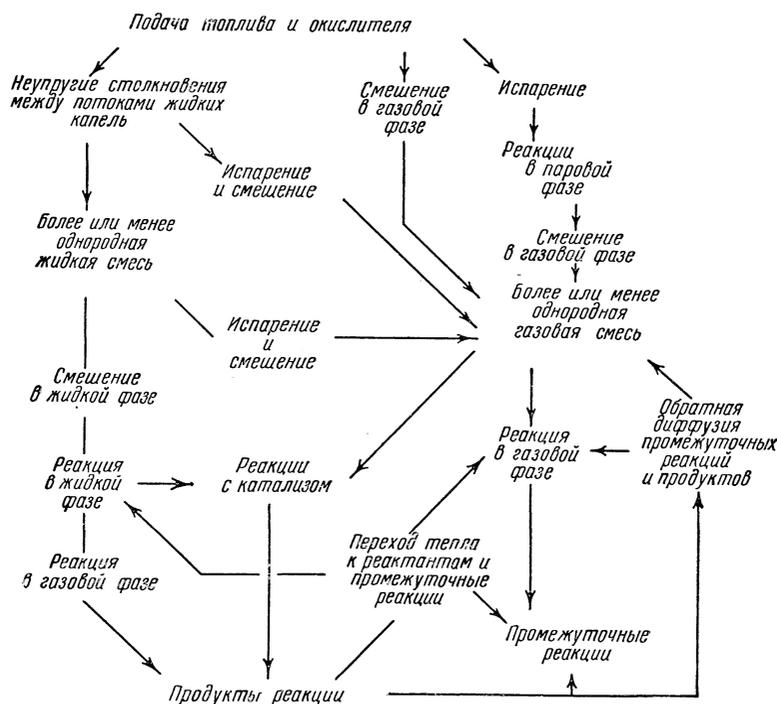


Рис. 126. Схема предпламенных процессов.

нашли удобным и полезным классифицировать топлива на: 1) самопроизвольно воспламеняющиеся, или самовоспламеняющиеся¹⁾, и 2) несамостоятельно воспламеняющиеся, или несамовоспламеняющиеся. Простой факт, что классификация такого рода возможна, указывает на то, что способы подачи топлива и конфигурации камер сгорания во многих случаях достаточно похожи, чтобы позволить использовать классификацию топлив для практических целей, или, иначе, что во многих случаях можно управлять скоростями таких относительно несложных процессов, как смешение и реакции в жидкой фазе.

С точки зрения получения удовлетворительной характеристики двигателя применение самовоспламеняющихся топлив²⁾ весьма желательно. В этом случае температура и давление в камере сгорания возрастают быстро и непрерывно до их равновесных значений. Для несамовоспламеняющихся

¹⁾ Вместо термина «самовоспламеняющийся» часто пользуются термином «гиперголический», взятым из немецкой литературы.

²⁾ Применение термина «самовоспламеняющееся топливо» вместо «самопроизвольно воспламеняющееся топливо» объясняется желанием сократить выражение.

топлив реакции, происходящие до начала установившегося горения, могут не иметь места вовсе или могут происходить столь медленно, что потоки топливной смеси через камеру проходят без выделения тепла в количестве, достаточном для того, чтобы инициировать и поддерживать устойчивое горение. В практическом отношении задержка воспламенения, относящаяся к явлениям этого типа, бесконечно велика. Более часто неудовлетворительная характеристика двигателя является результатом чрезмерно большой задержки воспламенения, получающейся при накоплении ненормально больших концентраций горючих газов и жидкостей в камере сгорания, прежде чем скорость выделения тепла в результате протекания процесса воспламенения возрастет до величины, необходимой для поддержания установившегося горения. В результате накопления ненормально больших количеств топлива до начала установившегося горения давление может достичь катастрофически больших значений. Подобные явления обычно относятся к так называемому «жесткому запуску». Как средство против этого явления ранее предлагались добавление к топливу подходящих катализаторов, введение усовершенствований, улучшающих систему впрыскивания, для получения более мелких капелек жидкости и лучшего смешения жидкой и газовой фаз, и т. п.

Применение двухкомпонентных топлив с очень малой задержкой воспламенения особенно важно в случаях необходимости быстрого запуска двигателя. Хорошее воспламенение важно также для двухкомпонентных топлив, применяемых в двигателях, которые должны запускаться повторно.

Верхний предел неустановившегося давления в камере при воспламенении, зависящий от равновесного давления в камере, задержки воспламенения и желательных характеристик двигателя, может быть получен следующим образом. Первоначальный массовый расход \dot{m} топлива через камеру сгорания дается соотношением

$$\dot{m} = A \sqrt{2p'_i \rho}, \quad (1.1)$$

где A есть площадь поперечного сечения форсунок, p'_i — давление перед форсунками и ρ — плотность впрыскиваемой жидкости¹⁾. На самом деле уравнение (1.1) немного переоценивает влияние величины \dot{m} , так как оно соответствует равновесной скорости впрыскивания, благодаря чему не принимается во внимание приближение к установившемуся состоянию течения. Если предположить, что все топливо остается в камере до тех пор, пока в момент t_{ign} не начнется воспламенение, то

$$\dot{m} t_{\text{ign}} = A t_{\text{ign}} \sqrt{2p'_i \rho}. \quad (1.2)$$

Очевидно, что все предположения, сделанные до сих пор, соответствуют максимальной величине произведения $\dot{m} t_{\text{ign}}$.

При установившемся горении потребный равновесный расход топлива \dot{m}_0 есть

$$\dot{m}_0 = A \sqrt{2(p_t - p_c) \rho} = \frac{p_c f_t}{c^*}, \quad (1.3)$$

где p_t и p_c суть соответственно абсолютные значения давлений перед форсунками и в камере сгорания, f_t есть площадь поперечного сечения сопла

¹⁾ Оценка отношения неустановившегося давления перед воспламенением к равновесному давлению в камере будет дана для однокомпонентных топлив. Распространение ее на двухкомпонентные топлива может быть сделано без особого труда. Для двухкомпонентных топливных систем \dot{m} есть сумма расходов окислителя и горючего.

форсунки и c^* — характеристическая скорость. С другой стороны, максимальное неустановившееся давление p_{tr} должно быть меньше или равно давлению, соответствующему мгновенному сгоранию всего топлива в камере в момент времени t_{ign}^1). Таким образом,

$$p_t \leq \frac{\dot{m} t_{ign} R T_c}{\bar{M} V_c} = A t_{ign} \sqrt{2 p_t' Q} \frac{R T_c}{\bar{M} V_c}, \quad (1.4)$$

где T_c есть равновесная температура в камере, \bar{M} — средний молекулярный вес продуктов сгорания и V_c — объем камеры. Из уравнений (1.3) и (1.4) получаем:

$$\frac{p_t}{p_c} \leq \frac{t_{ign}}{c^*} \frac{R T_c}{\bar{M} L^*} \sqrt{\frac{p_t'}{p_t - p_c}}. \quad (1.5)$$

Здесь значение L^* определяется обычным образом, как отношение объема камеры к площади поперечного сечения горловины сопла. Уравнение (1.5) может быть преобразовано к эквивалентной форме

$$\frac{p_t}{p_c} \leq \frac{c^* \Gamma(\gamma)}{L^*} \frac{t_{ign}}{\sqrt{(p_t - p_c)/p_t'}}, \quad (1.5a)$$

где $\Gamma(\gamma)$ определяется по формуле

$$\Gamma(\gamma) = (\gamma)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}$$

и γ есть показатель адиабаты.

Проблему задержки воспламенения не следует смешивать с проблемой неполного сгорания. Так, хорошо известно, что в некоторых случаях установившегося горения в камерах ракетных двигателей экспериментально полученная характеристика заметно ниже, чем предварительно рассчитанная теоретически, в предположении, что в камере сгорания достигнуто термодинамическое равновесие. Хотя химические реакции, происходящие в течение быстротекающего периода задержки воспламенения, могут быть некоторым образом связаны с характеристикой ракеты, неполное сгорание не рассматривается как проблема задержки воспламенения. Тем не менее различные исследователи наблюдали, что при малых задержках воспламенения имеет место хорошая эффективность горения.

В заключение следует обратить внимание на тот факт, что не трудно в принципе представить себе эксперимент, в котором замеряется «истинная химическая задержка воспламенения», не усложненная процессами смешения. Таким образом, может оказаться возможным создать существенно однородные смеси не реагирующих при очень низких температурах топлив и затем измерить скорости реакции в зависимости от температуры для заранее подготовленной смеси. Исследование смесей этого типа, несомненно, представляет интерес для изучения кинетики реакций, но оно, вероятно, не будет иметь непосредственного значения для инженеров, работающих в области ракетных двигателей и интересующихся измерениями задержки воспламенения. Наконец, эти данные не будут иметь практического значения до тех пор, пока сложные взаимодействия между физическими и химическими явлениями в течение периода воспламенения не будут достаточно поняты.

¹⁾ Мгновенное сгорание будет, очевидно, приблизительно соответствовать тому сгоранию, при котором возрастание давления к моменту времени t_{ign} происходит в течение промежутка времени Δt , малого по сравнению с временем нахождения в камере в течение установившегося горения.

§ 2. Экспериментальные методы измерения задержки воспламенения для двухкомпонентных топлив. Экспериментальные методы, разработанные для различения самовоспламеняющихся и несамовоспламеняющихся топлив и для измерения задержки воспламенения при использовании самовоспламеняющихся топлив, разделяются на три главные группы: лабораторные опыты с неограниченными системами, лабораторные опыты в полузакрытых камерах и опыты на двигателях.

В лабораторных опытах с неограниченными системами задержка воспламенения обычно определяется путем измерений, в которых придается особое значение времени смещения жидких фаз и времени реакции при определении полной задержки воспламенения. Только в том случае, если эти

процессы, происходящие с топливом, находящимся в жидкой фазе, протекают в камере сгорания двигателя достаточно медленно, можно ожидать, что лабораторные оценки будут достаточно хорошо согласовываться с экспериментальными характеристиками двигателя. Такое согласование наблюдалось в действительности для ряда двухкомпонентных топлив.

Лабораторные опыты с полузакрытыми камерами сгорания производятся с системами подачи топлива и конфигурациями камеры сгорания, подобными используемым в реальных двигателях. Они отличаются от условий в реальных двигателях только большим выходным отверстием и, сле-

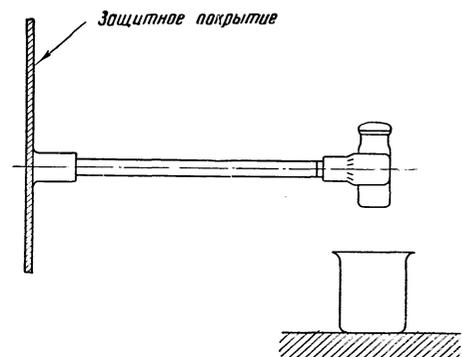


Рис. 127. Расположение приборов в опытах с чашкой. Можно капать окислитель в горючее или наоборот.

довательно, имеют максимальное давление в течение периода задержки воспламенения, меньшее, чем величина, соответствующая равновесным давлениям, обычно имеющим место в камере сгорания реальных двигателей.

Опыты на двигателях для определения задержек воспламенения проходят при условиях, приближающихся к условиям, существующим в реальных ракетных двигателях. Тем не менее влияние масштаба на реакции воспламенения может быть достаточно значительным, чтобы затруднить экстраполяцию измерений, сделанных в малых камерах сгорания, на характеристики камер реальных двигателей.

Лабораторные опыты по измерению задержки воспламенения в неограниченных топливных системах. *Опыты с чашкой.* Среди наиболее простых попыток классификации топлив на самовоспламеняющиеся и несамовоспламеняющиеся и определения задержек воспламенения самопроизвольно реагирующих смесей можно упомянуть простые опыты с чашкой (рис. 127). Эти опыты [1, 2] выполняются посредством вливания одного компонента двухкомпонентного топлива в другой и измерения времени, необходимого для возникновения пламени. Относительные количества двух компонентов топлива точно не контролируются, а также не устанавливается, какой из компонентов следует вливать в другой. Обычно оказывается целесообразным произвести несколько модификаций опыта с чашкой с целью определения задержки воспламенения данного топлива. В некоторых случаях возникающая быстрая реакция может в сильной степени зависеть от характера производства опыта с чашкой. Более часто, однако, после выполнения нескольких измерений получаются одни и те же результаты, что позволяет

более или менее единственным образом характеризовать топливо. В экспериментах Пауэлла и Каплана [1] время запаздывания воспламенения в смесях красной дымящей азотной кислоты и анилина колебалось от 0,08 до 0,12 сек для более чем десяти вариантов относительных соотношений компонентов.

Подобные результаты можно понять качественно, исходя из равновесия между теплом, выделившимся в реакции взаимодействия между двумя компонентами, и теплом, первоначально поглощенным топливом, которое имеется в большом избытке. Обе эти величины одного порядка, поэтому состав смеси не имеет существенного значения, так как физико-химические характеристики определяются главным образом топливом и только в меньшей степени соотношением компонентов смеси.

В экспериментах с чашкой пламя может наблюдаться визуально или может быть снято с помощью скоростной кинокамеры. Несмотря на предельную простоту опытов с чашками, полученные результаты во многих случаях хорошо согласуются с характеристиками ракетного двигателя, работающего в действительных условиях эксплуатации. В случае трудности получения более точных оценок задержки воспламенения опыты с чашками остаются до настоящего времени одним из простейших методов, применяющихся для получения качественных данных о задержках воспламенения топливных смесей, в которых перемешивание в жидкой фазе и реакция существенно влияют на величину задержки воспламенения.

Опыты с падающей каплей. Весьма похожи на опыты с чашкой при получении предварительных оценок задержки воспламенения опыты с каплей, в которых несоответствие концентраций горючего и окислителя в двухкомпонентной системе может быть сильно преувеличено. В этих опытах капля одного компонента падает в чашку, содержащую произвольное количество второго компонента.

В одном типе приборов [3—6] падающая капля прерывает световой пучок, идущий к одному из двух фотоэлементов, с помощью чего получают данные для определения продолжительности задержки воспламенения. Быстрые реакции воспламенения считаются завершившимися, когда химическая реакция делается настолько сильной, что свет, излучаемый реагирующей смесью, начинает действовать на второй фотоэлемент. Немецкий стандартный прибор такого типа имел обозначение LFM Tester J. Он состоял из сосуда, содержавшего горючее, и тарированного сопла для выпуска окислителя. Расстояние от сопла до поверхности горючего поддерживалось постоянным для создания одинаковых условий удара.

Работа прибора для определения задержки воспламенения с двумя фотоэлементами может оказаться неудовлетворительной, так как второй фотоэлемент может дать случайные импульсы вследствие ложного влияния излучения, не имеющего отношения к изучаемым реакциям. По этой причине была предложена [4, 6] модификация прибора с двумя фотоэлементами, в которой за физическую переменную, определяющую длительность задержки воспламенения, принималось время, требующееся для получения определенного полного давления в данной камере сгорания (рис. 128). Таким образом, Кларк и Сэппингтон определяли задержку воспламенения как интервал времени между моментом прохождения капли через положение $A - A'$ и моментом, когда давление в закрытой камере сгорания, применявшейся для исследований, достигнет величины в 50 мм вод. ст. [6]. Этот способ определения задержки воспламенения следует считать неудачным, так как выбранная величина давления так мала, что измеренная задержка воспламенения оказывается очень короткой. Тем не менее влияние различных факторов на задержку воспламенения, таких, как состав и температура топлива, все же можно исследовать.

В другом варианте метода капля для измерения задержки воспламенения капля окислителя из пипетки падает на каплю горючего, находящуюся на алюминиевой пластинке, расположенной на данном расстоянии под пипеткой. Промежуток времени от момента контакта между каплями до воспламенения измерялся с помощью высокоскоростной фотокамеры. За момент воспламенения принимался момент возникновения энергичной химической реакции. Хотя этот метод и давал хорошие результаты для системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{—N}_2\text{H}_4$, CH_3OH , H_2O , однако для системы, состоящей из красной дымящейся азотной кислоты и анилина, удовлетворительного воспламенения не получалось, несмотря на то, что это топливо известно как самовоспламеняющееся в камерах сгорания ЖРД. Для этой последней системы поверхностный катализ и смешение жидкой фазы, по-видимому, влияют на сокращение задержки воспламенения.

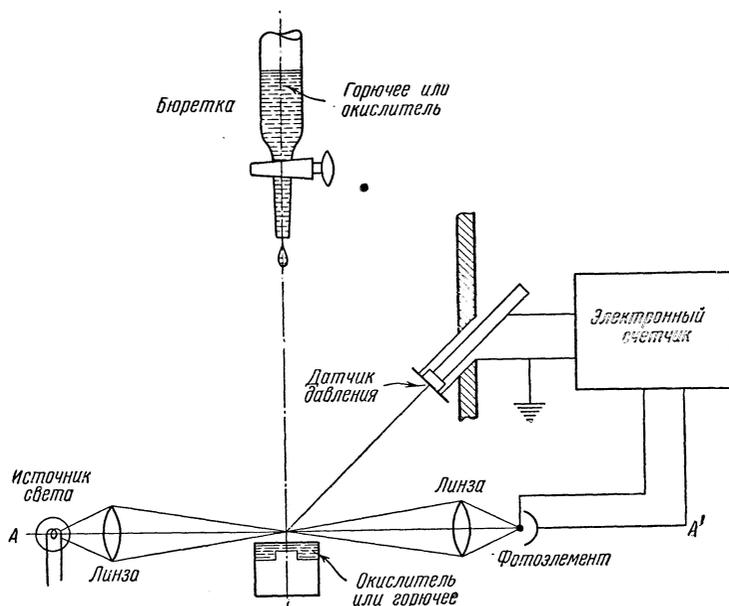


Рис. 128. Схема опыта Кларка и Сэппингтона [6] с падающими каплями.

Очевидно, что физические параметры, определяющие продолжительность измеряемой задержки воспламенения в опытах с каплей, по существу, те же самые, что и в опытах с чашкой. Сравнительно хорошее согласование результатов измерений методами чашки или падающей капли с эмпирическими значениями задержки воспламенения, полученными из опытов в камерах сгорания, естественно спросить, оправдывается ли применение более тонких средств измерения в методе падающей капли по сравнению с измерениями в методе чашки. Естественно, по-видимому, предположить, что физические основания, приводящие к замечательному согласованию между результатами лабораторных опытов и характеристиками двигателя, в большой степени обуславливаются тем фактом, что стадии реакций воспламенения двухкомпонентного топлива, влияющие на их скорость для многих топлив, содержат главным образом смешение и реакции в жидкой фазе. Если бы эти предположения были неправильными, то определенно можно было бы ожидать большего несоответствия между измеренными задержками воспламенения из-за изменений в относительных концентрациях или в предполагаемой поверхности, чем наблюдается в действительности.

Измерения задержек воспламенения с помощью прибора, работающего по принципу двух сталкивающихся струй. Прибор для измерения задержки воспламенения, с помощью которого она определяется как время, требующееся для смешения в жидкой фазе и возникновения достаточно сильной реакции в жидкой фазе, приводящей к возникновению светящегося пламени, был предложен немецкими¹⁾ и английскими [4] исследователями. Эта работа может рассматриваться как продолжение опытов с чашкой и с падающей каплей в качестве их логического завершения.

В двухструйном приборе струи окислителя и горючего выбрасываются из двух отдельных стеклянных капилляров, позволяющих им соударяться

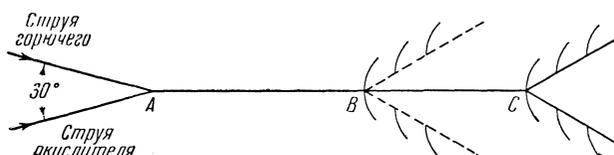


Рис. 129. Двухструйный прибор (схема, см. [4]).
С — точка, где впервые замечается воспламенение;
В — точка, после которой возникает быстрая экзотермическая реакция в течение времени установления процесса; точки В и С могут не совпадать. Слившиеся после точки А струи горючего и окислителя перемещаются свободно под влиянием только гравитационных сил.

в воздухе или азоте при атмосферном давлении (рис. 129). Угол между сталкивающимися струями жидких компонентов выбирается достаточно малым, так что после столкновения получается одна непрерывная струя с относительной малой дальностью. Полученная в результате этого жидкая смесь свободно падает до тех пор, пока смешение жидкостей и химические процессы не приведут к сильной экзотермической реакции и испарению топливной смеси. Задержка воспламенения, измеренная с помощью двухструйного прибора, определится как время, прошедшее от момента столкновения струй окислителя и горючего до возникновения сильной химической реакции. На практике показано, что особое значение имеет возможность отметки момента конца периода задержки воспламенения, что можно сделать, поместив сильный источник света позади струи топливной смеси и замеряя длину столбика жидкости, который будет выглядеть темным силуэтом на освещенном фоне [4].

Применение двухструйного прибора для измерения задержки воспламенения до некоторой степени подобно его применению при изучении установившегося горения. В этом случае за конечную точку отсчета принимается не начало возникновения сильной экзотермической реакции; измерение при установившемся состоянии обладает той особенностью, что в нем положение точки сильной экзотермической реакции зависит, до некоторой степени, от переноса тепла и массы от продуктов сгорания и промежуточных веществ к жидкости. Очевидно, что использование двухструйного прибора, предназначенного для изучения установившегося горения, будет пригодно для изучения задержки воспламенения только в том случае, если точка сильной экзотермической реакции не перемещается против движения струи в заметной степени, что имеет место для случая установившегося горения.

Как уже упомянуто ранее, двухструйный прибор предназначен, по существу, для количественных измерений времени, требуемого для появления сильной химической реакции, зависящей от смешения в жидкой фазе

¹⁾ Немецкая схема была подобна разработанной Трауэном [4].

и химических реакций. Ввиду этого не удивительно, что измеряемая задержка воспламенения возрастает при уменьшении угла между сталкивающимися струями компонентов топлива, вследствие чего уменьшается скорость смешения жидкостей. С другой стороны, если угол между двумя сходящимися жидкостями сделать слишком большим, то появляется значительное взаимное проникновение, которое в свою очередь может привести к неправильному смешению и к возрастанию длины периода задержки воспламенения. Для измерений задержки воспламенения процесса горения было взято топливо, содержащее 80% $\text{H}_2\text{O}_2 + 20\% \text{H}_2\text{O}$ (включающее пиррофосфат натрия как стабилизатор) в качестве окислителя и 30% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 13\% \text{H}_2\text{O} + 57\% \text{CH}_3\text{OH}$ (включающего 0,6 г/л Cu в виде $\text{KCu}(\text{CN})_2$ как катализатор воспламенения) в качестве горючего, причем угол между сталкивающимися жидкими струями был выбран в 30° .

Двухструйный прибор помещался в большую камеру для более удобного количественного изучения влияния низких давлений и температур на задержку воспламенения, определяемую по моменту начала реакции при смешении жидких фаз. Эти измерения полезны при оценке важности скорости процессов, происходящих между жидкими фазами компонентов на больших высотах.

Измерения задержки воспламенения в полужакрытых камерах. Много методов было предложено для измерения задержек воспламенения в полужакрытых камерах. Вообще, следует ожидать, что их результаты будут хорошо согласовываться с характеристиками двигателя, так как различные физические и химические факторы, влияющие на величину задержки воспламенения, подобны.

Полуоткрытая камера Массачусетского технологического института. В приборе для определения задержки воспламенения, разработанном Массачусетским технологическим институтом, применяется кинокамера с большой скоростью движения пленки для регистрации времени реакции между струями окислителя и горючего, сталкивающимися с большими скоростями (приблизительно 45,8 м/сек) в полуоткрытой камере [7]. Камера имеет окно, облегчающее фотографирование реакций воспламенения. Задержка воспламенения определяется как время, прошедшее между моментом столкновения струй жидкости и моментом возникновения пламени. Конец периода задержки воспламенения определяется также посредством регистрации звука, сопровождающего сильную химическую реакцию, с помощью микрофона. Использование высоких скоростей истечения топлива ведет к ускорению перемешивания жидкостей и быстрой реакции, в результате чего укорачивается время задержки воспламенения.

Измерения задержки воспламенения в малых модельных камерах и в камерах сгорания реальных двигателей. Данные измерений задержки воспламенения, опубликованные и неопубликованные, охватывают большое количество топлив для различных ЖРД. Критическая оценка и сводка полученных результатов не входят в план настоящей работы. Вместо этого мы дадим здесь краткий обзор приборов, применяющихся для измерений задержки воспламенения в подобных опытах на двигателях.

Измерения на микромоделях. Измерения задержки воспламенения на микромоделях происходят при условиях, близких к условиям в камере сгорания реальных двигателей; главное различие заключается в том, что отношение поверхности к объему при уменьшении размеров камеры сильно возрастает и уменьшаются размеры сопел форсунок. Так же как в измерениях с чашкой и с двумя струями, результаты, очевидно, окажутся удовлетворительными, если физические и химические процессы, происходящие в жидкой фазе, будут зависеть от скоростей процессов. В противном случае

при экстраполяции результатов на большие камеры сгорания возникает масштабный эффект неизвестной величины. Этот масштабный эффект является, по-видимому, результатом уменьшения отношения поверхности камеры сгорания к ее объему. Кроме того, в больших камерах сгорания время, требующееся для достижения движущейся частицей стенки камеры, больше, что справедливо, в частности, для частиц топлива, впрыскиваемого вблизи от середины камеры сгорания. В результате этого в больших камерах двигателей будут наблюдаться большие задержки воспламенения, если каталитическая поверхность играет роль в исследуемом процессе.

Микромоделю [8] камер сгорания представляют собой приборы, удобные не только для измерения задержек воспламенения, но пригодные также и для изучения характеристик двигателя, причем они требуют минимального расхода топлива. Типичные микромоделю имеют камеру длиной от 38 до 102 мм и критическое сечение сопла от 3,65 до 4,55 мм. Используются различные варианты форсунок (рис. 130). Задержка воспламенения определяется как время, прошедшее между моментом впрыска топлива в камеру сгорания и моментом возникновения в камере значительного давления. Измерения запаздывания воспламенения в микродвигателе на топливе $H_2O_2-N_2H_4$ показали интересное соответствие между коротким запаздыванием воспламенения и высокой эффективностью сгорания.

Измерения на микродвигателе отличаются легкостью и широкой доступностью для изучения влияния температуры, давления впрыскивания и начального давления в камере на запаздывание воспламенения.

Измерения запаздывания воспламенения в прозрачных камерах сгорания. Стеклоанная камера сгорания делается для того, чтобы было возможно фотографировать быстротекающие химические реакции, предшествующие установившемуся горению. Подача в камеру топливных струй, их столкновение и начало свечения регистрируются высокоскоростной фотокамерой. Опыты в прозрачном двигателе сопоставлялись с результатами, полученными в металлических камерах сгорания, в которых электрическая проводимость жидкостей использовалась для регистрации момента первого столкновения струй. Возрастание давления в камере сгорания регистрировалось подходящим датчиком, что давало возможность отметить конец периода задержки воспламенения. Форсунки, применяемые при этих измерениях запаздывания воспламенения, давали две сталкивающиеся струи жидкостей и требовали от 5 до 20 см³ топлива на опыт. Прибор такого типа применялся для изучения влияния температуры и химических присадок на задержку воспламенения.

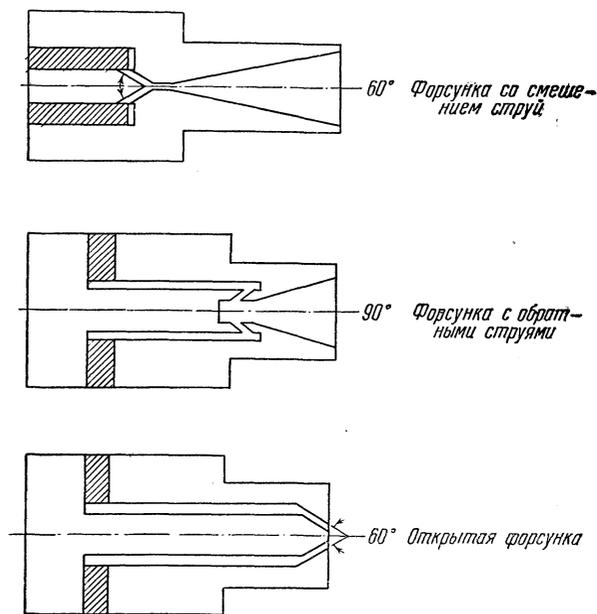


Рис. 130. Форсунки, используемые в микромоделю ракетных двигателей.

Измерения задержки воспламенения в реальных двигателях. Имеется много данных, полученных из измерений задержки воспламенения в реальных двигателях. Многие исследователи связывали свои лабораторные работы с измерениями на реальных двигателях. Во многих недавно проведенных работах по определению запаздывания воспламенения применялась аппаратура, которая позволяла систематически изменять температуру и начальное давление (что имитирует изменение высоты полета). Ракетные двигатели, использованные для измерений запаздывания воспламенения, были обычно малыми и развивали тягу порядка 23 кг. По этой причине проблема масштабных эффектов, которые можно предполагать при переходе к большим двигателям, остается важной научной проблемой, которой до сих пор уделяется относительно мало внимания.

§ 3. Измерения типичных задержек воспламенения самовоспламеняющихся двухкомпонентных топлив. Составление таблиц измеренных задержек воспламенения представляет интерес, так как такие таблицы помогают

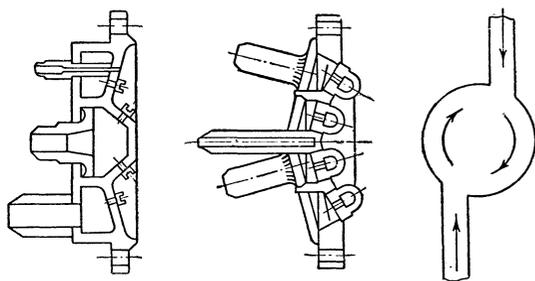


Рис. 131. Форсунки со скрещением жидких струй; способствуют прохождению реакций в жидкой фазе. Данные форсунки использовались для топлив: красная дымящая азотная кислота и анилин, красная дымящая азотная кислота и $N_2H_4 \cdot H_2O$, N_2O_2 и N_2H_4 и т. д. Слева — форсунки со скрещением струй, в центре — составные конические форсунки, справа — форсунки с предварительным смешением (смешанная струя горючего и окислителя выходит по направлению нормали к чертежу).

понять быстропроходящие процессы, предшествующие установившемуся горению. Далее мы рассмотрим:

- 1) влияние техники эксперимента на величину наблюдаемой задержки воспламенения;
- 2) влияние растворимых катализаторов и химического состава топлива на наблюдаемые, при данных экспериментальных условиях, задержки воспламенения;
- 3) влияние начальной температуры;
- 4) влияние начального давления в камере;
- 5) влияние поверхностного катализатора;
- 6) соотношение между задержкой воспламенения и химической структурой;

7) влияние давления впрыскивания на задержку воспламенения.

Наряду с перечисленными выше факторами такую же практическую важность имеет соотношение между способами впрыскивания топлива и задержкой воспламенения. Хотя изучение этой проблемы привлекло значительное внимание со стороны инженеров, занимающихся проектированием двигателей, все же количественная классификация и сводка подобных данных, по-видимому, невыполнимы. Поэтому мы ограничимся немногими общими заключениями.

Для многих двухкомпонентных топлив уменьшения задержки воспламенения и, следовательно, улучшения характеристики двигателя можно достичь, применяя способы быстрого и полного смешения топлива в жидкой фазе. Имея это в виду, в прошлом пользовались форсунками, показанными на рис. 131 и 132. Кроме того, были разработаны форсунки с предварительным смешением¹⁾ в жидкой фазе (рис. 131, справа). Эти форсунки хороши

¹⁾ Форсунка с предварительным смешением может быть, очевидно, использована для любого двухкомпонентного топлива, время пребывания которого в форсунке существенно меньше наблюдаемого запаздывания воспламенения.

для топлив, состоящих из малолетучих компонентов. С другой стороны, для топлив с сильно летучими компонентами, таких, как жидкий водород, кислород, фтор или даже аммиак, короткие задержки воспламенения и соответствующие характеристики двигателей не сильно зависят от смешения жидких фаз. В этом случае хорошо применять впрыскивающее устройство, изображенное на рис. 132 (слева) и 131 (в центре), так как они дают тонкие жидкие струи, которые быстро испаряются, ускоряя этим реакции в газовой фазе. Хотя некоторые исследователи [12] утверждают, что эффективность топлива, состоящего из этилового спирта и жидкого кислорода, улучшается благодаря смешению в жидкой фазе, все же этот результат получается, вероятно, благодаря более совершенному распылению.

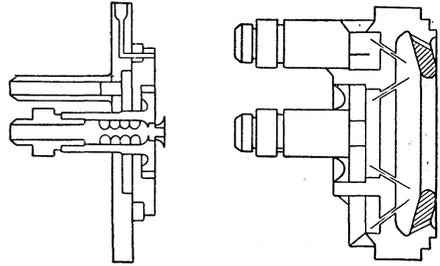


Рис. 132. Форсунки, дающие тонкие струи горючего и окислителя, обуславливающие реакции в газовой фазе. Эти форсунки использовались для топлив: O_2-NH_3 , H_2-O_2 и т. д. Слева — форсунки с концентрическими полыми конусами, справа — форсунки шиберного типа.

Сравнение наблюдений задержек воспламенения для данного топлива. Для того чтобы показать согласование между экспериментальными результатами, полученными различными методами для данного топлива, в таблице 25 приведены данные для топлива, состоящего из красной дымящей азотной кислоты и анилина. Рассмотрение таблицы 25 показывает большие различия в результатах, полученных из различных наблюдений, хотя более надежные результаты, полученные из опытов с чашкой и с падающими каплями [1, 5], как видно, хорошо согласуются

Таблица 25

Задержка воспламенения, определенная различными методами, для красной дымящей азотной кислоты и анилина при комнатной температуре и начальном давлении в 1 атм

Наблюдаемые значения задержки воспламенения, сек	Ссылка	Метод	Примечания
от 0,08 до 0,12	[1]	Чашка	Наблюдаемые значения задержки воспламенения охватывают изменения концентрации в сто раз
0,09	[5]	Капли	Наблюдаемые значения задержки воспламенения были приблизительно на 2 мсек больше, когда анилин капал в избыток азотной кислоты, чем когда азотная кислота капала в избыток анилина
от 0,003 до 0,008 0,06	[6]	Капли	
от 0,004 до 0,008	[2]	Полуоткрытая камера и малые модели двигателя Чашка	Воспламенение получалось при участии метасоли в качестве катализатора

с результатами, полученными из опытов с полуоткрытой камерой и опытов на малых моделях двигателей. Абсолютные значения наблюдаемых задержек воспламенения, данные в работе [6], очень малы, так как применялись несовершенные методы их определения (см. гл. II). Результаты опытов с чашкой, приведенные в работе [4], также, вероятно, дают малые значения для задержек воспламенения, что объясняется тем, что реакции

интенсифицировались с помощью катализатора, в качестве которого были выбраны метасоли, растворенные в азотной кислоте.

Сравнение всех данных, полученных с помощью различной аппаратуры, показывает, что значения задержки воспламенения получаются порядка 0,06 до 0,12 сек; они, вероятно, наиболее типичны для этого топлива. Следует ожидать, что существует некоторый масштабный множитель при экстраполяции результатов на реальный двигатель больших размеров, так как изменение поверхностного катализа влияет на иницирование реакции воспламенения, а отношение поверхности камеры к ее объему в геометрически подобных камерах будет с увеличением размеров уменьшаться.

Влияние состава топлива на задержку воспламенения. Одним из важных двухкомпонентных топлив, для которого изучались подходящие катализаторы воспламенения, является система

Таблица 26

Влияние меди и железа как катализаторов на задержку воспламенения 100% $N_2H_4 \cdot H_2O$, реагировавшей с 90% H_2O_2 при комнатной температуре [7]

Катализатор	Концентрация Cu или Fe, г/л	Задержка воспламе- нения, сек
$K_3Cu(CN)_4$	0,01	нет воспла- менения
	0,1	0,090
$Na_2Fe(CN)_5NO$	1,0	0,021
	0,19	0,087
	0,47	0,067
	0,93	0,036
	1,87	0,022

H_2O_2 (содержащая NH_4NO_3) — $N_2H_4 \cdot H_2O$. Было найдено, что задержка воспламенения для этого топлива увеличивается при увеличении количества азотнокислого аммония, прибавляемого к H_2O_2 [7]. Азотнокислый аммоний не рассматривается обычно как катализатор, и так как он не выделяет кислорода так же легко, как H_2O_2 , то его действие состоит в том, что он является разбавителем.

Топливо $H_2O_2 + N_2H_4 \times H_2O$ применялось немцами в ракетах и как самопроизвольно воспламеняющаяся комбинация для воспламе-

нения в ракетных торпедах, где в качестве основного топлива применялся декалин. Во время проведения этих работ немцы установили, что малые количества меди или железа в качестве катализаторов, прибавленные к гидразингидрату в виде сложных цианидов, существенно уменьшают наблюдаемую задержку воспламенения. Дарлингом и Каванагом был сделан обзор [7] немецких работ. Они поместили также в приложении имевшиеся в их распоряжении данные по измеренным задержкам воспламенения, которые были получены в полуоткрытой камере с применением фотографической регистрации развития воспламенения. Характерные результаты, взятые из этой работы, даны в таблице 26 [7].

Хотя абсолютные значения задержки воспламенения, указанные в таблице 26, определенно зависят от типа прибора для измерения задержки воспламенения, эксперименты все же показывают, что лабораторные опыты полезны при оценке катализаторов воспламенения данного двухкомпонентного топлива.

Таким образом, использование фурфуролового алкоголя с анилином вместе с красной дымящей азотной кислотой, а также с белой дымящей азотной кислотой явилось результатом лабораторных измерений задержки воспламенения [2]. Подобное же замечание можно сделать и к случаю применения хлористого железа, пентаоксида ванадия и метаванадата аммония, использующихся как катализаторы для топлива, белая дымящая азотная кислота + анилин, с возможным включением муравьинокислой меди в каче-

стве катализатора [2]. Эти экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что катализаторы окисления, по-видимому, оказывают ускоряющее влияние на процесс воспламенения топлив.

Химические процессы, происходящие как при воспламенении, так и при устойчивом горении, недостаточно хорошо поняты, чтобы можно было вполне объяснить роль катализаторов при воспламенении. Поэтому разработка катализаторов воспламенения скорее относится к области искусства исследователя, чем к области науки.

Влияние температуры на задержку воспламенения. Обращение к основной схеме, данной при описании реакций воспламенения на рис. 126, сразу подсказывает, что возрастание температуры вызывает уменьшение задержки воспламенения, так как хорошо известно, что физические и химические факторы, которые могут влиять на скорость реакции, изменяются, когда температура возрастает. Это положение хорошо подтвердилось при изучении различных двухкомпонентных топлив.

Из опытов с каплей Ганн [5] нашел заметное увеличение задержки воспламенения для топлива красная дымящая азотная кислота + анилин, когда температура падала ниже 15°C . В то время как наблюдаемые задержки воспламенения были более или менее постоянны для температур между 15 и 50°C и равны $0,09$ сек, они доходили приблизительно до $0,20$ сек, когда температура понижалась до 0°C . Качественно такие же результаты были получены для того же топлива из экспериментов с падающей каплей, описанных в работе [6].

Для данного состава катализаторов воспламенения гидразингидрата Дарлинг наблюдал десятикратное увеличение задержки воспламенения для топлива H_2O_2 + различные количества NH_4NO_3 , когда температура падала от 25 до -35°C . Эти измерения проводились в полуоткрытых камерах. Для других топлив было установлено, что зависимость задержки воспламенения от температуры была выражена значительно слабее.

Экспериментами на двигателе с тягой 23 кг установлено, что задержка воспламенения увеличивается от $0,015$ до $0,040$ сек, когда температура уменьшается от -10 до -30°C для красной дымящей азотной кислоты, реагирующей с двумя частями по объему FA и одной частью по объему AN. Оказалось, что задержка воспламенения была постоянна в промежутке температур от -10 до $+10^{\circ}\text{C}$. Бротч [4] обнаружил линейное уменьшение задержки воспламенения в двухструйном приборе, когда температура увеличивалась от 15 до 25°C для реакции между 80% H_2O_2 (содержащей пирофосфорный натрий в качестве стабилизатора) и смесью 30% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 13% H_2O и 57% CH_3OH (содержащей $0,6$ г Cu на литр в виде $\text{KCu}(\text{CN})_2$).

В настоящее время невозможно предсказать количественно влияние температуры на задержку воспламенения. Имеющиеся данные, по-видимому, указывают на то, что на воспламенение влияют не только константы скорости, но также и физические свойства, такие, как вязкость и поверхностное натяжение, которые влияют на скорость смешения.

Влияние начального давления на задержку воспламенения. Для изучения воспламенения в условиях, имеющих место на больших высотах, интенсивно проводились экспериментальные исследования влияния низких начальных давлений с самопроизвольным охлаждением или без него. При помощи двухструйного прибора было установлено, что у самовоспламеняющихся топлив могут наблюдаться довольно большие увеличения задержки воспламенения и сами топлива при малых давлениях становятся самовоспламеняющимися.

Для полуоткрытой камеры было найдено, что задержка воспламенения таких топлив, как красная дымящая азотная кислота + 80% анилина и 20% FA, возрастает, когда давление уменьшается. Естественно предполо-

жить, что наблюдаемое увеличение задержки воспламенения двухкомпонентных топлив, для которых важное значение имеют реакции в жидкой фазе, представляет собой, в некоторой степени, результат возрастания дисперсии капель и испарения при уменьшении давления.

Кроме того, если для воспламенения необходима реакция с частично реагирующими парами, то ясно, что низкие давления будут препятствовать реакции в газовой фазе и, следовательно, будут увеличивать задержки воспламенения.

Влияние поверхностных катализаторов на задержку воспламенения. По-видимому, исследования влияния поверхностных катализаторов на задержку воспламенения самовоспламеняющихся двухкомпонентных топлив не выполнялись в обширных масштабах. Однако для однокомпонентных топлив, таких, как H_2O_2 и N_2H_4 , такого рода исследования дали существенные результаты (см. § 5). Поэтому можно ожидать, что поверхностный катализ будет иметь некоторое значение и для двухкомпонентных систем, в частности для таких комбинаций, в которых используются компоненты, могущие служить однокомпонентными топливами. Недостаточное использование поверхностного катализа для самовоспламеняющихся двухкомпонентных топлив можно объяснить тем, что другие методы ускорения реакций более удобны и в то же время достаточно эффективны. Как было указано выше, воспламенение красной дымящей азотной кислоты и апилина облегчалось благодаря наличию поверхности. Эффективность горения в этом случае также улучшалась благодаря применению турбулизирующих колец¹⁾.

Поверхностный катализ имеет важные применения при использовании несамовоспламеняющихся двухкомпонентных топлив, а также однокомпонентных топлив (см. §§ 4 и 5).

Связь между задержкой воспламенения их химическим строением. Связь между задержкой воспламенения и химическим строением или составом осложняется, очевидно, благодаря взаимодействию между химическими и гидродинамическими факторами. Тем не менее можно рассчитывать, что для двухкомпонентных топлив, для которых имеют большое значение реакции в жидкой фазе, можно установить полезные соотношения [9].

Измерения задержки воспламенения при использовании красной дымящей азотной кислоты в качестве окислителя показывают, что ненасыщенные группы, такие, как группа арила, усиливают воспламенение. Насыщенные углеводороды обычно несамовоспламеняемы. С другой стороны, ароматическое ядро дает активизирующий эффект, если оно связано с атомом азота или серы. Воспламенение облегчается также с помощью замены атомов водорода, связанных с атомами азота или серы. Эти выводы основываются на опытах с чашкой, с падающей каплей и на опытах на реальном двигателе для большого числа органических соединений. Среди этих соединений меркаптаны и ненасыщенные аминовые соединения можно считать наиболее обещающими для образования самовоспламеняющихся горючих с красной дымящей азотной кислотой в качестве окислителя. Было найдено, что ненасыщенные амины хорошо растворяются в нефтяных углеводородах и все же остаются самовоспламеняющимися. Предварительный отбор топлив, которые самовоспламеняются с красной дымящей азотной кислотой, был проведен с помощью определения степени растворения самовоспламеняющихся веществ в горючих, но не самовоспламеняющихся растворителях, о которых было выяснено из опытов с каплей, что они не дают удовлетвори-

¹⁾ В форсунках Энциана для красной дымящей азотной кислоты и N_2H_4 эффективно используется поверхностный катализ.

тельного воспламенения. Исследования этого типа тесно связаны с материалом, рассмотренным в пункте «Влияние состава топлива на задержку воспламенения».

Влияние давления подачи топлива на задержку воспламенения. По изучению влияния гидродинамических факторов на задержку воспламенения было выполнено сравнительно небольшое число работ. На основании рассмотренного ранее механизма задержки воспламенения можно ожидать, что высокие скорости впрыскивания топлива будут уменьшать задержку воспламенения вследствие лучшего его распыливания, смешения и нагрева струи из-за трения между частицами. Этот эффект наблюдался в некотором интервале давлений для нескольких горючих с красной дымящей азотной кислотой в качестве окислителя, а также для системы $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{N}_2\text{H}_4$ в закрытых камерах при очень высоких давлениях впрыскивания [9]. Количественного объяснения этих эффектов не было дано, но ясно, что дальнейшие эксперименты такого рода будут полезны для выяснения влияния гидродинамических факторов на процессы воспламенения.

§ 4. Воспламенение типичных несамовоспламеняющихся двухкомпонентных топлив. Изложенное в § 3 показывает, что удовлетворительное воспламенение для несамовоспламеняющихся топлив можно получить, применяя растворимые или поверхностные катализаторы, изменяя соответствующим образом впрыскивающую систему или пользуясь посторонним источником тепла для начала реакции. Если такие попытки не дадут результата, то вообще можно использовать данную несамовоспламеняющуюся комбинацию в качестве основного топлива с помощью прибавления малых количеств самовоспламеняющихся топлив для инициирования горения. Подобный пример был приведен в § 3, когда рассматривалось применение $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для начала реакции между декалином и перекисью водорода в одном типе немецкой ракетной торпеды. В результате исследования воспламенения были получены данные, показывающие, что этот метод может быть успешно применен почти для всех несамовоспламеняющихся комбинаций, содержащих азотную кислоту или H_2O_2 , так как эти окислители дают самовоспламеняющиеся комбинации со многими горючими.

Хорошо известный пример несамовоспламеняющейся двухкомпонентной системы, которую было бы заманчиво использовать в качестве основного топлива ввиду широкой доступности и низкой стоимости компонентов, представляет собой система: красная дымящая азотная кислота — бензин. Много растворимых катализаторов воспламенения было разработано для этой системы. Так, прибавление аминов или меркаптанов к бензину и, соответственно, прибавление сильного окисляющего агента, такого, как KMnO_4 , к красной дымящей азотной кислоте дает в результате самовоспламеняющиеся комбинации. К сожалению, концентрации аминов и меркаптанов в бензине, требующиеся для получения удовлетворительного воспламенения, слишком велики (обычно более 10% по объему). Тем не менее активность KMnO_4 , прибавленного к красной дымящей азотной кислоте в качестве катализатора воспламенения, быстро падает со временем в результате осаждения MnO_2 . Следует ожидать, что дальнейшее применение катализа будет зависеть от открытия более удовлетворительных растворимых катализаторов, нежели имеющиеся в настоящее время.

Многие двухкомпонентные топлива, для которых жидкий кислород является окислителем, представляют собой несамовоспламеняющиеся системы. Воспламенение системы жидкий кислород — жидкий аммиак можно довести до приемлемых пределов с помощью свечи, снабжающей энергией, необходимой для инициирования экзотермических реакций, которые

характеризуют окисление аммиака. Высокую характеристику для этой несамовоспламеняющейся системы можно получить в результате применения подходящей впрыскивающей аппаратуры. Двухкомпонентные комбинации: кислород — гидразин, красная дымящая азотная кислота — этиловый спирт и кислород — этиловый спирт, могут быть быстро воспламенены с помощью независимого источника энергии, такого, как пороховой патрон или пировоспламенитель. Таким именно способом было инициировано воспламенение топлива: кислород — этиловый спирт в немецкой ракете V-2.

Топливо красная дымящая азотная кислота — аммиак можно сделать самовоспламеняющимся с помощью растворения малых количеств щелочного металла (например, Li) в аммиаке.

Воспламенение несамовоспламеняющейся комбинации 80% H_2O_2 — керосин может быть достигнуто с помощью впрыскивания H_2O_2 на достаточно нагретую (некаталитическую) поверхность. Катализаторы для этих систем распадаются на два класса: 1) действующие только на реакцию разложения H_2O_2 ; 2) такие, которые, кроме действия на эту реакцию, действуют еще и на реакцию окисления керосина. В качестве примеров можно привести платину, палладий, гопкалит, отчасти MnO_2 , серебряные пластинки, медную сетку.

§ 5. Воспламенение однокомпонентных топлив. Так как все применяемые однокомпонентные топлива по своей природе неустойчивы, то их всегда можно разложить с помощью подведения тепла или энергии. Практическое требование короткой задержки воспламенения накладывает определенные ограничения на способ подвода необходимой энергии. Метод воспламенения, который подходит для камеры сгорания с одним геометрическим очертанием, может не подойти для другой камеры. Рассмотрим, например, воспламенение однокомпонентного топлива с помощью катализа на нагретых стенках камеры сгорания. Отвод тепла от стенки и кинетика реакций будут определять время, характеризующее воспламенение. Это «время задержки воспламенения», будучи умножено на расход впрыскиваемого топлива, даст определенное количество топлива в камере, которое обуславливает величину неустановившегося давления, являющуюся характеристикой объема камеры. Рассмотрим второй двигатель, подобный первому, но меньшей длины и, следовательно, с меньшим объемом камеры. Так как геометрия воспламенения, по существу, та же самая, то количество топлива, подведенного для воспламенения, подобно таковому в первом случае и, следовательно, величина неустановившегося давления будет больше, чем в случае двигателя с большей камерой. Известно, что большие величины неустановившегося давления приводят иногда к взрыву двигателя при запуске. Таким образом, можно сделать вывод, что для однокомпонентного топлива, так же как и для двухкомпонентного топлива, на воспламенение влияют не только химические свойства топлива, но и геометрия впрыскивающего устройства и камеры сгорания.

Методы, применяемые для инициирования термического разложения однокомпонентного топлива, подобны методам, применяемым для несамовоспламеняющихся двухкомпонентных топлив. Для удобства они подробно приводятся ниже.

Нагретая поверхность. На воспламенение можно повлиять посредством нагревания стенок камеры сгорания или, лучше, посредством введения в камеру элемента, нагреваемого электрически до соответствующей температуры. Такие методы воспламенения применяются почти ко всем однокомпонентным топливам.

Пиротехническое воспламенение. Пиротехническое воспламенение заключается в использовании малых количеств горючего, помещаемых

вблизи форсунок. Тепло, генерируемое воспламенителем, достаточно для того, чтобы инициировать установившееся разложение однокомпонентного топлива.

Искра. Этот метод, применяющийся обыкновенно для воспламенения газовых смесей, может быть эффективно использован только для определенных однокомпонентных топлив. Искра появляется в результате действия источника, создающего высокую температуру в малой ограниченной области и обычно обладающего определенной выходной мощностью. Так как искра локально ограничена, то имеется опасность заглужения, если капли топлива велики. Поэтому для успешного применения этого метода воспламенения обычно необходимо хорошее распыление.

Двухкомпонентное воспламенение. Этот метод воспламенения применяется только к таким однокомпонентным топливам, которые с другими топливами образуют самовоспламеняющиеся системы и малое количество которых применяется для инициирования устойчивого горения.

Поверхностный катализ. Химический катализ на поверхностях может быть двух типов: в катализе первого типа поверхность играет роль действительного катализатора и ее вещество не расходуется при воспламенении, в то время как в катализе второго типа она участвует как химический реагент, производя воспламенение. Первый тип воспламенения, очевидно, более желателен, так как может быть использован повторно.

Подробные сведения, касающиеся специфики методов инициирования разложения однокомпонентных топлив, будут даны при рассмотрении характеристик этих топлив.

РАЗДЕЛ 2

МОТОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ТОПЛИВ

§ 6. Основные характеристики однокомпонентных топлив. Однокомпонентное топливо представляет собой химически чистую жидкость, в которой может происходить экзотермическая реакция с выделением газообразных продуктов сгорания. Скорость разложения полноценного однокомпонентного топлива должна быть, очевидно, пренебрежимо малой при температуре его хранения. В течение установившегося разложения переход тепла и вещества из зоны реакции происходит при скорости, достаточной для поддержания процессов разложения. Ракетные двигатели, работающие на однокомпонентном топливе, имеют некоторые явные преимущества перед двигателями, работающими на двухкомпонентном топливе. Эти преимущества следующие: 1) Для работы на однокомпонентном топливе требуется один топливный бак с единственной системой подачи топлива. Достижимая таким образом простота конструкции весьма желательна в тех случаях, когда не требуются повышенные характеристики, как, например, в генераторах газа и вспомогательных агрегатах. 2) Впрыскивание топлива весьма несложно, так как не требуется организации точного соударения топливных струй для однородного перемешивания. 3) Режим двигателя, работающего на однокомпонентном топливе, менее подвержен изменениям при изменении температуры. В двигателе, работающем на двухкомпонентном топливе, изменение температуры может вызвать неодинаковые изменения плотностей горючего и окислителя. Для данного объема впрыснутой жидкости эти изменения плотности влияют на отношение расходов горючего и окислителя, при котором работает двигатель, так как скорости впрыскивания горючего и окислителя изменяются по-разному. В результате этого бак одного компонента топлива будет опорожняться раньше, чем бак другого, и оставшийся компонент окажется лишним. 4) Наконец, при применении однокомпонентного топлива упрощается обслуживание двигателя, так как

приходится наполнять только один бак. Для ракет, баки которых наполняются заранее, это обстоятельство маловажно, но оно приобретает значение для аппаратов, требующих заполнения бака непосредственно перед запуском.

Для того чтобы данное топливо могло быть использовано в качестве однокомпонентного топлива, оно должно удовлетворять определенным термодинамическим и кинетическим требованиям. Термодинамическое требование, заключающееся в том, что в рассматриваемом веществе должно происходить экзотермическое разложение, дающее газообразные продукты реакции, уже упоминалось ранее. Кинетические требования следующие: 1) скорость разложения при температурах хранения должна быть пренебрежимо малой или должна быть возможность торможения этого процесса посредством химических или каких-либо иных средств; 2) разложение должно быстро инициироваться (некоторые применяемые для этого способы описаны в § 5); 3) освобождение энергии должно происходить гладко и постепенно, чтобы можно было избежать взрыва или детонации, и 4) скорость разложения при установившихся условиях должна быть достаточно велика, чтобы не нужны были камеры сгорания чрезмерно большого объема. Кинетические параметры, фигурирующие в двух последних требованиях, должны в принципе допускать теоретический анализ, подобный тому, который применялся при описании горения твердых топлив. Однако наши знания, относящиеся к кинетике при высоких температурах, настолько недостаточны, что в лучшем случае мы можем получить количественные результаты лишь наполовину. Так как термодинамика горения хорошо известна, то очевидно, что дальнейшие успехи фундаментального значения в области горения будут заключаться в развитии наших знаний о скорости процессов и в особенности о взаимодействии гидродинамических факторов и химических реакций. Важные шаги в этом направлении уже сделаны многими исследованиями [10, 11, 12].

§ 7. Классификация однокомпонентных топлив. Однокомпонентные топлива в зависимости от их химического состава можно разделить на три отдельных класса.

Класс А. Члены класса А содержат и окислитель и горючее в одной и той же молекуле. Класс А обнимает большое число известных жидких взрывчатых веществ, только малая часть которых имеет необходимую устойчивость и удовлетворяет требованиям кинетики, предъявляемым к однокомпонентным топливам. Примерами соединений класса А, которые могут рассматриваться с точки зрения применения их как однокомпонентных топлив, могут служить нитрометан (CH_3NO_2), метилнитрат (CH_3NO_3), нитроэтан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), этилнитрат ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$), нитроэтанол ($\text{HO}\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2$), диэтиленгликольдинитрат ($\text{C}_2\text{H}_4\text{ONO}_2$)₂О, окись этилена ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), нитроглицерин ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$) и перекись водорода (H_2O_2).

Класс В. Этот класс содержит в основном окислитель и горючее только как отдельные составляющие. Энергия разложения получается вследствие химически неустойчивых расположений атомов в молекуле. По этой причине все соединения этой группы имеют положительные значения стандартной теплоты образования (табл. 27). Примерами соединений этой группы, некоторые из которых используются в качестве однокомпонентного топлива, являются гидразин (N_2H_4), ацетилен (C_2H_2), этилен (C_2H_4) и окись азота (NO).

Класс В. Топлива этого класса представляют собой синтетические смеси двух или более соединений горючего и окислителя. Необходимо, очевидно, чтобы компоненты, использованные для образования соединений класса В, не давали один с другим самовоспламенения, но были способны к равномерной и непрерывной реакции, как только произойдет воспламенение. Эти ограничения жестко лимитируют очевидное число комбинаций, которые могут

Таблица 27

Физические свойства и теплота образования некоторых однокомпонентных топлив¹⁾

Однокомпонентное топливо	Плотность г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Стандартная теплота образования, ккал/моль
Соединения класса А				
CH ₃ NO ₂	1,130 $\frac{20}{4}$	-29	101	-26,7; -27,6 [14] -21,3 [16]
CH ₃ NO ₃	1,203 $\frac{25}{4}$	—	65, взрыв.	-41 (оценка)
C ₂ H ₅ NO ₂	1,052 $\frac{20}{4}$	-90	115	-30
C ₂ H ₅ NO ₃	1,105 $\frac{20}{4}$	<-102	88	-44,3
HOOC ₂ H ₄ NO ₂	1,270 $\frac{15}{4}$	-80	194	—
(C ₂ H ₄ ONO ₂) ₂ O	1,377 $\frac{25}{4}$	-11,3	161	-103 (оценка)
C ₂ H ₄ O	0,887 $\frac{7}{4}$	-111	10,7	-18,4
C ₃ H ₅ (ONO ₂) ₃	1,601	13,3	260, взрыв.	-86 (расч.)
H ₂ O ₂	1,465 $\frac{0}{4}$	-0,9	152	-44,84
Соединения класса В				
N ₂ H ₄	1,011 $\frac{15}{4}$	1,4	113,5	+12,05
C ₂ H ₂	0,621 $\frac{-84}{4}$	-82	-84, возг.	+54,19
C ₂ H ₄	0,566 $\frac{-102}{4}$	-169	-104	+12,50
NO	1,269 $\frac{-150}{4}$	-163,6	-151,8	+21,6
Соединения класса В				
NH ₃ (ж)	0,817 ⁷⁹	-77,7	-33,4	-16,07 [14]
CH ₃ OH	0,792 $\frac{20}{4}$	-97,8	64,7	-57,04
C(NO ₂) ₄	1,650 [41]	13	126	+8,9 [15]

¹⁾ Все данные таблицы, не снабженные специальной ссылкой, взяты из сводки физических параметров химических соединений, опубликованной Национальным бюро стандартов.

быть возможны. Класс В содержит самые сложные по составу соединения среди однокомпонентных топлив. Представителями этого класса являются NH₃(ж)—NH₄NO₃ (смесь Дайвера), NH₄OH—NH₄NO₃, CH₃NO₃—CH₃OH (Мугол), H₂O₂—CH₃OH, C(NO₂)₄—топливо.

Плотности, температуры плавления и кипения, а также теплоты образования представленных здесь однокомпонентных топлив сведены в таблице 27.

§ 8. Рабочие характеристики однокомпонентных топлив. В этом параграфе даются теоретически полученные значения параметров и рабочие характеристики некоторых однокомпонентных топлив. Оценки однокомпонентных топлив относятся к характеристикам эффективности, к тепловой и ударной чувствительности, скорости теплового разложения при температурах, возникающих в регенерационных охлаждающих змеевиках, к легкости горения и к основным физическим свойствам. Следующие характеристики являются наиболее важными из перечисленных: чувствительность и скорость теплового разложения. Очевидно противоречивые требования низких скоростей теплового разложения при умеренных температурах, с одной

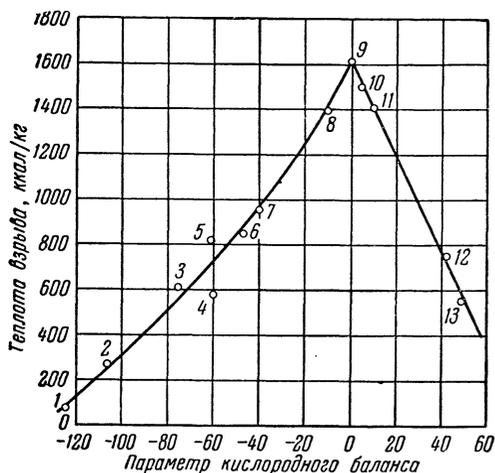


Рис. 133. Теплота взрыва органических нитратов и нитратов в зависимости от параметра кислородного баланса 1) 2,3-динитро-2,3-диметилбутан; 2) 1,3-динитро-2,3-диметилпропан; 3) тринитротолуол; 4) 2,2-динитропропан; 5) этилнитрат; 6) тетрил; 7) нитрометан; 8) пентаэритритолтетранитрат; 9) этиленгликольдинитрат; 10) нитроглицерин; 11) манитолгексанитрат; 12) гексанитроэтан; 13) тетранитрометан. На оси ординат — теплота взрыва, ккал/кг, на оси абсцисс — параметр кислородного баланса.

стороны, и легкости горения, с другой, можно реализовать только для однокомпонентных топлив с относительно высокими энергиями активации в реакциях разложения. Подходящий компромисс между чувствительностью и легкостью горения не всегда выполним. Таким образом, использование достаточно чувствительного однокомпонентного топлива обычно требует несколько больших объемов сгорания, приближающихся к значениям L^* , которые в большинстве случаев значительно больше, чем соответствующие значения для двухкомпонентных топлив.

Характеристика соединения класса А. Проведено значительное количество работ по определению теплот горения и взрывных свойств соединений класса А, которые широко применяются как взрывчатые вещества. Исчерпывающий обзор этих соединений, так же как и соединений класса В, содержащий интересные соотношения между балансом кислорода

и физико-химическими свойствами, такими, как мощность или бризантность, теплота горения и т. п., дан Лотропом и Хендриком [18]. В дальнейшем используются результаты и методы этих авторов для установления связи между составом и свойствами однокомпонентных топлив. Параметр баланса кислорода определяется формулой $1600 [2x + (y/2) - z]$ (молекулярный вес), где x есть число атомов углерода, y — число атомов водорода и z — число атомов кислорода в молекуле. Равенство параметра баланса нулю показывает, следовательно, что имеется как раз столько кислорода, сколько требуется, чтобы превратить углерод и водород в CO_2 и H_2O соответственно; это дает условие для максимума освобождающегося тепла на 1 грамм¹⁾.

Соотношение между теплом взрыва и параметром баланса кислорода для некоторых соединений класса А дано на рис. 133. На этом графике видно

¹⁾ При использовании кислородного баланса не принимаются во внимание разности теплот образования соединений, в результате чего получается разброс точек на графиках, выражающих искомые соотношения (рис. 133, 134, 135). Разброс невелик для соединений класса А, так как для них теплота сгорания намного больше, чем теплота образования.

ожидаемое поведение максимума освобождающегося тепла при значении параметра кислородного баланса, равном нулю. Этот график дает также относительно малый наклон для отрицательных значений параметра кислородного баланса. Этот эффект значительно более резко выражен для характеристических параметров ракетного двигателя, подобных I_{sp} и c^* , которые имеют область высоких значений, широко растянутую по направлению к отрицательным значениям параметра кислородного баланса. На рис. 134

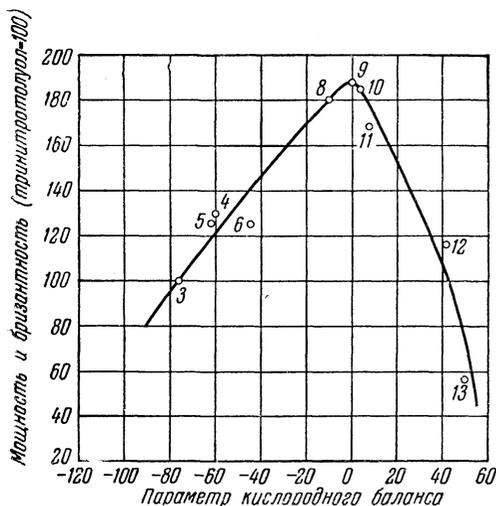


Рис. 134. Мощность и бризантность взрывчатых веществ в зависимости от параметра кислородного баланса. (Список взрывчатых веществ см. на рис. 133.)

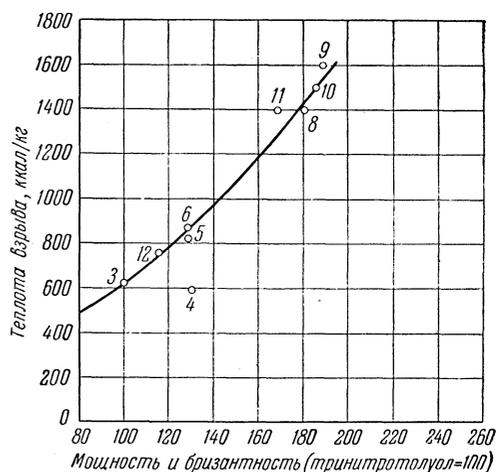
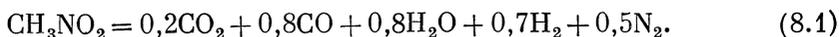


Рис. 135. Теплота взрыва взрывчатых веществ в зависимости от мощности и бризантности. (Список взрывчатых веществ см. на рис. 133.)

дано соотношение между взрывной мощностью и параметром кислородного баланса; кривая выглядит весьма похожей на кривую, данную на рис. 133. Подобие формы этих двух кривых показывает, что теплота взрыва и взрывная мощность для соединений класса А связаны между собой. Эта связь видна из графика рис. 135. При оценке однокомпонентных топлив класса А очень важно иметь в виду, что высокие значения параметров, которые прямо относятся к теплоте взрыва, будут в основном получаться за счет возросшей взрывной мощности.

Нитрометан. Это соединение представляет собой первый член в ряду нитропарафинов. Термодинамические вычисления показывают, что при температуре адиабатического пламени равновесный состав очень точно представляется следующим уравнением:



Пользуясь теплотой образования $\Delta H_f^{\circ}(298) = -27,6$ ккал/моль для CH_3NO_2 , можно получить температуру пламени 2450°K и $I_{sp} = 218$ сек при давлении в камере $21,1$ кг/см² и наружном атмосферном давлении. Недавно полученное для $\Delta H_f^{\circ}(298)$ значение $21,3$ ккал/моль [16] увеличивает температуру пламени и I_{sp} соответственно на 4 и 2%. Благодаря очень высокому значению параметра кислородного баланса для молекулы CH_3NO_2 это соединение представляет собой одно из очень совершенных однокомпонентных топлив в классе А.

Метод, который был применен для воспламенения нитрометана, заключается в одновременном впрыскивании кислорода и использовании искры [17].

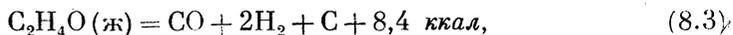
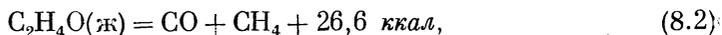
Вероятно, что большие значения L^* (около 12,5 м), требующиеся для непрерывного горения, являются следствием медленных химических реакций в газовой или жидкой фазах, а не в результате медленного парообразования. Это предположение подтверждается тем фактом, что применение некоторых катализаторов горения уменьшает минимальное значение L^* . Считают, однако, что такие катализаторы все же недостаточны, чтобы уменьшить объем, потребный для горения, до приемлемой величины порядка 2,5 м или менее. Возникновение время от времени взрывов в охлаждающих регенерационных змеевиках [19] относится к случаю использования в двигателях больших L^* , вследствие чего температура охлаждающего агента сильно возрастает. Таким образом, проблемы увеличения скорости горения и исключения опасности взрыва в охлаждающих змеевиках стоят для нитрометана достаточно остро.

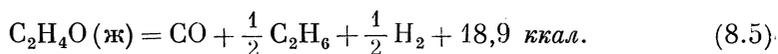
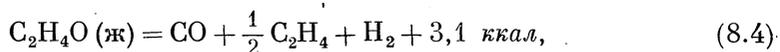
Метилнитрат. Метилнитрат CH_3NO_3 имеет более благоприятный параметр кислородного баланса, чем нитрометан и, следовательно, дает более выгодные характеристики для ракетного двигателя. Это соединение применялось очень мало из-за его высокой термической и взрывной чувствительности. То обстоятельство, что эта жидкость взрывается при 65°C (таблица 27), делает применение ее в качестве регенерационного охлаждающего средства почти невозможным. Десенситизация CH_3NO_3 с помощью CH_3OH (см. MuroI в соединениях класса В) изучалась, но количество спирта, необходимое для получения нужных результатов, значительно снижает характеристики двигателя.

Диэтиленгликольдинитрат. Параметр кислородного баланса диэтиленгликольдинитрата таков же, как и для нитрометана, и потому это соединение дает соответственно подобную характеристику. Термодинамический расчет [19] дает температуру в камере 2500°K и $I_{sp} = 213$ сек при отношении давлений 20 : 1. Несколько более низкая характеристика диэтиленгликольдинитрата по сравнению с характеристикой нитрометана получается ввиду более низкого процентного содержания водорода в молекуле. Некоторые количественные опыты показывают, что диэтиленгликольдинитрат взрывается легче и при более низких температурах, чем нитрометан. Вследствие этого возможность применения этого соединения для регенеративного охлаждения не рассматривалась.

Нитроглицерин. Нитроглицерин лишь немного переобогащен кислородом и потому способен давать в качестве однокомпонентного топлива высокие характеристики. Однако его высокая чувствительность к термическим и механическим воздействиям препятствует его использованию в качестве однокомпонентного топлива. Моторные опыты с нитроглицерином, с добавлением 30% нитробензола, показали, что и такая смесь все еще обладает слишком большой чувствительностью для целей широкого использования. Ввиду его чувствительности это соединение мало исследовалось.

Окись этилена. Окись этилена рассматривалась как однокомпонентное топливо главным образом ввиду ее возможной пригодности и низкой температуры пламени. Малый параметр кислородного баланса (-182) показывает, что характеристика двигателя должна быть довольно низкой. Низкая температура кипения позволяет использовать окись этилена в качестве охлаждающего средства только в умеренном климате, если топливо будет применяться в жидком виде. Термодинамические расчеты показывают, что равновесное разложение можно представить в основном следующими реакциями:



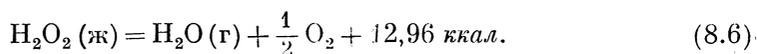


Относительные пределы, в которых происходят реакции, обуславливаются равновесием между продуктами реакций. Однако из-за относительно низкой температуры этих реакций возможно, что одна или несколько из них, описываемых уравнениями (8.2)—(8.5), тормозятся в результате малой скорости реакции.

Ввиду большого количества освобождающегося тепла оптимальная характеристика получается при условии, что имеет место исключительно реакция по уравнению (8.2), что приводит к температуре в камере 1450°K и к $I_{\text{сп}}$ в 165 сек при отношении давлений $20 : 1$. Лабораторные эксперименты по выявлению механизма термического разложения $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ показывают, что имеет место образование свободных радикалов в качестве промежуточных продуктов реакции и что в качестве конечных продуктов можно ожидать соединений, указанных выше [20, 24].

Очевидно, что малое выделение тепла при реакциях, описываемых уравнениями (8.3)—(8.5), будет ухудшать моторные характеристики. Ввиду того, что рассматриваемое соединение обуславливает плохие характеристики и низкую температуру пламени, следует ожидать, что оно найдет широкое поле для применения скорее в качестве рабочего тела для газогенераторов, чем в качестве ракетного топлива.

Перекись водорода. Перекись водорода, применяя подходящие катализаторы, можно разложить согласно уравнению



Термодинамические расчеты [22] для $100\% \text{H}_2\text{O}_2$ дают температуру в камере сгорания 1250°K и удельную тягу в 146 сек при отношении давлений $20 : 1$. Так как эти параметры низки, то перекись водорода не может конкурировать с другими соединениями класса А однокомпонентных топлив, но при этом интересно отметить, что ввиду простоты использования H_2O_2 в двигателях и низкой температуры в камере сгорания она применялась немцами во время второй мировой войны. В качестве примеров применения H_2O_2 , катализируемой перманганатом кальция, можно привести использование ее: 1) в ускорителе на самолете Фокке-Вульф, который развивал тягу 295 кг в течение 30 сек ; 2) в управляемых пилотом агрегатах на самолете Хенкель 112 и в ракетных двигателях самолета Хенкель 126 и 3) в самолете Мессершмитт 163-А с ракетными двигателями с тягой 750 кг [22]. В более позднее время группа американских инженеров разработала [23] малый ракетный двигатель на однокомпонентном топливе (H_2O_2) с тягой $2,3 \text{ кг}$. Несмотря на низкое теоретически полученное значение удельной тяги, это однокомпонентное топливо может с успехом применяться в ракетных двигателях ввиду его высокой эффективности (определенной по c^*) и большой плотности ($1,39 \text{ г/см}^3$ у 90% -ной H_2O_2 при 20°C). Рассматривались также применения H_2O_2 в газогенераторах (например, в немецкой ракете V-2), так как она легко воспламеняется и ее продукты сгорания имеют низкую температуру.

Перекись водорода вырабатывается обычно в виде водных растворов. Перед второй мировой войной обычно выпускавшиеся концентрации ее были не выше $30\text{—}35\%$. В результате интереса к перекиси водорода как к топливу для ракетных двигателей выпускаемые в продажу растворы H_2O_2 с концентрацией до 99% , получают теперь посредством вакуумной перегонки более слабых растворов. Полная сводка термодинамических параметров

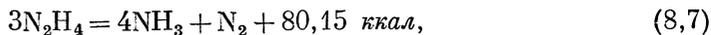
водных растворов H_2O_2 дана в работе Каванага [24] и Вильямса с сотрудниками [25]. Для получения высоких рабочих характеристик двигателя желательно использовать сколь возможно более высокие концентрации H_2O_2 , а в случаях применения ее в газогенераторных устройствах можно добавлять воду с целью понижения температуры при реакции разложения. Расчеты показывают, что 87%-ный раствор обусловит температуру 930°K (при добавлении 13% H_2O температура падает на 320°K), а удельную тягу только в 126 *сек* (при добавлении 13% H_2O удельная тяга убывает на 20 *сек*). Применение водных растворов H_2O_2 желательно благодаря их низкой температуре замерзания.

Значительное число работ выполнено по кинетике каталитического разложения слабых растворов H_2O_2 . Известно, что растворы перманганатов являются эффективными катализаторами при разложении H_2O_2 , и действительно, перманганат кальция очень успешно применялся для воспламенения в двигателях, работавших на перекиси водорода [19, 22]. Как только реакция разложения начиналась, она протекала ровно и давала несветящиеся продукты. Перманганат кальция может применяться двумя путями: во-первых, в виде концентрированного водного раствора он может впрыскиваться вместе с H_2O_2 и, во-вторых, как поверхностный катализатор, действующий на капли, которые смачиваются каталитическим раствором, высыхают и движутся в камере двигателя. Оба метода достаточно удовлетворительны.

Невыгоды использования H_2O_2 как однокомпонентного или двухкомпонентного топлива (в комбинации с другим соединением) заключаются в ее термической чувствительности, требующей при перевозке и хранении резервуаров, снабженных клапанами, и высокой температуре замерзания (см. таблицу 27). Концентрированная H_2O_2 реагирует со многими металлами, а их окислы служат при этом катализаторами реакции ее разложения. Если перекись водорода полить на окись железа, взятую в отдельных кусках, в порошке или в сплошном куске, то начнется настолько быстрое экзотермическое разложение, что может произойти взрыв, если это явление происходит в ограниченном пространстве. Это свойство создает известный риск и заставляет при работе с H_2O_2 тщательно заботиться о том, чтобы избежать проливания. Практически, однако, концентрированная H_2O_2 при соприкосновении со сплавом алюминия, с серой, полиэтиленом и пластмассой Kel-F инертна [26]. Подробное описание оборудования, необходимого при работе с концентрированной H_2O_2 , дано в работе Дэвиса и Кифа [26]. Эти авторы полагают, что при соблюдении необходимых предосторожностей и при выборе подходящих материалов для резервуаров работу с концентрированной перекисью водорода можно безопасно проводить в больших масштабах.

Х а р а к т е р и с т и к и с о е д и н е н и й к л а с с а Б. Соединения этого класса зависят от неустойчивого расположения атомов при освобождении энергии в процессе разложения. Значения моторных характеристик для членов этой группы в основном ниже, чем при использовании однокомпонентных топлив класса А.

Гидрозин. Опыты с закрытой бомбой [27] показали, что при термическом разложении N_2H_4 происходят две последовательно-ступенчатые общие реакции согласно уравнениям



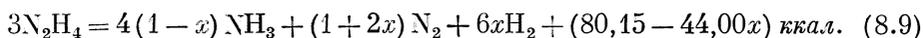
NH_3 незначительно диссоциирует при температуре ниже 400°K , и, следовательно, в продуктах разложения содержатся только NH_3 и N_2 согласно реакции, описываемой уравнением (8.7). Однако если температура

поднимается значительно выше 400°K , то NH_3 термически разлагается согласно уравнению (8.8). Равновесное разложение полностью происходит при температуре выше 800°K , как показывают данные табл. 28, которая дает равновесную долю x диссоциированного NH_3 , получающегося в результате разложения N_2H_4 при давлении в 20 атм .

Таблица 28
Равновесная доля диссоциированного NH_3 в зависимости от температуры (полное давление 20 атм)

Температура, $^\circ\text{K}$	400	500	600	700	800
Доля диссоциированного NH_3	0,05	0,25	0,60	0,88	0,96

Если N_2H_4 разлагается на NH_3 и N_2 адиабатически согласно уравнению (8.7), то получающегося при освобождении тепла достаточно для нагревания газов до 1649°K . Если, однако, происходит равновесная диссоциация NH_3 согласно уравнению (8.8), то температура газов достигает только 867°K . Из того, что равновесная концентрация NH_3 при температуре 867°K пренебрежимо мала, следует, что при адиабатическом разложении N_2H_4 достигается равновесие и продукты реакции содержат N_2 , H_2 и лишь следы NH_3 . Предположим теперь, что разложение происходит в течение короткого времени, порядка нескольких миллисекунд, как это имеет место в камерах обычных ракетных двигателей. При этом естественно ожидать, что только часть NH_3 разложится в зависимости от скорости общей реакции, данной в уравнении (8.8). Результаты экспериментов показывают [27], что реакция согласно уравнению (8.8) происходит гораздо медленнее, чем реакция согласно уравнению (8.7). Если реакция согласно уравнению (8.7) завершается полностью, а реакция по уравнению (8.8) не полностью, то общая реакция разложения может быть представлена в зависимости от доли x диссоциированной NH_3 следующим образом:



Характеристика N_2H_4 , применяемого в качестве однокомпонентного топлива в ракетном двигателе или в качестве рабочего тела в газогенераторе, зависит, следовательно, от количества диссоциированного NH_3 . Некоторые возможности воздействия на этот фактор можно осуществить с помощью соответствующей конструкции камер сгорания двигателя, позволяющей получить различные значения L^* . Результаты расчетов [28], показывающие изменения $I_{\text{сп}}$, T_c и c^* в зависимости от произвольного процентного содержания диссоциированного NH_3 , даны на рис. 136. Так как температуры газов низки, а скорости прохождения их через сопло высоки, то можно ожидать, что их состав изменяется согласно уравнению (8.8). Следовательно, можно предполагать, что состав газа в потоке, протекающем через сопло, постоянен. Полезно обратить внимание на то, что $I_{\text{сп}}$ и c^* довольно постоянны в интервале $0 < x < 0,5$, несмотря на то, что T_c постоянно уменьшается. Это получается вследствие того, что при разложении NH_3 выделяется H_2 , заставляя средний молекулярный вес уменьшаться с такой же скоростью, с какой уменьшается T_c . Для однокомпонентных топлив, следовательно, самым лучшим будет рассчитать двигатель так, чтобы x попало в интервал от 0,3 до 0,5, с целью получить максимальное значение $I_{\text{сп}}$ при наименьшем T_c .

Очень трудно получить обезвоженный гидразин, так как N_2H_4 образует относительно устойчивый гидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полное изложение термодинамических и химических свойств N_2H_4 можно найти в работах Одрича и др. [29].

Скорость термического разложения жидкого N_2H_4 изучалась с помощью опытов в закрытой бомбе [27]. Было найдено, что реакция происходит с

поверхностным катализом в жидкой и газовой фазах и что гидразиновые соли кислот HNO_3 , HCl и H_2SO_4 служат катализаторами реакций в жидкой фазе. В случае некаталитической реакции разложения N_2H_4 в системе с постоянным объемом скорость разложения не изменяется при умеренных изменениях отношения объемов жидкой и паровой фаз, указывая на то, что большая часть разложения происходит, вероятно, в паровой фазе [27]. Жидкий N_2H_4 оказалось невозможным взорвать с помощью простых средств, и потому считали, что взрывы N_2H_4 имеют, вероятно, термический характер. Этот важный факт дает возможность конструировать регенеративно охлаждаемые

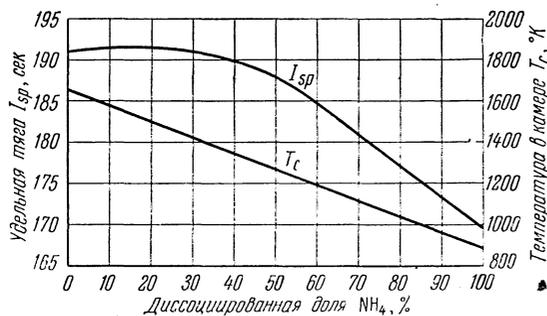


Рис. 136. Удельная тяга и температура в камере сгорания при горении N_2H_4 в качестве однокомпонентного топлива в зависимости от величины диссоциированной доли (в %) NH_3 .

двигатели, в которых используется N_2H_4 , несмотря на его термическую неустойчивость, так как система охлаждения может быть сконструирована так, чтобы максимум температуры N_2H_4 был ниже того значения ее, при котором происходит быстрое разложение. Это положение остается в силе и для ракетных двигателей на двухкомпонентных топливах, использующих N_2H_4 в качестве охлаждающего агента, так как подобные системы требуют моторов с малыми значениями L^* , что приводит к отно-

сительно малому возрастанию температуры охлаждающей жидкости.

Ацетилен, этилен и окись азота. Эти соединения нельзя серьезно рассматривать в качестве однокомпонентных топлив для ракетных двигателей, так как они газообразны при нормальных температурах и, кроме того, обладают некоторыми нежелательными свойствами. Так как C_2H_2 имеет большую положительную теплоту образования, то следует ожидать при его использовании высоких моторных характеристик. К сожалению, это соединение обладает большим недостатком, а именно, оно легко детонирует. При разложении C_2H_2 , так же как и при разложении C_2H_4 , осаждается углерод. Окись азота удовлетворительно разлагалась, когда она при атмосферном давлении подогрелась с помощью горелки, но термодинамические расчеты не дают возможности заключить, что это соединение может быть эффективно использовано как топливо для ЖРД. Полагая, что $\Delta H_f^0(\text{NO}) = +21,6$ ккал/моль, найдем, что $T_c = 2800^\circ \text{K}$ и $I_{sp} = 190$ сек для отношения давлений 20:1, если использовать NO в газообразном виде с начальной температурой 300°K . Низкие моторные характеристики при столь высокой температуре пламени обуславливаются высоким молекулярным весом продуктов сгорания.

Характеристика класса В однокомпонентных топлив. Раствор Дайвера. Раствор Дайвера является раствором NH_4NO_3 в жидком NH_3 . Усиленный интерес к этой смеси объяснялся дешевизной и легкостью получения ее составляющих, а также высокой растворимостью NH_4NO_3 в NH_3 . Температура затвердевания и кривая растворимости для системы $\text{NH}_3(\text{ж}) - \text{NH}_4\text{NO}_3$ дана на рис. 137. Так как стехиометрическая концентрация имеет место при 87,5% NH_4NO_3 , то из кривой растворимости очевидно, что практическое применение этих растворов ограничивается возможным недогоранием. Растворимость при 0°C составляет около 75% NH_4NO_3 по весу; I_{sp} , вычисленная для этого случая, равна приблизительно 175 сек при отношении давлений 20:1; плотность при 20°C около $1,15$ г/см³.

Однако практическое применение топлива Дайвера задерживалось проблемами воспламенения и устойчивости горения. Известно, что топлива, содержащие NH_3 или NH_4NO_3 , с трудом воспламеняются. Так как горение происходит только тогда, когда оба компонента нагреты до температуры, значительно превышающей температуру кипения NH_3 , то очевидно, что быстрая реакция в жидкой фазе не может возникнуть без катализа. Испарение и нагревание отдельных компонентов являются необходимой предпосылкой для воспламенения и удовлетворительного протекания процессов горения. Успешное применение раствора Дайвера зависит от разработки сильных катализаторов горения и подходящего расположения поверхностей, обеспечивающих большой перенос тепла к топливу.

Метилнитрат и метанол (Mugol). Как указывалось выше, при рассмотрении метилнитрата в качестве однокомпонентного топлива для десенситизации метилнитрата к CH_3NO_3 добавлялся CH_3OH . Немцы проделали ряд работ с этими смесями в течение второй мировой войны (термин Mugol был введен ими), но общее заключение, по-видимому, таково, что органические соединения азота, такие, как CH_3NO_3 , не могут быть настолько десенситизированы, чтобы была обеспечена безопасность, в частности, при применении в двигателях с регенеративным охлаждением.

Перекись водорода и метанол. Цель прибавления горючего к H_2O_2 заключается в том, чтобы привести топливо к стехиометрическому составу, улучшая тем самым моторную характеристику. Так, прибавление 21,4% по весу CH_3OH к 87% H_2O_2 повышает удельную тягу от 126 до 225 *сек* [19]. Серьезной помехой, однако, является высокая чувствительность этой смеси. Присутствие горючего сильно повышает выделение тепла в процессе термического разложения, что делает термические взрывы очень вероятными. Стехиометрическую смесь соединения, указанного выше, можно довести до состояния детонационного горения прибавлением нескольких капель раствора перманганата, который инициирует термическое разложение перекиси. Вследствие столь большой чувствительности однокомпонентные топлива, содержащие перекись водорода и горючее, не могут быть рекомендованы для использования.

Тетранитрометан и горючее. Тетранитрометан $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ является плохим однокомпонентным топливом ввиду большого наличия в нем кислорода.

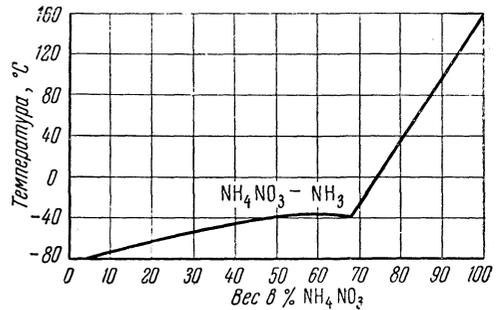


Рис. 137. Температура затвердевания и растворимость для топлива $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3$.

Таблица 29

Взрывная мощность тетранитрометановых смесей

№ детонатора (немецкий стандарт)	Тетранитрометан	Тетранитрометан: N_2O_4 70 : 30	Тринитротолуол	Нитроглицерин	Тетранитрометан: бензол 87 : 13
1	12	0	0	171	413
2	44	0	208	172	404
3	65	13	218	379	404
5	86	48	268	407	404
8	71	37	332	397	445

Но когда он смешивается с топливом, теплота горения, также и мощность взрыва возрастают (см. рис. 134 и 135). В таблице 29 приведены некоторые данные по мощности взрыва, полученные из опытов по расширению газов при горении некоторых тетранитрометановых смесей [30], по сравнению с тринитротолуолом и нитроглицерином.

Данные таблицы 29 показывают, что наличие только 13% (по весу) бензола обуславливает взрывную мощность, превосходящую даже взрывную мощность нитроглицерина, — результат, находящийся в полном соответствии с данными рис. 134. Поэтому смеси тетранитрометана с горючим нельзя считать подходящими однокомпонентными топливами для ЖРД. Чистый тетранитрометан, однако, имеет относительно низкие взрывные свойства, которые могут быть еще уменьшены прибавлением N_2O_4 .

РАЗДЕЛ 3

ГОРЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ТОПЛИВ

§ 9. Классификация окислителей и горючих. Двухкомпонентные топлива, применяемые в ЖРД, состоят из относительно небольшой группы окислителей и большой группы горючих.

Окислитель представляет собой вещество, содержащее избыток кислорода или галоида; с энергетической точки зрения наиболее выгодными из галоидов являются фтор и хлор. Горючие обычно содержат углерод, водород и легкие металлы. Такой элемент, как сера, занимает более или менее нейтральное положение и рассматривается как окислитель в присутствии избытка горючего (когда он образует водород или сульфиды металлов) и как горючее при избытке кислорода (когда он образует при горении SO или SO_2).

В ракетной технике применяются следующие окислители: O_2 , O_3 , H_2O_2 , HNO_3 , N_2O_4 , NO , N_2O , $C(NO_2)_4$, F_2 , ClF_3 и OF_2 . Из этих окислителей O_2 , O_3 , NO , N_2O , F_2 и OF_2 представляют собой при обычной температуре газы и требуют для сжижения охлаждения или высоких давлений. В таблице 30 приведены физические свойства этих окислителей.

Таблица 30

Свойства некоторых типичных окислителей

Окислитель	Формула	Плотность ¹⁾ , г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Стандартная теплота образования ΔH°_f (298), ккал/моль [13]
Кислород	O_2	1,14 ⁻¹⁸²	-218,7	-183,0	0
Озон	O_3	1,71 ⁻¹¹¹	-251,4	-111,5	34,0
Перекись водорода	H_2O_2	1,44	-0,1	150,5	-44,84
Азотная кислота	HNO_3	1,50	-41,6	86,0	-41,40
Четырехокись азота	N_2O_4	1,44	-11,2	21,2	2,3
Окись азота	NO	1,27 ⁻¹⁵⁰	-163,6	-151,8	21,6
Закись азота	N_2O	1,23 ⁻⁸⁹	-102,4	-88,5	19,5
Тетранитрометан	$C(NO_2)_4$	1,65	13	126	8,9 [15]
Фтор	F_2	1,55 ⁻¹⁸⁷	-217,9	-188,0	0
Трифторид хлора	ClF_3	1,77 ¹²	-82,6	12,1	37,0
Моноокись фтора	OF_2	1,90 ⁻²²⁴	-223,8	-144,8	5,5

¹⁾ При 20° С; в других случаях температура указана расположенными сверху цифрами.

Число соединений, содержащих углерод и водород, которые могут применяться в качестве горючих, почти неограниченно и практически включает все органические вещества с недостатком кислорода. Кроме того, может быть использована большая группа горючих, содержащих неорганические соединения водорода. Таким образом, горючие удобно подразделить на органические и неорганические соединения. Органические горючие можно далее классифицировать, в соответствии с обычной классификацией органической химии, на насыщенные и ненасыщенные углеводороды, спирты, амины, эфиры, нитропарафины, ароматики и т. д. Наиболее важные неорганические горючие содержат H_2 , NH_3 , N_2H_4 , PH_3 , H_2S , B_2H_6 , Si_2H_6 , $LiNH_2$ и т. д., некоторые легкие металлы, их сплавы и растворы. Наивысшей эффективностью в этой группе обладают H_2 , N_2H_4 , NH_3 , а также гидриды и амиды металлов с низким атомным весом.

§ 10. Горение двухкомпонентных топлив в ракетных двигателях. Физико-химические явления, которые входят в анализ процесса горения в двигателе, работающем на двухкомпонентном топливе, настолько сложны, что в настоящее время, по-видимому, не представляется возможным получить какие-либо количественные соотношения. Однако было бы поучительно классифицировать наиболее важные из этих процессов и представить упрощенную физическую картину некоторых наиболее сложных явлений, связанных с гетерогенным горением.

Вообще говоря, двигатель, в котором применяется двухкомпонентное топливо, снабжается системой для впрыскивания жидких окислителей и горючих. Физико-химические процессы, приводящие к образованию продуктов горения, можно представить с помощью схемы реакции, которая подобна схеме, использованной ранее при классификации процессов, происходящих при воспламенении (см. рис. 126). Основная разница между процессом воспламенения и стационарным процессом горения заключается в том, что теплопередача из областей активного горения и диффузия промежуточных продуктов горения при стационарном горении играют более важную роль, чем при воспламенении. Эта разница подчеркивалась ранее при рассмотрении метода измерения задержки воспламенения в двухструйном приборе (ср. § 2). При воспламенении системы $N_2H_4-H_2O_2$ наблюдается лишь небольшое изменение положения пламени с течением времени. С другой стороны, для двухкомпонентного топлива кислота+анилин положение пламени заметно изменяется после воспламенения, происходящего на поверхности. Отсюда следует, что ход процесса при воспламенении и во время стационарного горения не один и тот же. Этот результат противоречит предположению, что запаздывание воспламенения обязательно связано с временем стационарного горения или размерами двигателя, требующимися для получения оптимальной характеристики.

В процессе воспламенения самовоспламеняющихся топлив в результате первоначальной экзотермической реакции выделяется тепло, необходимое для того, чтобы началась реакция горения топлива. При стационарном горении фронт пламени следует рассматривать как дополнительный источник тепла. В случае несамовоспламеняющихся топлив, например HNO_3 +углеводород, оказалось, что весьма эффективным является применение форсунок, способствующих быстрому испарению топлива, так как смешение в жидкой фазе приводит лишь к незначительному нагреву. С другой стороны, самовоспламеняющиеся топлива, например HNO_3 +анилин, горят более эффективно при применении форсунок со сталкивающимися жидкими струями. Иное положение, однако, наблюдается при использовании самовоспламеняющегося топлива $HNO_3-N_2H_4$. Для этой системы наивысшее значение коэффициента полноты сгорания обеспечивают форсунки типа

Энциана (рис. 132), в которых впрыскиваемое топливо ударяется о поверхность. В этом случае начальные экзотермические реакции ускоряются благодаря присутствию поверхности; этот вывод согласуется с тем [27], что поверхностный катализатор способствует термическому разложению N_2H_4 , которое является экзотермическим.

Эти основные сведения о характере протекания процесса горения позволяют сделать некоторые общие заключения о влиянии химических процессов на процесс горения. Если горение началось в жидкой фазе в результате самопроизвольной химической реакции, то можно ожидать, что химические присадки, изменяющие запаздывание воспламенения, будут влиять на суммарное время горения. Так, для HNO_3 и анилина присутствие воды в кислоте увеличивает запаздывание воспламенения, а следовательно, и длину двигателя (L^*), рассчитанного для стационарного горения. Наоборот, металлические присадки оказывают противоположное действие (таблица 25). Так, наблюдалось, что присутствие в кислоте продуктов коррозии стали (нитратов Fe, Ni и Cr) увеличивает полноту сгорания топлива. Однако в случае несамовоспламеняющихся топлив, например O_2 + алкоголь, добавление к алкоголю даже 25 % H_2O не приводит к заметному изменению необходимых размеров двигателя. Небольшое влияние, которое оказывает такая примесь, связано с понижением температуры пламени и, следовательно, с уменьшением количества тепла, передаваемого от пламени к горючей смеси. Основываясь на этих замечаниях, можно заключить, что применение очистителей в ракетных топливах должно иметь более резко выраженный эффект для систем, требующих смешения в жидкой фазе, так как эти средства могут привести к уменьшению периода задержки воспламенения.

Теоретическое вычисление скоростей горения двухкомпонентных топлив в ЖРД нужно рассматривать как одну из наиболее важных нерешенных еще проблем ракетной техники. Если бы было известно, что какой-то частный процесс является настолько медленным, что он и определяет суммарную скорость реакции, то было бы нетрудно получить приближенные аналитические выражения для скорости горения. Например, если бы наиболее медленной ступенью был процесс диффузии реагирующих веществ, то приемлемое приближенное выражение можно было бы вывести из кинетической теории газов. Если важную роль играют химические реакции, протекающие в жидкой фазе, то проблема сводится к анализу смешения жидких компонентов и скоростей химической реакции в жидкой фазе. Если скорости реакций в жидкой фазе малы по сравнению со скоростями газовых реакций, то определяющими скоростью становятся скорости испарения. В этом случае полезную для практики оценку суммарной скорости горения можно вывести из формул, определяющих скорость горения капель в реагирующих газах.

Всякая априорная классификация процессов, определяющих скорость горения двухкомпонентных топлив, является в лучшем случае рискованной. Попытка анализа гетерогенного горения жидких углеводородов в газообразном кислороде при различных упрощающих предположениях была сделана Сполдингом [33, 34]. Условия, при которых происходит сгорание двухкомпонентных топлив в ракетных двигателях, не соответствуют, вообще говоря, этой упрощенной теории. Тем не менее в некоторых случаях схема, предложенная Сполдингом, может оказаться весьма полезной. Например, в двигателе, работающем на смеси аммиак — кислород, сгорание топлива вследствие относительно быстрого испарения кислорода будет происходить в условиях, близких к гетерогенному горению жидкого аммиака в газообразном кислороде. Для такого рода процессов могут оказаться полезными понятия «поверхность горения» или «элементарный объем горения». Суммарная скорость реакции определяется в этом случае следующими физико-химическими процессами:

- 1) диффузией газообразного кислорода и аммиака к поверхности горения, которая возникает вблизи капли жидкого аммиака;
- 2) теплопередачей к жидким каплям аммиака и газообразному кислороду;
- 3) испарением жидкого аммиака, которое зависит от количества тепла, подводимого к аммиаку, и величины коэффициента испарения этой жидкости;
- 4) химической реакцией газообразного аммиака с газообразным кислородом на «поверхности горения». В теории Сполдинга принято, что скорости химических реакций настолько велики, что не оказывают заметного влияния на время реакции. Диффузия продуктов реакции от «поверхности горения» будет также влиять косвенным образом на суммарную скорость реакции вследствие связанного с ней увеличения расстояния от «поверхности горения» до поверхности жидкости и непрореагировавшего кислорода. Выказанные выше соображения основывались на предположении, что реакции, которые протекают в ракетном двигателе, работающем на смеси аммиак — кислород, можно уподобить гетерогенному горению жидкого аммиака в атмосфере газообразного кислорода. Условия впрыскивания также косвенным образом входят в формулировку задачи, поскольку они влияют на величину расстояний от «поверхности горения».

Без аналитического изучения результатов, которые вытекают из сделанных предположений, нельзя оценить обоснованность предложенной схемы процессов. Однако в столь сложной области, какую представляют собой процессы горения в ракетных двигателях, было бы, по-видимому, оправданным начинать аналитическое рассмотрение с введения некоторых сильно упрощающих предположений.

Предложенная модель горения аммиачно-кислородной смеси может быть использована в качестве основы для схематизации гетерогенного горения других типов топлив. Заклучая данный обзор, необходимо указать также на важный вклад в изучение проблемы гетерогенного горения, который был сделан недавно в Англии сотрудниками Национального газотурбинного института. Например, Барр и Маллинс [35] изучали влияние, которое оказывает на горение топливо-воздушных смесей подмешивание продуктов сгорания к воздуху. Годсейв теоретически [36] и экспериментально [37] исследовал горение отдельных капель топлива. Маллинс изучал воспламенение топлив, впрыскиваемых в поток горячего воздуха [38, 39]. Особый интерес представляет экспериментальное исследование испарения и горения падающих капель топлива, проведенное Топпсом [40]. Ему удалось показать, что для широкого ряда углеводородных топлив величина отношения массы испарившейся к данному моменту времени жидкости к произведению сопротивления трения капли на ее диаметр в степени $-0,3$ является однозначной функцией температуры.

§ 11. Рабочие характеристики некоторых двухкомпонентных топлив.

Для иллюстрации поведения некоторых типичных двухкомпонентных топлив рассмотрим характеристики следующих систем: КДАК¹⁾—анилин, КДАК — гидразин, КДАК — бензин и водород — фтор. Прежде чем перейти к рассмотрению отдельных топлив, будет интересно дать сводку желательных свойств топлив, применяемых в ракетных двигателях на жидком топливе. Сводка такого рода приведена в таблице 31.

КДАК — анилин. Данные теоретического расчета, проведенного для отношения давлений $20 : 1$ и нормального атмосферного давления, показывают, что для этой системы максимум I_{sp} , равный 226 сек , получается при

1) КДАК — красная дымящая азотная кислота.

равновесном истечении из сопла. Стехиометрическое отношение компонентов топлива r (вес окислителя, вес топлива) равен 4,17, между тем как максимальная величина I_{sp} (221 сек) для замороженного истечения из сопла достигается при меньших значениях этого коэффициента. Максимальная величина I_{sp} (226 сек) для равновесного расширения газов в сопле получается при более близких к стехиометрическому значениям отношения компонентов топлива. Эта особенность является общей для всех исследованных до настоящего времени систем.

Измерения задержки воспламенения для этой системы, проведенные на небольших лабораторных приборах (таблица 25), дали величину, близкую к 60 мсек. Тот факт, что форсунки с большим числом дыр дают хорошие характеристики, указывает на важную роль, которую вначале играют реакции, протекающие в жидкой фазе. Эти реакции можно, по-видимому, отнести к следующим трем типам ([41], стр. 610—616):

- 1) нейтрализация аминогруппы,
- 2) окисление аминогруппы с образованием сильно окрашенных нитро- и диазосоединений и
- 3) нитрация бензольного ядра.

Тепла, выделяемого этими экзотермическими реакциями, достаточно для инициирования стационарного горения и, вероятно, объяснения наблюдаемого самовоспламенения смеси кислоты и анилина. Известно, что протеканию реакций нитрации ароматических ядер способствует наличие молекул NO_2^+ , присутствующих в концентрированной азотной кислоте [42, 43], и что вода, находящаяся в кислоте, затрудняет образование NO_2^+ . Этот факт согласуется с наблюдениями, показывающими, что добавка в кислоту воды существенно увеличивает задержку воспламенения и уменьшает полноту горения.

КДАК — гидразин. Эта самовоспламеняющаяся смесь является представителем класса неуглеродистых топлив. Относительно высокие характеристики этой системы ($I_{sp}=246$ сек при равновесном истечении) объясняются как высоким значением теплоты реакции (гидразин сам по себе является однокомпонентным топливом), так и низким средним молекулярным весом продуктов сгорания. Небольшая величина r (1,56) для стехиометрического отношения компонентов данного топлива характерна вообще для большинства неуглеродистых систем.

Таблица 31

Желательные свойства топлив для жидкостных ракетных двигателей

1. Небольшие отрицательные или, что предпочтительнее, положительные значения теплоты образования $\Delta H_f^{\circ}(298)$ топлив желательны для получения хорошей характеристики. Однако требования стабильности могут ограничить применение компонентов с большими положительными значениями.

2. Продукты сгорания должны обладать низким молекулярным весом и большими отрицательными значениями теплоты образования. Если условия 1 и 2 выполняются, то продукты сгорания будут состоять из компонентов с малым молекулярным весом и находиться при высокой температуре.

3. Топливо должно обладать большой плотностью, чтобы можно было снизить балластный вес топливных баков до минимума.

4. Окислители и горючие должны быть жидкими, так как это облегчает обращение с ними. Поэтому желательно иметь топлива, для которых в эксплуатационном диапазоне изменения температур (т. е. приблизительно от -40 до $+60^\circ \text{C}$) нормальным состоянием является жидкое. Для таких веществ, как жидкий кислород или водород, необходимо иметь специальное оборудование, вес которого создает дополнительную непроизводительную нагрузку ракеты. Применение этих веществ оправдывается поэтому только в топливах, обладающих очень большой энергией.

5. Топливо, используемое для регенеративного или пористого охлаждения камеры сгорания, должно обладать большой теплоемкостью и высоким значением скрытой теплоты испарения; оно должно быть термически устойчивым при высоких температурах и химически не агрессивным.

6. Так как может появиться необходимость в длительном хранении топлив, хорошие топлива должны обладать высокой химической устойчивостью, т. е. они не должны разлагаться или химически изменяться за время хранения, чтобы не ухудшилось их качество.

7. Так как с топливами приходится иметь дело обслуживающему персоналу, то весьма желательно, чтобы топлива обладали относительно малой токсичностью.

8. Для обеспечения повторных запусков двигателя было бы желательно использовать двухкомпонентные самовоспламеняющиеся топлива с минимальными периодами задержки воспламенения. Эти топлива могут применяться как основные или, в малых количествах, как пусковые топлива.

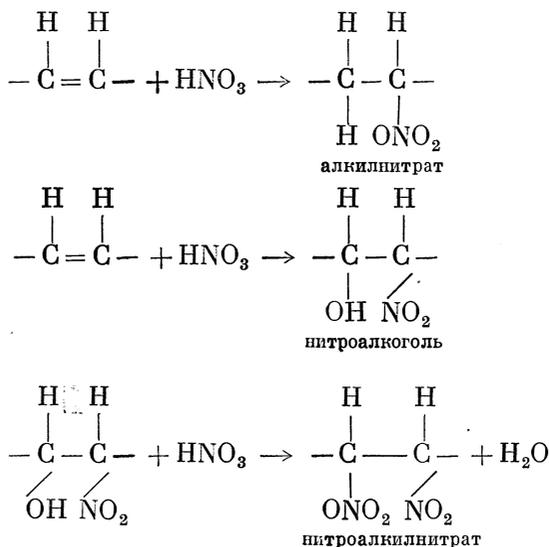
В дополнение к перечисленным здесь свойствам необходимо иметь также в виду некоторые другие специфические особенности, как-то: эрозийное действие продуктов сгорания на сопло, образование твердых налетов в горловине сопла, влияние вязкости на потери давления в подводящих топливных магистралях, ослабление выхлопными газами радиолокационных импульсов, а также экономические соображения, связанные с производством топлив.

Хотя период задержки воспламенения для этой топливной системы весьма мал, применение форсунок с большим числом дыр и со сталкивающимися жидкими струями не обеспечивает оптимальной характеристики. Однако если столкновение жидких струй происходит на поверхности, то полнота сгорания значительно возрастает (ср. § 10). В этом случае протекающая вначале быстрая экзотермическая реакция, которая, вероятно, является реакцией нейтрализации, обеспечивает выделение достаточного, чтобы способствовать дальнейшему окислению, количества тепла. При нагреве гидразин разлагается на NH_3 и элементы; если смешение капель окислителя и горючего недостаточно равномерно, то в каплях с избытком горючего будет образовываться NH_3 , который должен быть в дальнейшем окислен уже в паровой фазе. Если, однако, начальная реакция нейтрализации происходит на поверхности, то вероятность возникновения местных неоднородностей уменьшается и скорость окисления N_2H_4 и NH_3 должна увеличиться вследствие каталитического действия поверхности.

КДАК — бензин. Топливо КДАК — бензин имеет большое практическое значение, потому что оба его компонента относительно весьма доступны. Бензин представляет собой смесь углеводородов, содержащих от 5 до 12 атомов углерода. Обычно принимается, что в среднем состав соответствует соединению C_8H_{18} . Расчеты характеристик этой топливной системы показывают, что она обладает несколько лучшими данными (на несколько секунд в величине I_{sp}), чем система кислота — анилин. Стехиометрический коэффициент соотношения компонентов смеси $r=5,5$ довольно высок, однако максимальная величина удельного импульса соответствует значению $r=4$. Так как это топливо не самовоспламеняется, то необходимо прибегать к внешнему источнику зажигания.

Если азотную кислоту и бензин смешать в мензурке, то произойдет экзотермическая химическая реакция. В зависимости от качества горючего температура смеси может или быстро возрасти (причем этот процесс сопровождается сильным дымом), или практически остаться неизменной. Эта реакция, связанная с нитрацией углеводородных молекул, является экзотермической и протекает с ароматическими или ненасыщенными углеводородами быстрее, чем с насыщенными углеводородами с нормальной цепью. В порядке нарастания активности углеводороды можно расположить по следующей общей схеме: нормальная цепь < разветвленная цепь <

< ароматики < ненасыщенные соединения. Ненасыщенные углеводороды (в основном олефины) дают реакции нескольких типов [45, стр. 110—549] 3



Все эти реакции являются экзотермическими и, по-видимому, служат причиной резкого возрастания температуры, которое происходит при смешении азотной кислоты с неочищенным бензином. Изучение твердых продуктов, образующихся в начальных реакциях между белой дымящейся азотной кислотой (БДАК) и дициклопентадиеном, позволило Тренту и Цукрову [46] установить образование нитрогрупп и нитратных групп. Хотя реакции нитрации, вероятно, составляют начальную ступень горения, то обстоятельство, что они протекают при низких температурах, с эксплуатационной точки зрения оказывается нежелательным. Действительно, если имеет место большая задержка воспламенения, эти реакции приводят к накоплению нитросоединений, которые могут взорваться. В случае применения насыщенных углеводородов с прямой цепочкой количество нитросоединений, образующихся в течение даже большого периода задержки воспламенения, невелико и поэтому опасность взрыва значительно уменьшается.

Водород — фтор. Топливо водород — фтор является одним из самых эффективных по своим характеристикам систем. Вычисление характеристики для равновесного расширения в сопле при давлении в камере 21 кг/см^2 и внешнем давлении 1 атм показывает, что $I_{sp} = 365 \text{ сек}$ при $r = 3,3$, т. е. большой избыток H_2 по сравнению со стехиометрической смесью ($r = 19$).

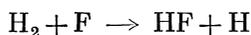
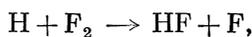
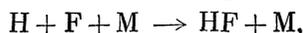
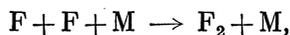
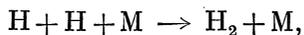
Хотя адиабатическая температура пламени для системы $\text{H}_2 - \text{F}_2$ при давлении 20 атм чрезвычайно высока ($T = 4800^\circ \text{ К}$), однако полный равновесный перенос тепла путем излучения от продуктов сгорания невелик. Это объясняется тем, что из всех типов молекул, входящих в состав продуктов сгорания, значительный тепловой поток излучают лишь молекулы HF .

Как показывают приближенные подсчеты [47], лучистый тепловой поток от газов в стенке ракетного двигателя, работающего на смеси $\text{H}_2 - \text{F}_2$, составляет не более 20% от величины полного наблюдаемого переноса тепла.

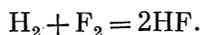
Топливо $\text{H}_2 - \text{F}_2$ не обладает способностью самовоспламеняться; этот факт объясняется некоторыми интересными химическими особенностями системы. Действительно, как экспериментально [48], так и теоретически [49] было показано, что энергия активации для прямой реакции между этими

двумя молекулярными частицами должна быть очень большой. В этой работе было высказано предположение о том, что одной из функций воспламенителя типа, например, поджигающего пиропатрона является создание малых концентраций атомов водорода или фтора. Другими словами, воспламенитель следует рассматривать как устройство, инициирующее цепную реакцию: как только образуется малое число активированных частиц, возникает быстрая реакция.

Кинетика реакций в системе H_2-F_2 относительно настолько проста, что допускает проведение приближенного теоретического анализа изменений состава продуктов реакций во время истечения из сопла. Схематично этот процесс можно представить в следующем виде:



или для всего процесса в целом



Здесь M обозначает некоторую третью частицу, участвующую в процессах столкновений. Такое представление, по-видимому, совместимо с возможностью сохранения химического равновесия в процессе расширения в сопле Лавала [50].

§ 12. Современные направления в исследованиях горения топлив ЖРД.

В последние годы заметно увеличилась интенсивность исследований, связанных с изучением различных сторон процесса горения в ракетных двигателях. Обзор некоторых из этих работ был сделан в статье [51], посвященной глубокому изучению горения капель, горению струй распыленного топлива, наблюдениям в камерах сгорания и вопросам неустойчивости горения. В серии из четырех статей, представленных на 4-м симпозиуме по горению [52, стр. 818—864], приведены экспериментальные и теоретические данные, относящиеся к горению отдельных капель горючего в атмосфере, содержащей окислитель. В этих статьях приведены уравнения для массовой скорости горения как функции от физических и термодинамических свойств топлива, от давления при изменении его почти до 20 атм и от числа Рейнольдса для газа, вычисляемого по размерам капель. В них даны также соображения относительно времени, необходимого для воспламенения капли, помещенной в нагретую газообразную среду. В нескольких более поздних работах [53—56] проведены более подробные исследования уравнений горения капель. Было установлено, что поверхность горения образуется там, где массовые потоки горючего и окислителя встречаются в стехиометрических отношениях. Эта идея была высказана также Сполдингом [33, 34, 52, стр. 818—864]. В одной из недавних работ [57] было выведено уравнение для скорости горения капли однокомпонентного топлива. Этот вывод, основывающийся на уравнениях химической кинетики, позволил отказаться от введения такого произвольного понятия, как поверхность горения. Попытка применить уравнения горения капель к условиям, имеющим место в реальных ракетных двигателях, была предпринята Миссе [58], который рассматривал горение капли в потоке, характерном, по предположению, для камер сгорания ЖРД. В дополнение к этим работам, посвященным горению индивидуальных

капель, имеется несколько статей, в которых те же идеи были использованы для решения проблемы горения струй распыленного топлива [59, 60].

В работе [61] дан с термодинамической точки зрения анализ влияния, которое оказывает неоднородность в протекании реакции горения на характеристики ракетного двигателя. В результате удалось установить, что в некоторых системах наличие изменений в составе смеси по сечению камеры приводит к улучшению ее характеристик по сравнению со случаем, когда состав смеси однороден. Имеется также ряд работ, в которых описаны визуальные наблюдения процесса горения в прозрачных камерах ракетных двигателей [62—64]. Хотя такого рода наблюдения, несомненно, представляют интерес, так как дают наглядное качественное представление о процессе, однако вследствие его сложности использовать эти наблюдения для вывода каких-либо количественных соотношений не представляется возможным. Большое внимание в последнее время привлекла к себе проблема неустойчивости вибрационного горения в ракетных двигателях больших размеров [52, стр. 880—885; 65—69; 70, стр. 352—376]. В связи с этим высказывались соображения относительно влияния низких частот («chugging») в камере двигателя, акустических колебаний и механических колебаний, вызываемых системой подачи топлива.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Powell W. B. and Kaplan N., Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Progr. Rept. 24, July 1944.
2. Kaplan N. and Boden R. H., Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Progr. Rept. 1—40, Jan. 1946.
3. Biflinger, Zündverzugsmeßgerät für R-Stoffe, B. M. W. Rept. 857, Munich, Dec. 1944.
4. Broatch J. D., Fuel 29, 106 (1950).
5. Gunn S. V., M. S. Thesis, Purdue Univ., 1949.
6. Clark F. B. and Sappington M. H., Calif. Inst. Technol. Jet. Propul. Lab. Mem. 9—3, June 1947.
7. Darling B. and Kavanagh G. M., Mass. Inst. Technol. Rept. 19, Office of Nav. Research Contract N5-ori-78, July 1947.
8. Collins A. S., Sc. D. Thesis, Mass. Inst. Technol., 1948.
9. Gunn S. V., J. Am. Rocket Soc. 22, 33 (1952).
10. Hirschfelder J. O. and Curtiss C. F., J. Chem. Phys. 17, 1076 (1950).
11. Bechert C., Portugaliae Phys. 3, 29 (1949).
12. Зельдович Я. Б., Tech. Rept. F-TS-1226-1A (GDAM A9-T-45), May 1949 (Transl. by Brown Univ.).
13. Rossini F. D., Pitzer K. S., Arnett R. L., Braun R. M. and Pimentel G. C., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Inst. Technol. Press, Pittsburgh, 1953.
14. Bichowsky F. R. and Rossini F. D., The Thermochemistry of the Chemical Substances, Reinhold, 1936.
15. Roth W. A. and Isecke K., Ber. deut. chem. Ges. 77B, 537 (1944).
16. Holcomb D. E. and Dorsey C. L., Jr., Ind. Eng. Chem. 41, 2788 (1949).
17. Bellinger F., Friedman H. B., Bauer W. H., Eastes J. W. and Bull W. C., Ind. Eng. Chem. 40, 1320, 1324 (1948).
18. Lothrop W. C. and Handrick G. R., Chem. Revs. 44, 419 (1949).
19. Jet Propulsion, Prepared by Staffs of Jet Propul. Lab. and Guggenheim Lab., Calif. Inst. Technol. for Air Tech. Service Command, 1946.
20. Steacie E. W. R. and Folkins H. O., Can. J. Res. B17, 105 (1939).
21. Mueller K. H. and Walters W. O., J. Am. Chem. Soc. 73, 1458 (1951).
22. Bloom R., Davis N. S., Jr., and Levine S. D., J. Am. Rocket Soc. 80, 3 (1950).
23. Sanz M. C., J. Am. Rocket Soc. 75, 122 (1948).
24. Kavanagh G. M., Mass. Inst. Technol. Rept. 28, D. I. C., 6552, 1949.
25. Williams G. C., Satterfield C. N. and Isbin H. S., J. Am. Rocket Soc. 22, 70 (1952).
26. Davis N. S., Jr., and Keefe J. H., Jr., J. Am. Rocket Soc. 22, 63 (1952).

27. Thomas D. D., Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Progr. Rept. 9—14, 1947.
28. Altman D. and Thomas D. D., Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Progr. Rept. 9—36, 1949.
29. Audrieth L. F. et al., N6-ori-71 Chemistry Task XX, Chap. 1—40, Univ. Illinois, Oct. 1948—Feb. 1949.
30. Hager K. F., Ind. Eng. Chem. 41, 2168 (1949).
31. Penner S. S., Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Progr. Rept. 9—13, Sept. 1947.
32. Hartwig F. W., A. E. Thesis, Calif. Inst. Technol. Guggenheim Jet. Propul. Center, 1952.
33. Spalding D. B., Fuel 29, 2—7, 25—32 (1950).
34. Spalding D. B., Fuel 30, 121—130 (1951).
35. Barr J. and Mullins B. P., Concerning combustion in vitiated atmospheres, Natl. Gas Turbine Establishment (England) Rept. R44, June 1949.
36. Godsava G. A. E., The burning of single drops of fuel, Part I, Natl. Gas Turbine Establishment (England) Rept. R66, Mar. 1950.
37. Godsava G. A. E., The burning of single drops of fuel, Part II, Natl. Gas Turbine Establishment (England) Rept. R87, Apr. 1951.
38. Mullins B. P., Studies of the spontaneous ignition of fuels injected into a hot air stream, General Introduction and Part I, Natl. Gas Turbine Establishment (England) Rept. R99, Aug. 1951.
39. Mullins B. P., Studies of the spontaneous ignition of fuels injected into a hot air stream, Part II, Natl. Gas Turbine Establishment (England) Rept. R90, Aug. 1951.
40. Topps J. E. C., J. Inst. Petroleum 37, 535—553 (1951).
41. Fieser L. F., Fieser M., Organic Chemistry, D. C. Heath, 1944.
42. Hughes E. D., Ingold C. K. et al., J. Chem. Soc. 2400—2473 (1950).
43. Ingold C. K., Millen D. J. et al., Parts I—VI, J. Chem. Soc., 2576—2627 (1950).
44. Sage B. H., Hough E. W., Green J., Calif. Inst. Technol. Jet. Propul. Lab. Progr. Rept. 1—3, Apr. 1942.
45. Gilman H., Organic Chemistry, vol. I, Wiley, 1938.
46. Trent C. H., Zucrow M. J., J. Am. Rocket Soc. 21, 129 (1951).
47. Penner S. S., J. Appl. Phys. 21, 685—695 (1950).
48. Eyring H., Kassel L. S., J. Am. Chem. Soc. 55, 2796—2797 (1933).
49. Eyring H., J. Am. Chem. Soc. 53, 2537—2549 (1931).
50. Penner S. S., J. Franklin Inst. 249, 441—448 (1950).
51. Penner S. S., Datner P. P., Tech. Rept. 7, Contract DA-495-Ord-446, Sept. 1954. Presented at the Fifth Symposium on Combustion, Sept. 1954.
52. Вопросы горения и деонационных волн. Четвертый симпозиум (международный) по вопросам горения и деонационных волн, пер. с англ. под ред. А. С. Предводителя, Оборонгиз, М., 1958.
53. Goldsmith M., Penner S. S., Jet Propulsion 24, 245—251 (1954).
54. Kumazai S., Isada H., Science of Machine 4, 337—342 (1952).
55. Graves C. C., Paper presented before the Third Midwestern Conference on Fluid Mechanics, Univ. Minn., 1953.
56. Wise H., Lorell J., Wood B. J., Paper presented at the Fifth Symposium on Combustion, Sept. 1954.
57. Lorell J., Wise H., Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Progr. Rept. 20—237, May 1954.
58. Miesse C. C., J. Am. Rocket Soc. 24, 237 (1954).
59. Probert R. P., Phil. Mag. 37, 94 (1946).
60. Graves C. C., Gerstein M., Paper presented before the AGARD Combustion Panel, Scheveningen, The Netherlands, May 1954. Butterworths, London.
61. Altman D., Lorell J., J. Am. Rocket Soc. 22, 252—255 (1952).
62. Berman K., Cheney S. H., Jr., J. Am. Rocket Soc. 23, 89—96 (1953).
63. Berman K., Logan S. E., J. Am. Rocket Soc. 22, 78—85 (1952).
64. Altseimer J. H., J. Am. Rocket Soc. 22, 80—91 (1952).
65. Summerfield M., J. Am. Rocket Soc. 21, 108 (1951).
66. Crocco L., J. Am. Rocket Soc. 21, 163 (1951); 22, 7—17 (1952).
67. Crocco L., Cheng S. I., AGARD Combustion Instability, Butterworths, London.
68. Tsien H. S., J. Am. Rocket Soc. 22, 256 (1952).
69. Marble F. E., Cox D. W., Jr., J. Am. Rocket Soc. 23, 63 (1953).
70. Ross C. C., Datner P. O., AGARD Selected Combustion Problems, Butterworths, London, 1954.

ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Клейтон Хаггет

§ 1. Общие характеристики твердых ракетных топлив. Современные твердые ракетные топлива, применяемые в реактивных двигателях, могут быть разделены, в соответствии с их составом и физической структурой, на два общих класса: двухкомпонентные ракетные топлива и составные ракетные топлива (механические смеси). Оба типа ракетных топлив содержат в своем составе достаточное количество кислорода для их преобразования в газообразные продукты. Под горением твердых ракетных топлив мы будем здесь понимать ряд химических процессов, в результате которых твердое ракетное топливо, воспламененное соответствующим образом, преобразуется в газообразные продукты без добавления кислорода извне. Такое горение приводит к выделению большого количества тепла; если оно происходит в замкнутом пространстве, то имеет место значительное возрастание давления.

Двухкомпонентные топлива в качестве своих основных компонентов имеют нитроцеллюлозу и взрывчатый пластификатор, обычно нитроглицерин. К ним могут добавляться, в меньшей пропорции, и другие вещества, служащие в качестве стабилизаторов, невзрывчатых пластификаторов, охладителей, смазочных материалов, затемнителей, ускорителей процесса горения, или, другими словами, вещества, придающие желательные свойства продукту. В таблице 32 приведены типичные составы, а также некоторые из баллистических свойств, которые будут рассмотрены в дальнейших параграфах. Взрывчатые пластификаторы и компоненты, содержащиеся в небольших количествах, за исключением неорганических веществ, которые могут входить в малых количествах, физически сходны с нитроцеллюлозой. Топлива изготавливаются в форме твердых пластиков, имеющих достаточно однородную структуру. Состав твердых двухкомпонентных топлив существенно отличается от состава баллиститов и кордитов, которые применялись в течение многих лет в качестве артиллерийских порохов. Главное отличие при их применении для ракет состояло в способе изготовления больших пашек, необходимых для этих целей¹⁾.

Составные топлива изготавливаются путем введения тонко размолотых твердых окислителей в пластичный, смолистый или эластомерный наполнитель. Материал для наполнителя обычно содержит топлива, необходимые

¹⁾ Отдельный кусок ракетного топлива называется пашкой, хотя он может иметь длину в несколько сотен сантиметров, толщину свода в несколько сантиметров и вес в несколько сотен килограммов. При горении топлива толщина свода является минимальным расстоянием между двумя противоположными поверхностями пашки.

Таблица 32

Состав и баллистические свойства типичных ракетных топлив

	Балли- стит JPN	НЕС 4016	Кордит SC	Русский кордит	Состав А	Состав В	Состав С
Составные части							
Нитроцеллюлоза	51,5	54,0	50,0	56,5	21,0		
(% азота)	(13,25)	(13,25)	(12,20)	(12,20)	(12,60)		
Нитроглицерин	43,0	43,0	41,0	28,0	13,0		
Этилцентралит	1,0	3,0	9,0	4,5	1,0		
Диэтилфталат	3,25						
Динитротолуол				11,0			
Газовая сажа	(0,2)				9,0		
Сернистый калий	1,25						
Хлорнистый калий					56,0	56,0	
Азотнистый калий							50,0
Хлорнистый аммо- ний						75,0	
Пикрат аммония							41,0
Связывающая смола						25,0	9,0
Баллистические свойства							
Теплота взрыва, кал/г	1230	1260	965	880	1200		
Адиабатическая темпе- ратура пламени, °К	3028	3087	2492	2340		2200	
Скорость горения, см/сек при 142 кг/см ² , 25° С	2,59	2,29	1,25	1,19	4,95	0,761	3,70
Показатель степени для давления при 142 кг/см ²	0,73	0,75	0,69	0,73	0,45	0,0	0,42

для реакции горения, хотя иногда в состав вводятся твердые, ослабляющие активность горения вещества. Применялись также взрывчатые связывающие вещества, не требующие дополнительного источника кислорода. Составные топлива изготовлялись с очень широким диапазоном составов. Окислители, которые широко применялись, состояли из аммиачной селитры, азотно-кислого натрия, азотно-кислого калия, хлорно-кислого аммония и хлорно-кислого калия. В качестве связывающих веществ использовались такие наполнители, как асфальт, натуральные и синтетические резины, альдегидо-мочевинные и фенольные смолы, винил-полимеры, полиэфиры и нитроцеллюлоза. В качестве топливных наполнителей применялись пикриновоекислый аммоний, газовая сажа и алюминиевый порошок. Для изменения свойств связывающего вещества или для осуществления катализа процесса горения можно добавлять второстепенные компоненты. Общей характеристикой таких разнообразных составов является их существенно неоднородное строение, со смежными областями, заполненными веществами, богатыми и бедными кислородом. В этом отношении их можно рассматривать как вещества, аналогичные черному пороху, хотя их физическое строение отличается от строения, получаемого с помощью современной технологии пластиков.

Законы горения. Составное и двухкомпонентное топлива имеют большое сходство в отношении характеристик горения. Общие свойства, которыми они обладают, в значительной степени и определяют их пригодность для ракет.

Твердые ракетные топлива горят параллельными слоями; это значит, что все горящие поверхности отступают внутрь пашки в направлении, нормальном к первоначальным поверхностям пашки, а пашка стремится сохранить свою первоначальную форму до тех пор, пока свод не прогорит насквозь. Это обобщение, известное под названием закона Пиоберта, было

впервые применено к гранулированному черному пороху задолго до открытия бездымных ракетных топлив. Этот закон получил наиболее поразительное подтверждение и оказался особенно полезным, когда был применен к большим и геометрически сложным пашкам современных ракетных зарядов.

Линейная скорость горения топлива зависит от давления, при котором происходит горение. В наиболее простой своей форме такая зависимость утверждает, что скорость горения прямо пропорциональна давлению в некоторой степени

$$r = bp^n, \quad (1.1)$$

где b и n — постоянные, характеризующие топливо исследуемого состава.

Это обобщение, известное под названием закона Вьейля, достаточно точно отражает результаты опытов, полученные для многих двухкомпонентных топлив и некоторых составных топлив. Однако, как показано в § 4, зависимость скорости горения от давления для многих новых топлив значительно сложнее, особенно при давлениях ниже 210 кг/см^2 .

Третье обобщение, которое оказалось полезным при рассмотрении горения твердых ракетных топлив, может быть сформулировано следующим образом: газообразные продукты, выделяющиеся из топлива и горящие под давлением в атмосфере своих собственных продуктов сгорания, находятся при температуре пламени в термодинамическом равновесии. Таким образом, можно определить химический состав и термодинамические свойства газообразных продуктов горения на основании химического состава топлива и термодинамических свойств его компонентов с помощью методов, описанных в главе I. При проведении каждого опыта должны быть учтены уменьшение температуры пламени, обусловленное тепловыми потерями в стенки камеры сгорания, и расширение газа при горении в таком сосуде с продувкой, каким является ракетный двигатель. Можно наблюдать более значительные отклонения от равновесия, если горение происходит при низких давлениях (ниже 70 кг/см^2) или в инородном газе, который может попасть внутрь или же погасить реакции в пороховом газе, а также если время пребывания реагирующего газа в камере сгорания слишком мало для достижения равновесных условий (гл. I). Так как эти отклонения от равновесия обусловлены прекращением реакции до ее завершения, то они указывают на условия, существующие на некоторых промежуточных ступенях процесса горения. Изучение таких неравновесных условий, возникающих при умышленном изменении условий опытов, много дает для непосредственного изучения природы этих промежуточных ступеней.

Элементы внутренней баллистики. Прежде чем обращаться к подробному анализу химических процессов, которые происходят при горении твердого ракетного топлива, мы очень кратко рассмотрим вопросы внутренней баллистики ракет на твердом топливе. Это позволит нам оценить с практической точки зрения значение различных факторов, влияющих на процесс горения. Более подробное рассмотрение внутренней баллистики ракет на твердом топливе можно найти в [99]. Современные ракеты на твердом топливе изготавливаются с нейтральным горящим зарядом; в таких ракетах поверхность горения заряда остается приблизительно постоянной до тех пор, пока он не сгорит полностью¹⁾. Простой пример такого заряда представляет собой цилиндрическая пашка с центральным отверстием, торцовые поверхности которой бронированы, чтобы ограничить горение только боковыми поверхностями. В этом случае поверхность горения в центральном отверстии уве-

¹⁾ Прогрессивные заряды, в которых поверхность горения возрастает во время горения, а также регрессивные заряды, в которых скорость горения уменьшается, могут быть использованы для специальных целей. Для получения желательных изменений поверхности горения со временем применялось много различных конструкций пашек [99].

личивается точно с такой же скоростью, с какой уменьшается наружная поверхность. Массовая скорость горения топлива или массовая скорость, с которой образуются газообразные продукты в камере, будет равна

$$\dot{m}_b = Sqr, \quad (1.2)$$

где r есть линейная скорость горения, ρ — плотность твердого ракетного топлива и S — поверхность горения. Рассмотрим влияние изменений давления в камере p_c и начальной температуры пороха T_0 на величину \dot{m}_b . Допустим, что линейная скорость горения зависит от давления в соответствии с законом Вьейля (1.1)

$$\dot{m}_b = Sqb p_c^n. \quad (1.3)$$

Показатель степени n почти не зависит от температуры топлива, но величина b возрастает по мере увеличения начальной температуры шашки.

Если шашка горит в камере, то расход газа, вытекающего из сопла ракеты, равен

$$\dot{m}_a = p_c C_d A_t, \quad (1.4)$$

где A_t есть площадь поперечного сечения горловины сопла и C_d — так называемый коэффициент расхода, величина которого зависит только от химического состава и температуры вытекающих газообразных продуктов.

В начале горения скорость образования газа будет превышать скорость его истечения и давление в камере будет возрастать. Однако, так как для всех применяемых твердых ракетных топлив величина $n < 1$, то с увеличением давления расход вытекающего газа будет возрастать более быстро, чем скорость образования газа; в конце концов в камере будет достигнуто такое давление, когда обе скорости станут равными друг другу, после чего давление в камере будет сохранять постоянное значение. При более высоких давлениях весовой расход будет больше расхода образующегося газа и давление в камере упадет до равновесного значения. Таким образом, установится давление стационарного режима, и величину этого давления мы найдем, приравняв правые части равенств (1.3) и (1.4)

$$p_{eq} = \left(\frac{Sqb}{A_t C_d} \right)^{\frac{1}{1-n}}. \quad (1.5)$$

Показатель степени может иметь значения от 0,67 до 0,75 (таблица 32), так что показатель $1/(1-n)$ имеет значение в интервале от 3 до 4. Как мы видим, равновесное давление очень сильно зависит от площади поверхности горения S , а также от коэффициента b в уравнении, выражающем закон горения (при этом принимается, что величины ρ , A_t и C_d в данном случае являются постоянными). Так как обычно желательно, чтобы давление в камере ракеты при всех обстоятельствах изменялось минимально, то очевидно, что твердое топливо должно гореть регулярно в соответствии с законом Пиоберта, чтобы иметь постоянную поверхность выгорания S , и что величина b должна возможно меньше изменяться с температурой топлива. Так же очевидно, что влияние изменений величин S и b будет минимальным, если показатель n будет иметь достаточно малое значение. Таким образом, величина показателя степени n является одним из важнейших факторов, определяющих пригодность топлива для применения в ракетах. Малое значение показателя n , характерное для многих составных ракетных топлив, и малая зависимость b от температуры относятся к главным преимуществам таких ракетных топлив.

§ 2. Термическое разложение компонентов ракетного топлива. Горение твердого ракетного топлива представляет собой сложную совокупность химических процессов, которые начинаются внутри шашки и продолжаются с возрастающей скоростью на поверхности горения, в конце концов завершаясь на некотором расстоянии от поверхности топлива при достижении термодинамического равновесия в газовой фазе. Зона реакции сопряжена с разрывом физических параметров, а также с большими градиентами температуры и химического состава. Реакции протекают быстро, особенно при высоких давлениях, которые представляют наибольший интерес. Поэтому точное экспериментальное исследование процесса горения представляет трудную задачу.

Для того чтобы получить некоторое представление о природе реакций, которые имеют место, желательно экспериментально изолировать некоторые вероятные реакции или группу реакций. В частности, особенно обширно исследовано термическое разложение при низкой температуре окислительных или взрывчатых компонентов топлив. В отношении применимости результатов этих опытов к более сложным условиям горения и к многокомпонентным смесям, входящим в топливо, можно отметить следующие обстоятельства. Оказывается, что наблюдаемые реакции имеют общие черты с начальными стадиями реакции горения, а продукты этого разложения при низкой температуре должны иметь сходство с продуктами начальных стадий горения, которые в свою очередь образуют реагенты для последующих стадий этого процесса.

Нитроцеллюлоза. Нитроцеллюлоза испытывает слабое самопроизвольное разложение при температурах, изменяющихся от температуры хранения до температуры, при которой навеска воспламеняется и далее быстро сгорает. Реакция катализируется небольшим количеством кислот, которые могут остаться после процесса изготовления, если нитроцеллюлоза недостаточно очищена. Так как некоторые продукты разложения являются по своей природе кислотами, то реакция может принять автокаталитический характер.

Уилл [1] в 1901 г. тщательно изучил влияние примесей на скорость реакции разложения. Ему удалось показать, что при тщательной очистке скорость реакции можно уменьшить до минимальной величины, которая не может быть уменьшена дальнейшей дополнительной очисткой. Эта характеристическая скорость возрастает при увеличении температуры и для данной температуры будет тем больше, чем выше степень нитрирования нитроцеллюлозы.

Робертсон и Нэппер [2] изучили низкотемпературную реакцию, используя аппарат, в котором летучие продукты разложения непрерывно удалялись из навески потоком углекислоты. Они обнаружили, что при этом медленном разложении приблизительно половина азота выделяется в виде двуокиси азота. Если продукты разложения оставить в контакте с нитроцеллюлозой, то NO_2 исчезнет, а скорость полного обращения азота возрастет.

Рогинский [3] проверил результаты Уилла и результаты Робертсона и Нэппера и пришел к выводу, что в интервале температур от 90 до 175° С реакция подчиняется простому закону первого порядка (гл. IV)

$$-\frac{dc}{dt} = A c e^{-E_a/RT} \quad (2.1)$$

при энергии активации $E_a \cong 50$ ккал/моль и частотном коэффициенте $A \cong 10^{20}$ сек⁻¹. Дэниелс [4] нашел, что энергия активации равна 46,7 ккал/моль. Хотя для A взята «нормальная» величина 10^{13} сек⁻¹, проверка данных работы [81] показывает, что действительная величина должна быть около 10^{19} сек⁻¹.

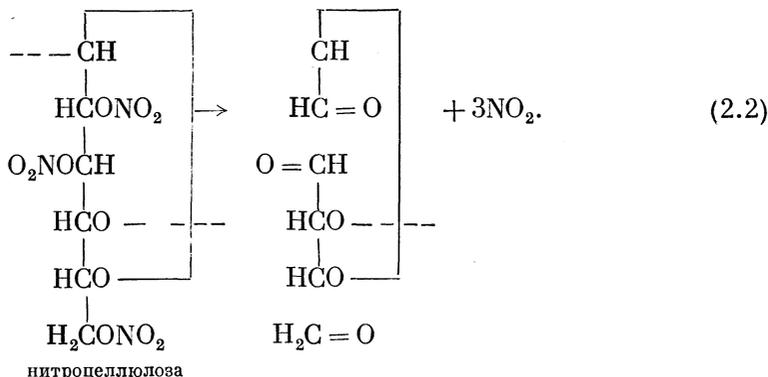
Это медленное разложение сопровождается выделением тепла. Если скорость выделения тепла в любой точке навески больше скорости отвода тепла из этой точки путем теплопроводности, то температура будет возрастать, увеличивая скорость разложения, и в конце концов это приведет к тепловому взрыву [5, стр. 536]. Вследствие низкой теплопроводности нитроцеллюлозы большие навески, хранимые при температурах до 100°C , в результате этого процесса могут взорваться.

Если малые навески нитроцеллюлозы нагреть до температуры выше 180°C , то после короткого периода индукции они воспламенятся. Воспламенению предшествует превращение в жидкое состояние и ускорение процесса разложения. В результате ускоренной реакции разложения образуется реагирующий газ, содержащий окислы азота, формальдегид, окись углерода и водород. В присутствии инертного газа эти продукты скопляются около поверхности нитроцеллюлозы, и может произойти воспламенение в газовой фазе, которое приведет к поверхностному горению навески. При очень низких давлениях этот реагирующий газ диффундирует так быстро, что воспламенения не происходит. В этих условиях ускоренное разложение в жидкой фазе может привести к тепловому взрыву.

В области очень низких давлений (ниже 5 мм рт. ст.) при горении небольших навесок нитроцеллюлозы образуется слабое пламя и отлагается порошкообразный осадок, который был назван «белым веществом» (БВ). Состав БВ был изучен Вольфромом [6, 7] и его сотрудниками. Согласно Вольфрому это вещество в основном состоит из частично денитрированных и окисленных остатков нитроцеллюлозы, имеющих средний молекулярный вес около 1500. Кроме того, в этом веществе содержатся продукты низкого молекулярного веса: муравьиная и щавелевая кислоты, фурфурол, глиоксаль и формальдегид, окислы азота и углерода, водород и вода.

При более высоких давлениях разложение становится более полным. При давлении 100 мм рт. ст. может быть получено около 40% навески в виде сложной смеси жидких продуктов, называемой «красным веществом» (КВ) [6]. Основными составляющими КВ являются глиоксаль, муравьиная кислота, формальдегид и вода, а также очень малые количества глицеральдегида, мезоксальдегида и других более сложных продуктов. Равновесие нитроцеллюлозы смещается в сторону газообразных продуктов.

Вольфромом, Дики и Проссером [7] была предложена схема хода начальных реакций, приводящих к образованию КВ:



Первым шагом является разрыв связей $\text{RO}-\text{NO}_2$, сопровождающийся перестройкой получающегося свободного радикала и разрушением связей углерод — углерод 2—3 и 5—6. По этой схеме глиоксаль возникает из углеродов 1 и 2 путем гидролиза связей ацетала. Формальдегид образуется из

углерода 6, тогда как осколки С — 3, 4, 5 приводят к трехуглеродным альдегидам, которые были найдены среди продуктов. Дальнейшие реакции между NO_2 и этими начальными продуктами дают более сильно окисленные соединения, обнаруженные в смеси КВ.

Дальнейшее увеличение давления вызывает уменьшение количества образующегося КВ, но этого не происходит, пока давление не достигнет нескольких атмосфер, когда все альдегидные продукты исчезают. Фенимор [8] выразил конечные ступени процесса горения следующим образом:



Нитроглицерин. Поведение относительно больших навесок нитроглицерина, нагретого при атмосферном давлении, было описано Снеллингом и Штормом [9]. Они заметили, что эта навеска начала изменять окраску при температуре 135°C . При 145°C окраска становилась более темной и началось образование пузырей, которое было обусловлено выделением газообразных продуктов разложения, а не кипением, так как при непрерывном нагреве температура жидкости возрастала до температуры 218°C , при которой происходил взрыв. Невзрывное разложение является экзотермическим, как в случае нитроцеллюлозы, так как температура навески при разложении выше температуры окружающей воздушной бани. При продолжении нагрева до температуры, меньшей температуры взрыва, был получен невзрывающийся остаток с малым содержанием азота.

Робертсон [10] изучал низкотемпературную реакцию методом, аналогичным примененному им при исследовании нитроцеллюлозы (§ 2). Он пришел к выводу, что практически весь освобождающийся при разложении азот появляется прежде всего в виде двуокиси азота.

Рогинский и Сапожников [11] изучали разложение нитроглицерина в замкнутой системе, когда продукты реакции оставались в контакте с навеской. При температуре между 120 и 150°C период индукции, в течение которого происходит медленное разложение в соответствии с законом реакции первого порядка, заканчивался внезапным переходом к взрывной реакции. Этот переход можно объяснить возникновением критической концентрации некоторого продукта разложения, вероятно NO_2 , приводящего к автокаталитической реакции. При температуре между 155 и 190°C реакция, по-видимому, вследствие уменьшенной растворимости вещества, являющегося автокатализатором, и возникновения мономолекулярного разложения в газовой фазе, была первого порядка. Энергия активации этой реакции первого порядка оказалась равной $47,8$ ккал/моль.

Очень тщательное исследование автокаталитической реакции было выполнено Лукиным [12]. Он получил взрывы в запаянных ампулах после длительного изотермического периода индукции при низких температурах порядка 70°C . Среди активных катализаторов реакции были вода, двуокись азота и кислоты: щавелевая, азотная и серная. Оказалось, что энергия активации автокаталитического процесса равна около 26 ккал/моль.

Таким образом, взрывное разложение нитроглицерина, как и разложение нитроцеллюлозы, обуславливается комбинацией автокаталитического и теплового эффектов. Цепной характер механизма взрыва в жидкой фазе, по-видимому, маловероятен вследствие недостатка веществ, разрывающих цепи, таких, как, например, бензофенон, который обрывает реакцию [3], а также вследствие недостатка ультрафиолетового облучения или электронной бомбардировки для иницирования длинных цепей реакций [13]. Однако Грэй и Иоффе [14], основываясь на ускоряющем влиянии на реакцию инертных разбавителей, строго доказали наличие цепного механизма воспламенения в паровой фазе нитроглицерина и других алкил-нитратов.

Разложение органических нитратов. Так как нитроцеллюлоза и нитроглицерин являются почти единственными нитроэфирами, которые широко применяются в качестве ракетного топлива¹⁾, то для объяснения механизма процесса было исследовано разложение при низкой температуре других представителей ряда. В частности, простая структура соединений с низким молекулярным весом делает их более удобными для кинетических исследований.

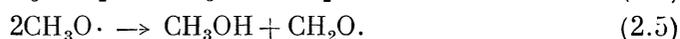
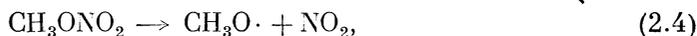
Некоторые исследователи предполагали, что первой ступенью реакции является разрыв связи RO—NO₂ с последующим образованием молекулы двуокиси азота и алкоксильного радикала. Последний приводит к увеличению альдегидных и гидроксильных продуктов, которые затем реагируют с NO₂, давая конечные продукты CO, CO₂, NO, N₂O, N₂, H₂, H₂O и т. д. (таблица 33).

Таблица 33

Состав и летучие продукты медленного разложения нитроэфиров

Соединение	Температура, °C	Газы, в %							Жидкие продукты	Источник
		NO ₂	NO	N ₂ O	N ₂	H ₂	CO	CO ₂		
Этилнитрат	185		60,0	3,2	1,2		8,9	23,4	CH ₃ CHO, H ₂ O	[15]
Нитроглицерин	165		37,0	11,0			22	30	H ₂ O	[12]
Нитроцеллюлоза . . .	160	10,1	37,2	5,4	9,9	3,9	13,8	19,7	CH ₂ O, H ₂ O	[5, стр. 536]
Пентраэритролтетранитрат . .	210	11,8	47,7	9,5	1,6	2,0	21,1	6,3	CH ₂ O, H ₂ O	[16]

Разложение метилнитрата было изучено Аппином, Тодесом и Харитоновом [17]. Они нашли, что реакция в промежутке температур от 210 до 240° C подчиняется кинетике первого порядка, и предложили схему реакции



При более высоких температурах вслед за периодом индукции происходит взрыв. Предполагалось, что взрыв должен возникать из теплового процесса, но О. К. Райс [18] подверг сомнению эту интерпретацию результатов опытов. Грэй и Иоффе [14] обнаружили, что добавление аргона или азота облегчает взрыв паров метилнитрата, что указывает на цепной механизм процесса. Адамс и Боун [15] нашли, что медленное разложение этилнитрата аналогично разложению метилнитрата, и предложили другую схему стабилизации алкоксильного радикала



¹⁾ Диэтилен-гликоль-динитрат широко применялся в Германии во время второй мировой войны. Это было обусловлено отчасти недостатком глицерина для производства нитроглицерина, однако некоторые из порохов DEGN показали лучшие физические свойства.

Совсем недавно Филлипс [19], а также Поллард, Уайетт и Маршалл [20], показали, что вследствие замедляющего влияния на разложение NO_2 начальная ступень диссоциации (2.4) является обратимой:



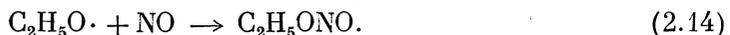
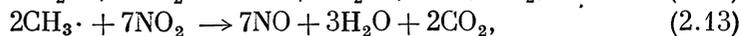
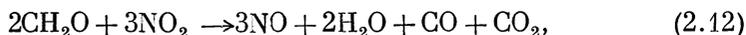
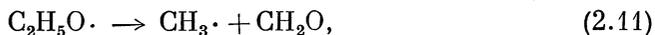
Филлипс указал, что двухступенчатый механизм (уравнения (2.6) и (2.7)) более вероятен, чем простое диспропорционирование алкоксильных радикалов (уравнение (2.5)), но Леви высказал сомнения в отношении появления этой ступени вследствие недостатка диэтилпероксида, ускоряющего разложение этилнитрата. Возникновение свободных радикалов при термическом разложении нитроэфиров было рассмотрено Ф. О. Райсом [82], но экспериментальная часть работы не была опубликована. Присутствие свободных радикалов было установлено в аналогичном случае разложения этилнитрата [21]. В этом случае, по всей вероятности, возникает процесс



при условии, что реакция происходит при низких давлениях или в присутствии инертного газового разбавителя.

Большинство кинетических исследований разложения нитроэфира было выполнено применением манометрических методов изучения хода реакции, причем предполагалось, что скорость повышения давления пропорциональна скорости разложения нитрата. Аналитические исследования, если они проводились, были ограничены изучением конечных продуктов, а о природе промежуточных ступеней судили по кинетическим данным и по продуктам разложения. Недавно Леви [22] применил инфракрасный спектрофотометр для изучения разложения этилнитрата в паровой фазе. С помощью этого метода ему удалось непосредственно проследить разложение этилнитрата и образование некоторых промежуточных и конечных продуктов. Было обнаружено, что этилнитрит должен образоваться как промежуточный продукт в достаточно больших количествах. Он распадается, последовательно давая ацетальдегид, этиловый алкоголь и азотную кислоту — продукты, получающиеся в результате указанных реакций (уравнения (2.4)—(2.8)); таким образом, не удивительно неудачные попытки обнаружения нитрита в качестве промежуточного продукта в прежних экспериментах. Данные о скоростях, полученные из непосредственных измерений количества разлагающегося нитрита, оказались в хорошем согласовании с данными, полученными ранее манометрическим методом.

Следующий ряд уравнений удовлетворительно объясняет данные экспериментов



Разложение при добавлении ацетальдегида или окиси азота подавляет обратную реакцию (уравнение (2.10)), и скорость разложения этилнитрата начинает подчиняться кинетике реакции первого порядка.

Если дальнейшие исследования подтвердят появление нитритов в качестве промежуточных продуктов при термическом разложении органических нитратов, то механизм, относящийся к подробным химическим превращениям в процессе разложения, должен быть пересмотрен, хотя общая кинетика, влияющая на горение топлив, вероятно, лишь немного изменится.

Оказалось, что медленное термическое разложение большого числа органических нитратов подчиняется кинетике реакций первого порядка, если приняты меры для устранения усложняющих эффектов, обусловленных автокатализом и саморазогревом. Величины энергии активации E_a и частотного коэффициента A в уравнении скорости мономолекулярной реакции, полученные различными исследователями, представлены в таблице 34.

Таблица 34

Термическое разложение органических нитратов

Соединение	Температура, °C	E_a , ккал/моль	$\text{Log}_{10} A^1)$	Источник	Примечание
Метилнитрат	210—240	39,5	14,3	[17]	Газ
Этилнитрат	180—215	39,9	15,8	[15]	Газ
	161—181	41,2	16,85	[22]	Газ
<i>n</i> -пропилнитрат			14,7	[23]	
Этиленгликольдинитрат	85—105	39	15,9	[23]	
Триметиленгликольдинитрат	85—100	38,1	15,2	[23]	
Пропиленгликольдинитрат	80—100	37,4	15,2	[23]	
Нитроглицерин	75—105	40,3	17,1	[23]	Жидкость
	90—125	42,6	18,0	[3]	Жидкость
	125—150	45	19,2	[3]	Жидкость
	150—190	50	23,5	[3]	Жидкость
Пентаэритритолтетранитрат	161—233	47	19,8	[16]	Жидкость
	171—238	39,5	16,1	[16]	5%-ный раствор в дициклогексилфталате
	100—120	50,9	20,6	[24]	Твердое тело
	120—150	54,0	23,3	[24]	Жидкость, 50%-ный раствор в тринитротолуоле
Маннитольгексанитрат			20,6	[23]	
Нитроцеллюлоза	90—135	49	21	[3]	Твердое тело
	145—155	48	20	[3]	
	155—175	56	24	[3]	
	130—155	46,7	19 ¹⁾	[4]	
Нитроксинитросоединения					
Триметилонитрометантринитрат	75—95	36,4	15,3	[23]	
Диметилонитрометандинитрат	134—208	38,9	16,5	[25]	

¹⁾ Величина $\text{Log}_{10} A$ взята из опубликованных данных [81].

Недостаточно хорошее согласование данных различных исследователей, изучавших одни и те же соединения, обусловлено, вероятно, указанными выше экспериментальными трудностями; в сущности, все исследователи делают вывод о высокой энергии активации и необычно большом частотном коэффициенте для этих реакций. Несмотря на то, что это еще не вполне доказано, величины A и E_a , вероятно, возрастают с температурой с увеличением сложности строения молекулы.

Большие величины A и E_a характерны для большинства взрывчатых веществ (таблицы 34 и 35). В частности, большая энергия активации необходима

для обеспечения соответствующей устойчивости при низких температурах, а при повышенных температурах, кроме того, необходима также и большая реакционная способность. Энергия активации при разложении нитроэфиров хорошо согласуется с ее величиной, определенной по напряжению связи $RO-NO_2$.

Более затруднительно объяснить случаи больших значений величины A . Возможность возникновения длинных, устойчивых цепей реакции (длины цепи порядка 10^5-10^6 должны были бы объяснить некоторые из полученных результатов) не подтверждается экспериментальными данными за исключением может быть случая простых нитроэфиров в первой фазе. Для более сложных молекул получаются аналогичные скорости разложения в жидкой фазе, в растворе и в паровой фазе (таблица 34).

Таблица 35

Термическое разложение нитрамин и нитросоединений

Соединение	Температура, °C	E_a , ккал/моль	$\log_{10} A$	Источник	Примечание
Н и т р а м и н ы					
Этилендинитрамин	100—120	37,3	12,2	[26]	Твердое тело
	120—135	41,5		[26]	
Циклотриметилентри- нитрамин	135—145	51,5	12,8	[26]	Твердое тело
	184—254	30,5		[27, стр. 677]	
	213—299	47,5	18,5	[28]	Жидкость 5%-ный раствор в дидициклогексилфталате
	201—280	41	15,46	[28]	
	195—280	41,5	15,55	[28]	
Циклотетраметилентетранитрамин	371—314	52,7	19,7	[28]	Жидкость
Н и т р о н и т р а м и н ы					
2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин	211—260	38,4	15,4	[27, стр. 677]	Жидкость
	140—150	55,5	24,5	[3]	
Н и т р о с о е д и н е н и я					
Тринитротолуол	270—310	34,4	11,4	[27, стр. 977]	Жидкость
		53	19	[3]	
Пикриновая кислота	380—430	58,6	22,5	[3]	Жидкость
		53,6	14,6	[29]	
Нитрометан					Газ

В более сложных молекулах энергия от ряда степеней свободы молекулярного движения может способствовать активации связи $RO-NO_2$, увеличивая таким образом вероятность разрыва связи. Филлипс [23] предположил, что образование активированного комплекса, предшествующее разрыву связи, сопровождается большой положительной энтропией активации, обусловленной уменьшением отталкивания между соседними нитратными группами. Несмотря на то, что эти соображения могут объяснить, почему величина A выше ее классического значения, вероятно, некоторые из очень больших значений, встречающихся в литературе, объясняются сложностью процесса разложения и трудностью оценки тепловых и автокаталитических эффектов при измерении во время опытов.

Разложение нитрамин и нитросоединений. Несмотря на то, что отличающиеся от нитроэфиров органические взрывчатые вещества не использовались широко в прошлом в качестве топлив, их применение открывает интерес-

ные возможности разработки новых составов. Было показано, что ряд сильных взрывчатых веществ, содержащих тринитротолуол, пентаэритролтетранитрат и циклонит, будут гореть без детонации при скоростях разложения, сравнимых со скоростями взрывчатых топлив.

Медленное термическое разложение нитраминов и нитросоединений во многих отношениях аналогично разложению нитроэфиров. Было обнаружено, что многие из этих реакций подчиняются кинетике реакций первого порядка. Опубликованные кинетические данные приведены в таблице 35. Большие энергии активации и высокие значения частотного коэффициента характерны для всех взрывчатых соединений. Автокаталитическая и термические эффекты усложняют простую картину мономолекулярной реакции, как и в случае разложения нитроэфиров. Это может объяснить некоторые из противоречиво больших значений A и E_a , приведенных в опубликованных работах для случаев тринитротолуола и тетрила. Робертсон [28] приписывает уменьшение скорости разложения циклонита в растворе затуханию цепной реакции, которая возникает в чистой жидкости.

Изучение продуктов разложения позволило установить более значительную разницу между механизмами разложения нитраминов и нитроэфиров. Несмотря на то, что в первой ступени последней реакции, по-видимому, происходит выделение NO_2 , с последующим приведением к NO , большая часть азота из нитраминов появляется сначала в виде закиси азота N_2O . Разрушение связи $\text{RN}-\text{NO}_2$ для получения двуокиси азота не является существенным процессом при разложении нитраминов. Эта разница иллюстрируется различием в составе газообразных продуктов разложения нитраминов и нитроэфиров, как показано в таблицах 33 и 36. Так как конечная ступень горения взрывчатого вещества, по-видимому, должна состоять в восстановлении окис-

Таблица 36

Состав продуктов медленного разложения нитраминов

Соединение	Температура, °C	Газы, молей/моль						Жидкие продукты	Источник
		NO	N ₂ O	N ₂	H ₂	CO	CO ₂		
Этилендинитрамин	195	0,10	1,4	0,39	—	0,028	0,065	CH ₃ CHO, H ₂ O	[27, стр. 677]
Циклотриметилентринитрамин	225	0,54	0,98	1,16	0,09	0,40	0,48	CH ₂ O, H ₂ O	[28]
Циклотриметилентринитрамин, 5%-ный раствор в тринитротолуоле	220	0,70	0,63	1,65	0,20	0,57	0,83	CH ₂ O, H ₂ O	[28]
Циклотетраметилентетранитрамин	280	0,95	1,51	1,16	—	0,57	0,64	CH ₂ O, H ₂ O	[28]

лов азота, образующихся на ранних ступенях реакции за счет образования окиси углерода и водорода, то можно ожидать определенной разницы между горением топлива типа нитрамина и нитроэфира вследствие преобладания в реакции, происходящей в газовой фазе, N_2O или NO .

Сравнение данных таблиц 34 и 35 показывает, что класс нитраминов имеет большую устойчивость при низких температурах, чем нитроэфир. Отсюда можно заключить, что для горения нитрамина необходима более высокая температура поверхности. Как показано в § 4, это предполагает, что зависимость скорости горения нитрамина от температуры должна быть малой. Такие опыты не были опубликованы.

Термическое разложение твердых окислителей. Из различных твердых окислителей, которые широко применялись в ракетах, можно указать только на азотнокислый аммоний, термическое разложение которого широко исследовалось [30]. Робертсон [16] нашел, что разложение в промежуток температур от 243 до 361° С подчиняется уравнению мономолекулярной реакции

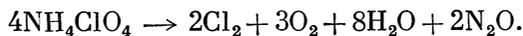
$$k = 10^{13,8} e^{-40500/RT} \text{ сек}^{-1}.$$

Закись азота и вода являются почти единственными продуктами разложения жидкого азотнокислого аммония при низких температурах. При более высоких температурах были обнаружены NO₂, NO и N₂, по-видимому, являющиеся результатом разложения в паровой фазе. Путем применения в качестве индикатора N¹⁵ недавно было показано, что закись азота образуется из реакции группы аммония с нитратной группой [31]. Из изотопической молекулы N¹⁵H₄N¹⁴O₃ образуется исключительно изомер N¹⁵N¹⁴O. Фридман и Бигель-эizen [31] предлагают следующий механизм дегидрации:

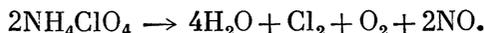


Оказалось, что некоторые катализаторы ускоряют разложение азотнокислого аммония. В частности, эффективны соединения хрома. Этот эффект был использован для увеличения скорости горения азотнокислого аммония, который в противном случае горит очень медленно [5, стр. 572—579].

Термическое разложение хлорнокислого аммония изучали Додэ [32], а также Бэркомшоу и Ньюмен [92]. Реакция оказалась сложной; разложение начиналось при температуре около 200° С и при температуре 450° С оно происходило еще настолько медленно, что его можно было изучать. При температурах ниже 300° С основные продукты разложения определяются уравнением



При температурах выше 350° С более подходящим для продуктов реакции является следующее уравнение:



Интерпретация результатов опытов далее затрудняется возникновением периода индукции, на продолжительность которого влияет присутствие примесей и изменение кристаллической структуры, которые имеют место при 240° С. Двоокись марганца и окись железа являются катализаторами процесса разложения. Шульц и Деккер [93] объяснили данные опытов Бэркомшоу и Ньюмена с точки зрения топохимической реакции, начинающейся на кристаллической поверхности около ядра и полусферически распространяющейся внутрь кристалла.

Хлорноокислый калий разлагается при нагревании, давая хлористый калий и кислород. Разложение начинается при температуре около 500°C . Отто и Фрай [33] показали, что реакция в интервале температур от 536 до 617°C является мономолекулярной. Из их результатов можно вывести уравнение скорости

$$k = 10^{14,0} e^{-60800/RT} \text{ сек}^{-1}.$$

Большая энергия активации вместе с нормальным частотным коэффициентом характеризуют устойчивость вещества при низких температурах. Несколько более сложный процесс разложения был указан в недавних исследованиях Бэркомшоу и Филлипса [94]. Разложение можно катализировать рядом агентов, среди которых наиболее эффективными оказались окись железа и двуокись марганца.

Недавно было показано, что твердый хлорноокислый калий и газовая сажа реагируют друг с другом при сравнительно низких температурах (от 320 до 385°C) со скоростью, очень большой для реакции нормальной диссоциации хлорноокислого калия в хлористый калий и кислород; эта реакция является ступенью, определяющей скорость [34]. Возможно, что подобные процессы имеют место при горении составного ракетного топлива.

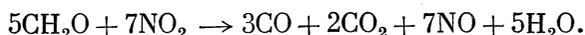
Азотнокислые натрий и калий также являются сравнительно устойчивыми окислителями. При нагреве они сначала теряют часть своего кислорода и превращаются в нитриты. Показано [35], что эта реакция для NaNO_3 начинается при 255°C и при 286°C — для KNO_3 . При более высоких температурах нитриты разлагаются, образуя окиси и перекиси щелочных металлов. Выделяется большее количество кислорода и окиси азота. Разложение KNO_3 происходит быстро при 1000°C , но менее быстро, чем горение KNO_3 .

Реакции в газовой фазе. Различные наблюдения над медленным разложением взрывчатых веществ показывают, что горение топлива, происходящее в тонкой зоне разложения, приводит к образованию горючей газовой смеси. Горение этого газа вблизи поверхности топлива дает много энергии, необходимой для поддержания первичного разложения. Горючая смесь может содержать такие газы, обуславливающие реакцию восстановления, как формальдегид и другие более сложные органические обломки, окись углерода и водород, а также такие окислители, как двуокись азота, окись азота, закись азота, кислород и сравнительно инертные конечные продукты: азот, вода и углекислота. Знание кинетики различных реакций, которые могут возникать в таких смесях, представило бы очевидную ценность для понимания всего процесса горения. К сожалению, были изучены только некоторые из этих реакций.

Реакция между двуокисью азота и формальдегидом была изучена Поллардом и Вудвордом [36, стр. 760, 767], а также Поллардом и Уайеттом [37]. Реакция протекает равномерно в интервале температур от 118 до 160°C . Скорость реакции пропорциональна $p_{\text{CH}_2\text{O}} p_{\text{NO}_2}$. Величина k определяется равенством

$$k = 10^{7,1} e^{-15100/RT} \text{ 1/моль} \cdot \text{сек}.$$

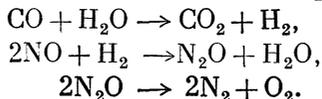
При температурах выше 160°C скорость возрастает более быстро; при температуре около 180°C реакция становится взрывной. Медленная реакция может быть представлена общим уравнением



Взрывная реакция приводит к образованию большого количества N_2 и CO_2 , а также окиси азота и малого количества CO . Переход от медленной реакции к взрыву возникает, по-видимому, с помощью теплового механизма.

Окисление CO с помощью NO_2 является более медленным, чем окисление формальдегида, и, таким образом, вероятно, не существенно на первых ступенях горения, когда присутствует NO_2 [38].

В последних ступенях реакции в пламени главными реагентами являются NO , CO и H_2 . Окись азота представляет собой относительно устойчивый газ, медленно разлагающийся на N_2 и O_2 только при 1200°C [39]. Он медленно реагирует с окисью углерода, участвуя в однородном процессе третьего порядка в промежутке температур от 1380 до 1580°C [40]. При более низких температурах реакция является гетерогенной и катализируется с помощью водяных паров [41]. Предполагаемый ход ее выражается уравнениями



Реакция между NO и H_2 [42] протекает медленно при 900°C . Она также подчиняется кинетике реакций третьего порядка, как и большинство реакций, содержащих окисление NO .

§ 3. Горение двухкомпонентных ракетных топлив. Многие исследования разложения чистых взрывчатых веществ, описанные в предыдущем параграфе, указывают на химические реакции, которые, как можно ожидать, происходят при горении двухкомпонентного ракетного топлива. Такой подход к пониманию механизма процесса был отмечен Боуном [25] и Адамсом [95, стр. 277]. Нужно иметь в виду, что эти опыты производились с простым топливом, которое используется для старта; реакция, вообще говоря, проходила в одной фазе. При этих условиях наблюдается только единичная реакция или ряд реакций, тесно между собой связанных. С другой стороны, при горении топлива можно встретиться с рядом реакций, сильно отличающихся по химическому характеру и физической обстановке, в которой они происходят. При

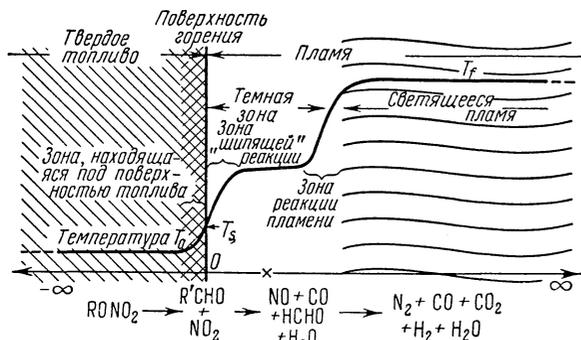


Рис. 138. Схема зоны горения двухкомпонентного топлива.

любом подробном описании процесса горения должно приниматься во внимание физическое и химическое взаимодействие этих последовательных ступеней реакции.

Так как горение топлива происходит «параллельными слоями», то целесообразно описать горение как одномерный процесс, изменяющийся по пространственному параметру, нормальному к поверхности горения. Вследствие плохой теплопроводности топлива на малом расстоянии от поверхности горения не подвержено значительному влиянию процесса горения. По мере приближения к поверхности горения под влиянием теплопроводности и химической реакции топливо прогревается; температура возрастает, может произойти плавление и на поверхности топливо полностью разлагается с образованием летучих веществ. Далее эти летучие продукты разложения реагируют в газовой фазе и при высокой температуре пламени окончательно превращаются в конечные продукты горения. Эта последовательность реакций схематически показана на рис. 138.

Удобно выбрать такую систему координат, чтобы положение поверхности горения оставалось неизменным. Так как топливо через зону горения перемещается слева направо, то продукты каждой ступени реакции образуют реагенты для следующей ступени до тех пор, пока не возникнут конечные продукты, находящиеся в термодинамическом равновесии при высокой температуре пламени. Теплопередача путем теплопроводности в обратном направлении, из области более высокой в область более низкой температуры, поддерживает температуру реагентов на уровне, необходимом для протекания реакции. Таким образом устанавливается стационарное состояние, характеризующееся постоянными потоками массы и энергии через зону реакции и устойчивыми градиентами концентрации и температуры. Все производные по времени равны нулю. Такую одномерную модель можно экспериментально осуществить с помощью длинного цилиндрического стержня, горящего с одного конца. Покрытие боковых поверхностей менее горючим веществом дает возможность получить горение только на торцовой поверхности шашки (фотография 20). Горение таких шашек происходит весьма регулярно, легко воспроизводится и представляет собой удобное средство для ведения различных наблюдений над процессом горения.

Зона, лежащая под поверхностью горения. Слои топлива, лежащие непосредственно под поверхностью горения, нагреваются вследствие теплопроводности от относительно горячей поверхности шашки¹⁾. Это возрастание температуры вызывает разложение нитроцеллюлозы и нитроглицерина на малом расстоянии от поверхности. Как было показано § 2, такое разложение является экзотермическим процессом, который вызывает дальнейший нагрев зоны, лежащей под поверхностью горения.

Вторым типом реакции, которая вызывает нагрев зоны, лежащей под поверхностью горения, является реакция между нитроэфиром и стабилизатором, представляющим собой обычно такие ароматические соединения со слабым основанием, как дифениламин или этилцентралит (sum — диэтилдифенилмочевина). Назначение стабилизаторов состоит в том, что они взаимодействуют с окисями азота, образующимися при самопроизвольном разложении нитроэфиров во время хранения, что предотвращает возникновение ускоряющейся автокаталитической реакции. При более высоких температурах эти вещества могут реагировать непосредственно с нитроэфирами в сильно экзотермической реакции. Значение этого процесса показывается опытами, в которых с помощью термопары измерялась температура внутри нагретой пороховой шашки [43]. Эта температура возрастает выше температуры нагревающей бани; если температура бани достаточно высока, то вещество в навеске воспламеняется. Такой саморазогрев более значителен для топлив, содержащих относительно малые количества стабилизатора, чем для топлив с малым его количеством или совсем без стабилизатора. Дифениламин реагирует при тех же условиях более энергично, чем централит, и, таким образом, является стабилизатором, менее удовлетворяющим условиям хранения при высокой температуре. Значение этих реакций для процесса горения доказывается следующим наблюдением: небольшой стержень, содержащий значительные количества стабилизатора, будет гореть спокойно в инертной среде при атмосферном давлении и температуре 35° С, тогда как топлива, содержащие только нитроцеллюлозу и нитроглицерин, не будут гореть при давлениях ниже 14 кг/см² и температуре 35° С [44, 84]. По-видимому, при низких давлениях

¹⁾ В данном изложении мы будем пренебрегать влиянием излучения, проникающего внутрь шашки. Это дает хорошее приближение для случая топлива, содержащего такие затемняющие вещества, как газовая сажа, или для случая малого стержня, горящего с конца при низком давлении, когда объем излучающего пламени мал и пламя расположено на некотором расстоянии от поверхности горения. Влияние излучения в тех случаях, когда оно существенно, рассмотрено в § 4.

к поверхности горения возвращается из зоны пламени только небольшое количество энергии. Эти экзотермические реакции, имеющие место в твердой фазе под поверхностью горения, должны давать значительную часть энергии, необходимой для разложения поверхностных слоев топлива и транспортировки продуктов в зону реакции пламени.

Тепловой баланс для любой плоскости зоны горения (рис. 139) имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \dot{m} \frac{\partial}{\partial x} (c_p T) + \dot{q}_x = 0, \quad (3.1)$$

где x есть расстояние от поверхности горения, k — коэффициент теплопроводности, \dot{m} — массовая скорость горения, c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении и \dot{q}_x — скорость выделения тепла, обусловленного химической реакцией в плоскости x . Первый член в уравнении представляет собой скорость изменения теплосодержания на единицу объема, обусловленного теплопроводностью; второй член — скорость изменения теплосодержания, обусловленного потоком массы; третий член — скорость выделения тепла для химической реакции. Для упрощения допустим, что для твердой фазы k и c_p являются постоянными. При этом упрощении уравнение (3.1) примет вид

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \dot{m} c_p \frac{\partial T}{\partial x} + \dot{q}_x = 0. \quad (3.2)$$

К сожалению, величина \dot{q}_x содержит скорости реакций экзотермического разложения. Их зависимость от температуры содержит экспоненциальный множитель типа Аррениуса. Тогда уравнение не может быть решено точно, даже если для оценки \dot{q}_x известны соответствующие кинетические и термодинамические коэффициенты. Однако вне области высокой температуры, близкой к поверхности горения, вследствие больших энергий активации этих экзотермических процессов (§ 2) величина \dot{q}_x будет мала. Качественно величина \dot{q}_x будет увеличивать крутизну градиента температуры вблизи поверхности горения.

Если мы сделаем дальнейшее приближение, положив $\dot{q}_x = 0$, то уравнение (3.2) можно проинтегрировать:

$$T - T_0 = (T_s - T_0) e^{\dot{m} c_p x / k}, \quad (3.3)$$

где T_0 есть начальная температура топлива и T_s — температура на поверхности горения. Типичное двухкомпонентное ракетное топливо может иметь следующие свойства:

$$\begin{aligned} \text{плотность} &= 1,6 \text{ г/см}^3, \\ c_p &= 0,35 \text{ кал/г}^\circ, \\ k &= 5 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см сек}^\circ. \end{aligned}$$

Если мы положим $T_0 = 25^\circ \text{C}$ и допустим, что величина T_s равна 300°C , то можно вычислить T в зависимости от x для различных значений скорости горения. Результаты таких вычислений показаны на рис. 139.

Форма профиля температур и зависимость толщины зоны нагрева от скорости горения были экспериментально выявлены Клейном, Ментсером, фон Эльбе и Льюисом [45] с помощью очень тонких термомпар. Некоторые из этих данных воспроизведены на рис. 140.

Очевидно, что в процессе горения участвует очень тонкий слой на поверхности палочки топлива. При уменьшении скорости горения толщина этого нагретого слоя быстро возрастает и тепло, доставляемое протекающими

в нем экзотермическими реакциями, составляет все возрастающую долю полной энергии, необходимой для поддержания горения. В отличие от энергии, передаваемой от зоны пламени к поверхности, при уменьшении давления и падении скорости горения полное количество тепла от этого источника может действительно возрастать. Экспериментально было показано, что для большинства двухкомпонентных ракетных топлив показатель степеней давления в уравнении скорости горения становится меньше при уменьшении скорости горения в области низких давлений. Обычно наблюдается также, что медленно горящие топлива имеют меньшее значение показателя степени давления при низких давлениях, чем топлива, горящие быстро. Так как большинство ракетных двигателей работает при относительно низких давлениях, ниже 140 кг/см^2 , то реакции в зоне, расположенной под поверхностью, могут представлять собой значительную практическую важность и заслуживают более тщательного изучения.

Температура поверхности. В предыдущих параграфах за исходную температуру была выбрана температура поверхности горения. Очевидно, что этой величине трудно дать определение и еще более трудно измерить экспериментально. В этой зоне градиент температуры является наибольшим; тепловое

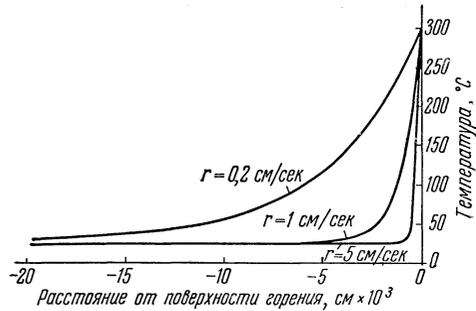


Рис. 139. Расчетный профиль температуры вблизи поверхности горения топлива для различных скоростей горения.

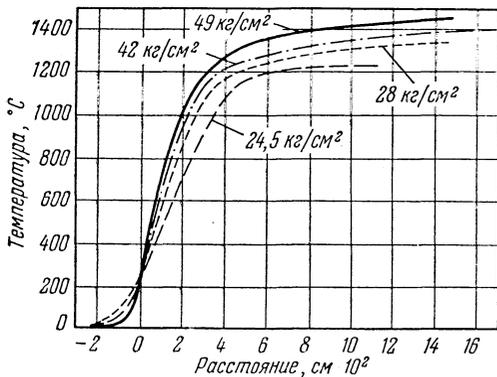


Рис. 140. Экспериментальные профили температуры вблизи поверхности горения. Нитроцеллюлоза (13, 15% N) + 1% этилцентралита. Принимается, что температура поверхности горения равна $T = 250^\circ \text{C}$ (из [45]).

равновесие между различными степенями свободы реагирующих веществ может быть нарушено химическим возбуждением, а расположение самой поверхности оказывается неопределенным благодаря плавлению и вспениванию. Тем не менее вследствие полезности понятия температуры поверхности при рассмотрении различных характеристик процесса горения целесообразно попытаться установить приближенное значение температуры вблизи поверхности горения. Был сделан ряд попыток экспериментально измерить эту величину.

Изучая плавление мелких металлических частиц и разложение карбонатов щелочных земель, введенных в топливо, Дэниелс, Уилфонг и Пеннер [4] нашли, что температура поверхности выше 1000°C . Эта величина, по-видимому, сильно завышена, так как поверхность горячей шашки не светится. Наблюдаемые экспериментальные результаты могут быть обусловлены каталитическими реакциями на поверхности твердых частиц, что было обнаружено с помощью стержневой термопары, введенной в пламя горящего топлива [45], или же изменениями условий теплопередачи к твердым частицам, которые могут быть выброшены с поверхности топлива в пламя, обладающее очень большим градиентом температуры.

Количество тепла в поверхностных слоях мгновенно сгорающей топливной палочки было калориметрически измерено Аристовой и Лейпунским [46]. Если принять, что распределение температуры в зоне, лежащей под поверхностью горения, подчиняется уравнению (3.3), то количество аккумулированного тепла будет равно

$$q = \int_{-\infty}^0 (T - T_0) \rho c_p dx = (T_s - T_0) \rho c_p \int_{-\infty}^0 e^{\dot{m} c_p x / h} dx. \quad (3.4)$$

Тогда

$$T_s = T_0 + \frac{q \dot{m}}{\rho k}. \quad (3.5)$$

Таким способом было показано, что температура поверхности двухкомпонентного ракетного топлива оказалась равной $330^\circ \pm 45^\circ \text{C}$. Для однокомпонентного ракетного топлива (нитроцеллюлозы) эта температура равна $252^\circ \pm 48^\circ \text{C}$. При применении уравнения (3.3) предполагается, что химическая реакция в твердой фазе не сопровождается выделением тепла. Так как это предположение не выполняется, то величина T_s , определяемая уравнением (3.5), будет слишком малой. Эти измерения были сделаны при атмосферном давлении, когда влияние нагрева слоя, лежащего под поверхностью горения, могло быть большим, поэтому указанное допущение может вызвать значительную погрешность.

Непосредственное измерение профиля температуры с помощью термопар, рассмотренное в предыдущем параграфе, также дает возможность определить величину T_s . В соответствии с уравнением (3.3) график зависимости $\ln(T - T_0)$ от x должен быть прямолинейным. Оказалось, что такая зависимость относится к случаю низкой температуры, но при более высоких температурах график приобретает значительную кривизну [45], обусловленную наличием члена, соответствующего теплоте реакции, который был отброшен при выводе уравнения (3.3). Точка, в которой происходит отклонение от линейного закона, характеризует ту поверхность в зоне горения, где выделение тепла становится значительным. Эту поверхность нужно считать поверхностью горения. Таким путем было установлено, что для однокомпонентного ракетного топлива температура поверхности равна около 250°C . В этом случае учет члена, соответствующего теплоте реакции, даст несколько более высокую температуру.

Наконец, может представлять интерес определение верхнего предела температуры поверхности на основании измеренной скорости разложения нитроцеллюлозы и нитроглицерина. Следуя Дэниелсу и др. [4], мы нашли, что число нитратных групп в одном кубическом сантиметре типичного двухкомпонентного ракетного топлива равно $1,07 \cdot 10^{22}$. При скорости горения в 1 см/сек поверхностная зона реакции будет иметь эффективную толщину порядка 10^{-3} (см. рис. 140). Скорость реакции мономолекулярного разложения, необходимая для получения скорости горения в 1 см/сек , будет равна

$$-\frac{dn}{dt} = kn = 1,07 \cdot 10^{22} / \text{см}^2 \text{сек}, \quad (3.6)$$

$$n = 1,07 \cdot 10^{19} / \text{см}^2. \quad (3.7)$$

$$k = 10^3 / \text{сек}, \quad (3.8)$$

где n есть число нитратных групп в зоне реакции и k — постоянная скорости. Из таблицы 34 мы имеем:

$$k = 10^{20} e^{-48000/RT_s}, \quad (3.9)$$

а из уравнений (3.8) и (3.9) получим, что температура поверхности¹⁾ равна

$$T_s = 617^\circ \text{K} = 344^\circ \text{C}.$$

Увеличение или уменьшение толщины зоны реакции на величину, равную одному порядку, дает температуры 310 и 383° С соответственно. Так как на поверхности, по-видимому, имеет место разложение, по крайней мере отчасти, с помощью быстрого автокаталитического механизма, то эти величины, вычисленные для одиночного мономолекулярного процесса, должны дать верхний предел температуры поверхности.

Хотя ни один из этих результатов не является полностью удовлетворительным, температура поверхности типичного двухкомпонентного ракетного топлива, горящего при умеренном давлении, по-видимому, составляет около 300° С.

Зона реакции в пламени. Когда стержень из двухкомпонентного топлива горит с одного конца в инертной атмосфере при давлениях ниже 14 кг/см², то его пламя не светится [44, 84]. При повышении давления инертного газа светящаяся зона пламени появляется на некотором расстоянии от поверхности горения (фотография 20). Дальнейшее увеличение давления приближает светящуюся пламя к поверхности; при давлении 70 кг/см² темную зону между поверхностью топлива и светящимся пламенем различить становится уже трудно. Для типичного двухкомпонентного топлива длина темной зоны, находящейся между поверхностью горения и светящимся пламенем, определяется по формуле

$$l = \frac{8790}{p^3},$$

где l есть длина темной зоны в сантиметрах и p — давление в килограммах на квадратный сантиметр.

Тепло, выделяющееся в реакции, не сопровождающейся свечением пламени, приблизительно равно 500 кал/г и составляет менее половины тепла, выделяющегося при полной реакции через светящуюся зону пламени (рис. 141). Количество продуктов реакции при переходе от несветящейся к светящейся стадии изменяется аналогичным образом (рис. 142). В реакции, которая сопровождается свечением, выделяется большое количество окиси углерода и окиси азота. Окись азота расходуется в светящейся зоне пламени. Количество окиси углерода уменьшается, количество углекислоты возрастает, а водород образуется в результате реакции водяного газа.

Таким образом, пламя, в котором происходят реакции, может быть разделено на две области с резко отличающимися свойствами; в этих областях имеют место различные химические процессы. Несветящаяся область была названа «шипящей» зоной, так как газы, отбрасываемые со значительной скоростью в направлении, нормальном к поверхности горения, создают шипящий звук. Характер движения газообразных продуктов показывает, что зона реакции должна быть расположена очень близко к поверхности горения. Светящуюся зону обычно называют зоной пламени, чтобы отличить ее от «шипящей» зоны, но эта терминология неудачна, так как она может привести к неправильному пониманию зоны горения как весьма широкой области.

Профиль температуры в «шипящей» зоне нитроцеллюлозы был измерен с помощью метода термомпар, описанного выше. На рис. 140 представлена

¹⁾ Дэниелс аналогичным методом [4] получил более высокое значение T_s . Однако он использовал для A «нормальное» значение $3 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, т. е. не зависящий от температуры член в уравнении скорости, а не экспериментальное значение, приведенное здесь. Хотя Дэниелс не вычислил значение для A , однако рассмотрение его данных [81], если принять естественные предположения о природе продуктов разложения, показывает, что это значение не будет сильно отличаться от 10^{19} сек^{-1} .

экспериментальная кривая температуры в зависимости от расстояния для нескольких давлений. Можно ожидать, что градиент температуры вблизи поверхности горения с увеличением давления возрастает, так как реакция в газовой фазе ускоряется. «Шипящая» зона реакции оказывается очень тонкой, простираясь лишь на глубину нескольких сотых сантиметра от поверхности горения. Это расстояние во много раз меньше длины темной зоны, измеренной при сравнимых давлениях. За этой узкой зоной реакции температура в «шипящей» зоне выходит за уровень примерно 1400°C . Последняя величина находится в удовлетворительном согласии с величинами, полученными для

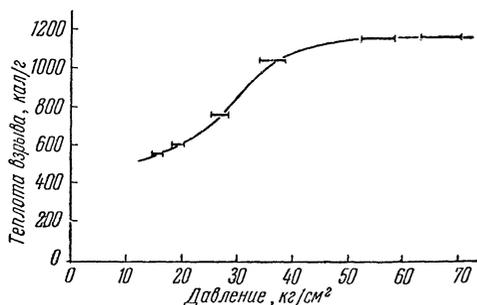


Рис. 141. Зависимость теплоты взрыва от начального давления инертного газа, топливо HES4016 (по [44]).

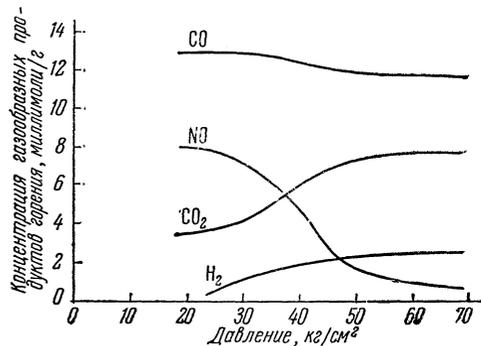


Рис. 142. Зависимость концентрации продуктов горения от начального давления инертного газа, топливо HES4016 (по [44]).

двухкомпонентного топлива путем спектроскопического измерения интенсивности полос поглощения окиси азота в пламени [85]. Этот метод, будучи менее точным, чем метод термопар, имеет то преимущество, что постороннее тело не вводится в пламя. Вычисления, основанные на измеренных величинах теплоты «шипящей» реакции, и анализ ее продуктов приводят к подобным же значениям температуры «шипящей» зоны.

Результаты, полученные в предыдущем параграфе, показывают, что реакция в светящемся пламени следует за периодом относительной неактивности в наружных областях «шипящей» зоны. Причина этого запаздывания начала конечного ряда реакций не известна. Мы можем сравнить это запаздывание с периодом индукции, часто наблюдаемым в реакциях, протекающих в газовой фазе. Исчерпание некоторого вещества, вызывающего обрыв цепей, образование критической концентрации некоторых автокаталитических промежуточных веществ или достижение критической температуры приводят к тепловому взрыву, который может вызвать внезапное ускорение реакции. В этой области не было сделано измерений профиля температуры, но на основании остроты края светящегося пламени можно заключить, что градиент температуры получается в этом случае большим. Температура полностью прореагировавшего пламени была измерена оптическими методами [87]. Было обнаружено хорошее согласование с вычисленными величинами при учете потерь тепла в экспериментальной установке. Окончательные продукты реакции находятся в равновесии при температуре пламени топлива.

На рис. 138 наглядно представлена качественная картина процесса горения.

§ 4. Скорость горения ракетных топлив. Линейная скорость горения топлива, а также характер зависимости скорости горения от внутренних свойств топлива и от условий, при которых оно горит, являются факторами большой важности при определении пригодности топлива для применения

в ракетных двигателях. Определение факторов, влияющих на скорость горения, является первым объективным и главным оправданием изучения механизма процесса горения. Наоборот, изучение влияния данной переменной на скорость горения может дать важные сведения о механизме горения. В этом параграфе мы будем следовать обоим этим направлениям: во-первых, описывать зависимость скорости горения от внутренних и внешних свойств топлива и, когда возможно, связывать эту зависимость с механизмом горения; во-вторых, использовать результаты эмпирического изучения скорости горения для дальнейшей разработки качественной картины процесса горения, изложенной в предыдущем параграфе.

Экспериментальные измерения скорости горения. Двухкомпонентные топлива применялись в артиллерии в течение многих лет, прежде чем стали широко использоваться в ракетах. Поэтому не удивительно, что ранние исследования скоростей горения были выполнены при условиях, соответствующих характеристикам артиллерийских орудий. Измерение изменения давления по времени в камере орудия или, что более удобно, в замкнутой камере, где изменение объема камеры вследствие перемещения снаряда не происходит, позволяет определить линейную скорость горения. Однако вычисление скорости горения по таким осциллограммам изменения давления по времени является трудоемким процессом, требующим ряда предположений и приближений. На самом деле подобное вычисление выполняется редко; вместо этого для характеристики и сравнения артиллерийских порохов используется величина, названная «быстротой», в которой содержится линейная скорость горения и геометрия заряда. Кроме того, метод замкнутой камеры, применяемый для измерения скорости горения, менее всего пригоден в области низкого давления, представляющей наибольший интерес для ракет.

Широкое развитие ракет на твердом топливе в начале второй мировой войны привело к разработке более совершенных методов изучения ракетных топлив. В методе, основанном на использовании сосуда с отверстием, заряд топлива воспламеняется в камере, снабженной соплом Вентури, имитируя ракетный двигатель. При этом регистрируется изменение давления во времени. Для нейтрально горящего заряда давление в камере остается примерно постоянным. Линейная скорость горения при среднем давлении в камере в период горения вычисляется непосредственно по толщине свода шашки и измеренному времени горения. Такие измерения очень пригодны в баллистике, так как условия, при которых горит заряд, можно приблизить к условиям, имеющим место при полете ракеты¹⁾. Этот метод менее пригоден для измерения скоростей горения, так как требуются шашки топлива относительно большого размера, что затрудняет применение метода в лаборатории, а относительно плохая точность измерений не дает возможности выявить небольшие изменения, существенные при фундаментальных исследованиях.

Необходимость в правильном лабораторном методе определения скоростей горения была выявлена очень рано, в ходе изучения горения ракетных топлив. Такой метод основан на использовании горения стержня [47]. В этом методе²⁾ длинный цилиндрический стержень помещается в сосуд и воспламеняется с одного конца; в сосуде с помощью инертного газа поддерживается

¹⁾ Однако эти статические испытания, при которых ракетный двигатель прикрепляется к неподвижному испытательному стенду, в точности не воспроизводят силы, действующие на заряд топлива, обусловленные движением ракеты в полете. Противодействующая сила, обусловленная ускорением ракеты в период горения, а также центробежная сила, вызванная вращением в случае гироскопически стабилизированной ракеты, не будут влиять на скорость горения ракетного топлива, но будут воздействовать на суммарную характеристику заряда, обусловленную перемещением или разрывом топливного заряда.

²⁾ Несколько остроумных методов, которые могут быть пригодны для лабораторных исследований, были также разработаны в Англии. Но они еще не описаны в открытой литературе.

давление желаемой величины. Боковая поверхность стержня покрыта соответствующим негорючим веществом, предотвращающим распространение пламени вдоль поверхности пашки. Поверхность горения в таком случае остается плоской и нормальной к оси стержня. Горение происходит под приблизительно постоянным давлением; скорость горения определяется путем непосредственного измерения времени, необходимого для горения стержня измеренной длины. Этот метод отличается быстротой и точностью, а небольшие образцы, требующиеся при опыте, можно легко изготовить в мастерской с несложным оборудованием. Скорость горения, измеряемая этим методом, определяется почти исключительно по давлению и температуре, при которых производятся измерения, а также по составу и физической структуре образца топлива. Поэтому он хорошо подходит для исследований этих переменных. С другой стороны, применение экспериментальных данных, полученных с помощью этого метода, для определения характеристик заряда, горящего в ракетном двигателе, должно быть сделано с некоторой осторожностью, так как при указанных выше условиях на горение влияет геометрия заряда и камеры (см. последнюю часть § 4), а также основные переменные, перечисленные выше.

Зависимость скорости горения от давления. Мы уже отмечали, что линейная скорость горения сильно возрастает с увеличением давления, при котором топливо горит, и эта зависимость при постоянной температуре приближенно выражается законом Вьейля (уравнение (4.1))

$$r = bp^n. \quad (4.1)$$

Здесь b , n и a (см. далее уравнение (4.3)) являются постоянными, характеризующими химический состав топлива. Они могут изменяться в зависимости от температуры.

Были предложены другие формы закона горения. В прошлом в баллистике применялась простая формула

$$r = br, \quad (4.2)$$

поскольку она пригодна для баллистических расчетов и с достаточной точностью представляет закон горения простого однокомпонентного топлива (нитроцеллюлозы). Однако эта формула не описывает достаточно хорошо свойства большинства ракетных топлив.

В частности, Мюрауром с сотрудниками [48] отстаивалась линейная зависимость

$$r = a + br. \quad (4.3)$$

Это уравнение описывает свойства многих двухкомпонентных топлив так же хорошо или даже лучше, как и степенной закон (уравнение (4.1)). Обе зависимости (уравнения (4.1) и (4.3)) дают аналогичные результаты в диапазоне давлений, обычно представляющих интерес для ракетной техники; они широко применяются в расчетах баллистики ракет.

Тщательные измерения, произведенные до давлений, равных нескольким атмосферам, показали, что для многих двухкомпонентных топлив скорость горения может быть представлена очень точно в широком диапазоне давлений с помощью комбинированной формулы

$$r = a + br^n. \quad (4.4)$$

Для большинства топлив величина a мала, а n не сильно отличается от единицы, так что уравнение (4.4) аппроксимируется либо уравнением (4.1), либо уравнением (4.3). Для большинства гетерогенных топлив, содержащих различные ускорители процесса горения, и для большинства топлив при очень низких давлениях даже уравнение (4.4) не пригодно для описания их сложных характеристик.

Очевидно, что никакой простой закон не может быть использован как закон зависимости скорости горения от давления. Однако могут быть сделаны следующие обобщения.

1. При высоких давлениях (в диапазоне от нескольких единиц до десятков атмосфер в зависимости от химического состава) скорость горения является плавной функцией давления и может быть представлена адекватно с помощью уравнений (4.1) и (4.3) или, более точно, уравнением (4.4).

2. При промежуточных давлениях зависимость скорости горения от давления может быть сложной и сильно подверженной влиянию химического состава. Иногда имеются такие области, где скорость горения не зависит от давления или обратно пропорциональна давлению.

3. При очень низких давлениях скорости горения большинства топлив экстраполируются к конечной скорости (при нулевом давлении), хотя топлива перестают гореть при давлениях, лежащих в промежутке от нескольких сотых атмосферы до нескольких атмосфер.

С позиций механизма процесса горения кажется, что при высоких давлениях большая часть энергии, необходимой для осуществления разложения на поверхности топлива (которое приводит к возвращению в прежнее состояние поверхности топлива и, таким образом, устанавливает скорость горения), переходит из области пламени с высокой температурой. Скорость передачи энергии к поверхности будет определяться теплопроводностью пламени и близостью области высокой температуры к поверхности горения. Так как скорости реакций в пламени сильно зависят от давления, то это обстоятельство будет приводить к увеличению передачи энергии и, таким образом, к плавному возрастанию скорости горения по мере увеличения давления.

При промежуточных давлениях зона пламени находится на некотором расстоянии от поверхности горения или совершенно отсутствует. Большая часть энергии, необходимой для поддержания давления, должна переходить из «шипящей» зоны. Реакции в этой области протекают с малой скоростью, но поддаются катализу. Они сильно зависят от химического состава топлива в отличие от реакций в пламени, которые фактически одинаковы для всех двухкомпонентных топлив. В результате в этой области давления зависимость скорости горения от давления является значительно менее регулярной.

При очень низких давлениях из газовой фазы к поверхности горения будет возвращаться очень небольшая энергия и скорость горения становится почти не зависящей от давления. Мюраур приписывает независящее от давления слагаемое в его уравнении скорости горения (уравнение (4.3)) теплопроводности, не зависящей от давления. Этот вывод применим только к теплопроводности топлива в конденсированной фазе. Затем мы сталкиваемся с проблемой объяснения источника энергии, необходимого для поддержания высокой температуры поверхности горения; этот источник не должен зависеть от давления. Очевидно, что эта энергия, необходимая для поддержания горения при очень низких давлениях (при атмосферном давлении или ниже), должна поступать от экзотермических реакций, имеющих место в зоне нагрева, лежащей ниже поверхности горения.

Необходимо указать, что значения a для скорости горения при предельном низком давлении, полученные путем применения уравнения (4.3) к скоростям горения, измеренным в области высокого давления, являются ненадежными вследствие неопределенности зависимости скорости горения от давления при низких его значениях. Только при распространении измерений скорости горения на очень низкие давления, преимущественно на атмосферное или еще более низкие, получается значение a , которое может быть естественно интерпретировано указанным образом.

Зависимость скорости горения от начальной температуры. Изменение скорости горения при изменении начальной температуры топлива сравнитель-

но мало для химического процесса и обычно составляет менее 5% на 10° С, а часто и значительно меньше. Попытки объяснить, исходя из энергии активации, этот малый температурный коэффициент для процесса, который определяет скорость реакции, приводят к неправдоподобно низким значениям энергии активации или к невероятно высоким значениям температуры поверхности. Однако из анализа природы процесса горения, описанного в предыдущих параграфах, очевидно, что такая простая интерпретация не может быть сделана. Реакция происходит не в изотермической области, а в области с очень большим градиентом температуры, где точное применение понятия энергии активации становится затруднительным. Скорость, при которой энергия сообщается твердому топливу, определяет скорость горения; температура в зоне реакции устанавливается так, чтобы поддерживался стационарный режим.

Увеличение начальной температуры топлива будет вызывать аналогичное возрастание конечной температуры пламени, точная величина которой может быть вычислена по удельной теплоемкости топлива и продуктов реакции. Можно было бы считать, что профиль температуры на рис. 138 будет во всех точках возрастать на приблизительно постоянную величину. Однако температуру поверхности горения нельзя увеличить на эту величину, так как вследствие увеличения скорости горения поверхностные слои обладают меньшим временем для получения энергии из реакции в пламени и из реакции, протекающей под поверхностью. Затем будет иметь место небольшое повышение температуры поверхности горения, намного меньшее, чем увеличение значений T_0 или T_f . При анализе влияния увеличения T_0 мы можем для удобства связать изменение скорости горения с возрастанием передачи энергии от пламени, обусловленным увеличенной разностью T_s и T_f или уменьшенным количеством энергии, затрачиваемым на то, чтобы температура пороха возросла от T_0 до T_s . В действительности T_s принимает значение, характеризующее равновесие между этими двумя факторами; таким образом, любой метод должен привести к аналогичным результатам.

Корнер [49] разработал первый метод приближения. По увеличению T_f он вычислил возрастание скорости, равное 2,2% на 10° С для кордита SC. Экспериментальное значение находится между 3 и 4%.

Второе приближение получается в результате применения уравнения

$$r = \frac{c' p^n}{T' - T_0} \quad (4.5)$$

для представления зависимости скорости горения от температуры. Здесь T' есть постоянная, характеризующая химический состав топлива и имеющая размерность температуры. Эта форма температурной зависимости, первоначально предложенная Кроу и Гримшоу [50], была применена Эвери с сотрудниками [88, 89] к широкому классу двухкомпонентных топлив. Считая, что уравнение (4.5) достаточно хорошо представляет свойства топлива, можно заключить, что T' является температурой (экстраполированной), при которой скорость горения становится бесконечной, т. е. при которой горение будет происходить одновременно во всей шашке топлива. Она должна быть равна температуре поверхности T_s . Так как вследствие адиабатического нагрева образца не представилось возможным распространить измерения скорости горения на температуры, близкие к T' , то интересно отметить, что величины T' , полученные путем экстраполяции от более низких температур, имеют значения, заключающиеся между 200 и 350° С, и находятся в согласии с оцененными величинами температуры поверхности и температуры воспламенения.

В соответствии с этим топливо, имеющее высокое значение T_s , должно обладать низким температурным коэффициентом. Экспериментально установлено, что топлива, которые содержат такие относительно устойчивые охлаждающие вещества, как динитротолуол, и которые должны иметь более высо-

кие температуры разложения, чем горячие двухкомпонентные составы, обычно показывают относительно малую зависимость скорости горения от температуры. Многие составные ракетные топлива, которые вследствие особой устойчивости их составных частей, как можно ожидать, должны иметь высокие температуры поверхности, заслуживают внимания вследствие малых температурных коэффициентов.

В предыдущих параграфах принималось, что скорость горения определяется конечной температурой пламени и что влиянием реакций в твердой фазе можно пренебречь. Как было указано, это допущение справедливо при высоких давлениях, когда зона, лежащая под поверхностью горения, тонкая и пламя близко подходит к ней. Но при низких давлениях это предположение непригодно. Следовательно, нет ничего удивительного в том, что температурная зависимость скорости горения при низких и промежуточных давлениях оказывается более сложной, чем указанная выше простая картина. Были опубликованы данные о топливах с нулевым или малым отрицательным температурным коэффициентом в этой области давлений. Влияния изменений состава часто оказываются в большой степени специфическими, но для получения полезных обобщений экспериментальные данные еще не достаточны. Чувствуется очень большая нужда в тщательном изучении зависимости скорости горения от температуры при низких и промежуточных давлениях.

Влияние состава ракетного топлива на скорость горения. Скорость горения топлива при постоянных температуре и давлении зависит главным образом от химического состава топлива. Изменения скорости горения, сопровождающие изменения химического состава, могут быть разделены на два класса: общие эффекты, происходящие от изменения температуры пламени данного топлива, и специфические эффекты, которые зависят от особых физико-химических взаимодействий в некоторой промежуточной точке процесса горения.

Мюраур [51] был один из первых, указавших на соотношение между скоростью горения и температурой пламени. Он дал уравнение

$$\log_{10} V = 1,36 + 0,27 \frac{T}{1000}, \quad (4.6)$$

где V есть скорость уменьшения толщины свода пашки (удвоенная скорость горения в том смысле этого термина, которым мы здесь пользуемся) в $мм/сек$ при постоянном давлении 1000 кг/см^2 , а T — вычисленная температура пламени данного топлива без учета охлаждения. Пользуясь линейной формой закона горения

$$V = a + br, \quad (4.7)$$

где V , по-прежнему, есть скорость уменьшения толщины свода пашки в $мм/сек$, а r дано в $кг/см^2$, Мюраур [52] нашел, что

$$\log_{10} (1000b) = 1,214 + 0,308 \frac{T}{1000}, \quad (4.8)$$

между тем как коэффициент a почти не зависит от химического состава и имеет величину около 10 мм/сек . Уравнения (4.6) и (4.8) дают возможность, по-видимому, правильно предсказывать величины скорости горения в интервале температур T от 1500 до 4000°C и в интервале давлений r от 25 до 4500 кг/см^2 .

Для большинства двухкомпонентных топлив температура пламени представляет собой приблизительно линейную функцию теплоты горения. Поэтому не удивительно, что должно существовать соотношение между теплотой взрыва и скоростью горения, аналогичное уравнению (4.6). Джибсон [53] был первым, кто указал на такое соотношение. Мюраур [54] дает уравнение

$$\log_{10} V = 1,47 + 0,846 \frac{Q}{1000}, \quad (4.9)$$

где Q есть теплота взрыва при постоянном объеме в *ккал/кг*. Можно ожидать, что уравнение (4.6) даст немного лучшее согласие с экспериментом, чем уравнение (4.9), так как скорость передачи энергии к поверхности горения более зависит от T_1 , чем от Q .

Эти эмпирические соотношения были получены на основе скоростей горения, полученных при высоких давлениях. Исходя из механизма процесса горения, можно считать, что эти результаты имеют силу в области высокого давления, где скорость горения зависит главным образом от передачи энергии из зоны пламени. Едва ли можно ожидать, что эти результаты пригодны в областях низкого и промежуточного давлений, где горячая зона пламени либо отсутствует, либо находится на некотором расстоянии от поверхности горения. Экспериментально было обнаружено, что формулы, подобные формулам (4.6) или (4.9), достаточно хорошо описывают данные экспериментов при давлениях, несколько больших 140 кг/см^2 . При более низких давлениях различные топлива с аналогичными теплотами взрыва могут отличаться по скорости горения более чем в два раза. В этом диапазоне низких давлений становятся существенными специфические эффекты, обусловленные химическим составом топлива.

Так как при очень низких давлениях скорость горения определяется главным образом экзотермическими реакциями, происходящими вблизи поверхности горения, то можно ожидать, что составы, обеспечивающие такого рода реакции, будут иметь относительно большие скорости горения при таких давлениях. Топлива, содержащие большие количества таких стабилизирующих веществ, как этилцентралит или дифениламин, попадают в этот класс и горят равномерно вплоть до очень низких давлений. В этом отношении особенно активно родственное соединение — *p*-фенилендиамин. Топливо, к которому было прибавлено 5% этого вещества, горит более быстро при низких давлениях, чем контрольная навеска без добавления *p*-фенилендиамина, несмотря на повышенную теплоту взрыва. При более высоких давлениях скорость горения падает ниже величины, определяемой уравнением (4.9).

Такие более устойчивые охлаждающие вещества, как дибутилфталат или триацетин, принимают менее активное участие в этих низкотемпературных реакциях; таким образом, топлива, содержащие эти вещества, при низких давлениях не горят с большой скоростью. Следует ожидать, что вещество, которое вблизи поверхности горения будет участвовать в эндотермической реакции, должно при низких давлениях еще в большей степени уменьшить скорость горения. Полагают, что этот вывод можно доказать на примере горения опытного топлива, содержащего параформальдегид [55—57]. Вероятно, параформальдегид диссоциирует в формальдегид, а затем в окись углерода и водород на поверхности топлива и в «шипящей» зоне с поглощением большого количества энергии. Топливо, содержащее 5% параформальдегида, не удается сжечь при низких давлениях, но при высоких давлениях, как только светящаяся пламя приблизится к поверхности горения, скорость горения с увеличением давления быстро возрастет и достигнет величины, предсказываемой исходя из величины теплоты взрыва.

Влияние излучения на горение топлива. До настоящего времени мы не рассматривали влияние излучения на процесс горения. При горении топлива должен происходить подвод энергии излучения от горячего пламени к шашке. В соответствии с рассмотренной выше картиной процесса горения этот подвод энергии должен влиять на скорость горения. Однако в отличие от влияния первичных переменных (давление, температура и химический состав), рассмотренных раньше, влияние излучения и других вторичных эффектов, которые будут рассмотрены в этом и следующих параграфах, зависит от геометрической формы заряда топлива, а также камеры, в которой оно горит.

На процесс горения, по-видимому, влияет только тепловая часть излучения. Убедительного доказательства, указывающего на наличие особой фотохимической реакции, найдено не было.

Энергия излучения, поглощаемая шашкой топлива, будет повышать температуру топлива и поэтому увеличивать его скорость горения таким же образом, как происходит увеличение скорости горения при возрастании начальной температуры. Влияние излучения на скорость горения может быть представлено уравнением, аналогичным уравнению (4.5),

$$r = \frac{c' p^n}{T' - (T_0 + \Delta T_\lambda)}, \quad (4.10)$$

где ΔT_λ есть увеличение температуры пороха, обусловленное поглощением излучения.

В случае топлива с большим коэффициентом поглощения для всех длин волн излучение будет поглощаться в поверхностных слоях и в течение всего времени горения влияние излучения будет оставаться относительно постоянным (если пренебречь влиянием увеличения пути излучения). Если топливо поглощает менее сильно, то излучение будет проникать внутрь шашки. Топливо, находящееся в центре свода шашки, будет подвергаться излучению более длительное время, чем с наружной стороны; таким образом, в течение всего времени горения его скорость будет прогрессивно увеличиваться. Этот эффект был рассмотрен Эвери [58, 59] и Пеннером [59, 60], которые сделали практические выводы применительно к конструкции ракетных зарядов. Увеличение скорости горения, обусловленное излучением, составляет для типичных ракет менее 5%.

В крайних случаях (прозрачные топлива с высокой температурой пламени) интенсивность излучения внутрь шашки может стать достаточно большой для того, чтобы вызвать воспламенение на поверхности частиц, содержащих примеси, которые обычно присутствуют [59]. Это воспламенение, происходящее под поверхностью шашки, вызывает растрескивание и разрыв ее, которые могут привести к опасным высоким давлениям в камере ракеты. Добавление к топливу затемняющего вещества, например газовой сажи, устраняет этот недостаток.

Интенсивность излучения у поверхности горения приблизительно равна

$$I = \sigma T_f^4 (1 - e^{-k_0 g l}), \quad (4.11)$$

где σ есть постоянная Стефана—Больцмана, T_f — температура газообразных продуктов горения топлива, k — массовая излучательная способность газа, ρ — его плотность и l — средняя длина пути излучения.

Это простое уравнение не учитывает влияния излучения и отражения от относительно холодной поверхности топлива и стенок камеры сгорания. Принимается также, что температура и состав газообразных продуктов горения топлива распределены в камере сгорания равномерно, тогда как в действительности поверхность горения отделена от горячего пламени относительно тонким холодным газовым «шипящим» слоем (§ 3).

Из уравнения (4.11) следует, что вследствие наличия слагаемого, характеризующего длину пути излучения, величина эффекта излучения для данного топлива будет зависеть от начальных геометрических размеров заряда и камеры. Влияние излучения сильно зависит от температуры пламени и в меньшей степени от плотности газообразных продуктов горения, которая пропорциональна давлению в камере.

Простые молекулы, находящиеся в пламени горящего топлива, являются плохими излучателями, так что массовая излучательная способность газообразных продуктов горения двухкомпонентного топлива оказывается низкой. Присутствие небольшого количества неорганических веществ сильно

увеличивает массовую излучательную способность, обязанную, по-видимому, наличию в пламени раскаленных твердых частиц. Оценки величины массовой излучательной способности не вполне удовлетворительны. Пеннер [60, стр. 278] нашел величину $k=25 \text{ см}^2/\text{г}$ для топлива без примесей солей и $k=40 \text{ см}^2/\text{г}$ для топлива, содержащего 1,5% сернокислого калия. Измерения Крэга [87] дали даже более низкие величины.

Можно сделать оценку доли излучения в подводимой энергии, необходимой для поддержания горения. Рассмотрим топливо со следующими свойствами:

$$\begin{aligned} T_0 &= 300^\circ \text{ К} & c_p &= 0,35 \text{ кал/г}^\circ, \\ T' &= 600^\circ \text{ К} & \rho &= 1,6 \text{ г/см}^3, \\ T_f &= 3000^\circ \text{ К} & k &= 25 \text{ см}^2/\text{г}. \end{aligned}$$

На основании уравнений (4.7) и (4.8) скорость горения топлива с температурой пламени 3000° К и при давлении 140 кг/см^2 будет равна приблизительно $1,5 \text{ см/сек}$. Плотность продуктов горения при этом давлении будет равна приблизительно $0,0125 \text{ г/см}^3$. Мы допускаем, что все падающее излучение поглощается поверхностью горения. Взяв средний путь излучения равным 1 см , получим из уравнения (4.11):

$$I = 29,6 \text{ кал/см}^2\text{сек}^1) \quad (4.12)$$

и

$$\Delta T_\lambda = \frac{I}{r \rho c_p} = 35^\circ. \quad (4.13)$$

Согласно формуле (4.10) имеем:

$$r = \frac{c' p^n}{600 - (300 + 35)}. \quad (4.14)$$

В качестве предварительного объяснения этих результатов мы можем заметить, что в этом случае излучение увеличивает скорость горения топлива немного более, чем на 10%, или что излучение добавляет немного более, чем 10% энергии, которая должна быть подведена к поверхности горения для поддержания его при имеющейся скорости. Так как эта величина будет изменяться в зависимости от свойств топлива (или в зависимости от сделанных предположений), то можно заметить, что в наиболее благоприятном случае (большие значения k , ρ_g или l) интенсивность излучения не может превзойти предельное значение, определяемое интенсивностью излучения черного тела при температуре пламени горящего топлива. В данном случае она равна

$$I = 1,364 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 10^{12} = 110,5 \text{ кал/см}^2$$

и

$$\Delta T_\lambda = 131^\circ.$$

В то время как излучение может иметь существенное значение в процессе горения, особенно в случае горячих топлив, оно, по-видимому, не может играть доминирующую роль в определении скорости горения.

«Грубое» горение. Из наблюдений известно, что в случае падения давления в ракетном двигателе ниже определенного критического значения давление в камере может внезапно упасть до атмосферного и горение заряда, по-видимому, прекращается. Иногда заряд снова воспламеняется после периода задержки длительностью от доли секунды до многих секунд, после чего следует

1) T_f — расчетная температура пламени. В типичной ракете действительная температура будет, вероятно, ниже на 10%. Это даст интенсивность излучения меньшей величины, чем вычислено здесь, в $0,9^4 = 0,656$ раза.

новый период нормального горения. Этот цикл может повторяться несколько раз, приводя к серии взрывов или «грубому» горению. Механизм процесса горения, который был описан в предыдущих параграфах, позволяет получить качественное объяснение этого явления.

Было показано, что последние стадии подобной реакции в газовой фазе при низких давлениях оказываются медленными и имеют место на некотором расстоянии от поверхности горения (§ 3). Если эта реакция прекращается в ракетном двигателе в результате уменьшения давления, обусловленного регрессивным горением или некоторыми беспорядочными возмущениями в двигателе, то как температура пламени, так и число молей газообразных продуктов горения будут внезапно уменьшаться. Это вызовет внезапное падение давления в камере сгорания, а также уменьшение передачи энергии к поверхности горения. Температура поверхности горения будет падать и горение прекратится.

Однако температура поверхностных слоев топлива будет еще относительно высока; кроме того, поверхность будет получать дополнительную энергию от стенок горячего двигателя. Экзотермические реакции, происходящие внутри поверхностных слоев, будут приводить к образованию зоны нагрева, распространяющейся на значительное расстояние внутрь шашки топлива. Экзотермическое разложение поверхностных слоев приводит к образованию горючей газовой смеси, которая, если достигается критическая концентрация, мгновенно воспламеняется. Нагретые поверхностные слои топлива горят быстро, поддерживая давление в камере на высоком уровне, достаточном для того, чтобы в пламени произошла реакция. Однако, как только нагретый слой выгорит, скорость горения уменьшится, давление в камере упадет и цикл повторится сам собой. Следует заметить, что большинство двухкомпонентных топлив прекращают гореть в ракете, когда давление в камере падает ниже критического значения. Способность к повторному воспламенению, создающая возможность «грубого» горения, по-видимому, тесно связана с той легкостью, с которой в топливе может начаться экзотермическое разложение, т. е. с химическим составом топлива.

Андреев [61] наблюдал подобную пульсирующую реакцию при горении нитрогликоля и предложил аналогичное объяснение.

Эрозионное горение. Когда шашка топлива горит при таких условиях, что параллельно поверхности горения происходит быстрое течение газа, то скорость горения увеличивается. Это условие может возникнуть внутри канала шашки, где продукты горения вытекают в больший объем камеры сгорания, или в камере ракеты, где продукты горения протекают над зарядом топлива по направлению к соплу, расположенному на ее конце. Такое явление было названо эрозией вследствие его внешнего сходства с механическим износом твердого тела, вызываемым быстротекущей жидкостью. Возможно, что часть вещества на поверхности горения, имеющая жидкое или пенистое строение, будет унесена таким образом. Однако главный эффект, по-видимому, обусловлен увеличением теплопередачи к поверхности топлива, создаваемым турбулентным потоком газа около поверхности, турбулентность которого создается его течением. Влияние эрозионного горения на характеристику ракетного двигателя подробно рассмотрено в другой книге данной серии [99].

Скорость горения топлива при эрозионных условиях может быть представлена уравнением [90]

$$r = r_0(1 + kv) \quad (4.15)$$

или лучше, вероятно, уравнением

$$r = r_0(1 + k_{\text{гг}}v), \quad (4.16)$$

где r_0 есть скорость горения при нулевой скорости газа, v — скорость газа,

параллельная поверхности горения, ρ_g — плотность газа и k — постоянная эрозии, характеризующая топливо данного химического состава.

Постоянная эрозии больше для топлив, имеющих низкую температуру пламени, чем для топлив с высокой температурой пламени; экспериментальные значения заключены в интервале от $32,8 \cdot 10^{-4}$ сек/м для относительно «холодного» кордита до $9,8 \cdot 10^{-4}$ сек/м для «горячего» баллистита. По-видимому, постоянная эрозии в основном не зависит от давления, зависимость от температуры величины k не известна.

Скорость газа, параллельная поверхности горения, будет изменяться по длине пашки топлива; она максимальна в конце, ближайшем к соплу, и в типичной ракете может достигать значений от 150 до 450 м/сек. Это будет приводить к изменению скорости горения вдоль заряда, вследствие чего пашки принимают коническую форму, а средняя скорость горения значительно увеличивается; это факторы, имеющие большое практическое значение при проектировании ракеты.

Корнер [49, 62] предложил простую теорию эрозии топлива в артиллерийских орудиях, основанную на простой одноступенчатой модели процесса горения. Из гидродинамических соображений можно заключить, что продукты горения топлива в камере будут обладать очень высокой турбулентностью. Однако вблизи поверхности горения будет иметься ламинарный слой, обладающий существенно вязкими свойствами. Снаружи этой области возникает переходный слой, в котором по мере увеличения расстояния от поверхности турбулентность играет все более существенную роль. Оценки толщины зоны реакции показывают, что большая часть реакции в пламени имеет место в переходной области. Здесь теплообмен, который главным образом определяет скорость горения, происходит путем конвекции и теплопроводности. Высокая скорость газа, параллельная поверхности горения, увеличивает турбулентность в зоне реакции, повышая, таким образом, скорость теплообмена и скорость горения. Для холодного топлива, обладающего зоной реакции большой толщины, более значительная часть реакции происходит в переходной зоне; таким образом, для этого топлива эрозионный эффект будет больше, чем для горячего топлива, имеющего более тонкую зону реакции. Это согласуется с результатами экспериментов.

Не было попыток применить эту теорию эрозии к более детальным моделям зоны реакции, которые были использованы при изучении процесса горения при относительно низких давлениях, встречающихся при работе ракеты. Эрозионное горение составных топлив было изучено Грином [96].

Резонансное горение. Термин «резонансное горение» был применен к одному из видов неустойчивого горения, иногда встречающегося в ракетных двигателях. Было найдено, что это явление наиболее часто осуществляется при трубчатых зарядах, хотя указывалось, что пашки других форм дают аналогичные эффекты. Резонансное горение вызывает внезапное возрастание давления в камере ракеты; эти пики давления могут сопровождаться разрушением топливных пашек, которое в крайних случаях может вызвать взрывы в двигателе. Было обнаружено, что центральные каналы частично сгоревших пашек, оставшихся после взрывов, в результате резонансного горения имеют рифленую поверхность, напоминающую стоячие волны. Это прежде всего приводит к предположению, что неустойчивое горение было вызвано некоторым видом резонанса.

Возникновение резонансного горения должно быть, вероятно, связано с расположением критической точки и точки нулевой скорости газа в канале пашки, когда продукты горения вытекают в обратном направлении. Оказалось, что резонанс появляется только в том случае, когда геометрия заряда такова, что критическая точка находится внутри канала пашки. Эмпирически было показано, что резонансное горение можно предотвратить путем

высверливания радиальных отверстий в шашке, путем помещения в канал небольшого негорючего стержня или с помощью каналов некруглого поперечного сечения.

Механизм резонансного горения исследовался мало. Так как скорость горения большинства твердых топлив определенно зависит от давления и температуры топлива, то небольшие пульсации давления газового потока вблизи поверхности горения будут вызывать соответствующие пульсации скорости горения на смежной поверхности. Это будет вызывать усиление отраженного возмущения. Вопрос о происхождении начального возмущения не рассматривался; однако все наблюдения подтверждают, что в пламенах всех типов возникают малые пульсации, обусловленные малыми изменениями состава или физических характеристик. Для объяснения данного явления необходимо только, чтобы имелся соответствующий механизм, который вызывал бы усиление этих возмущений.

Вопрос о резонансе между колебаниями в потоке газа и колебаниями скорости горения топлива был изучен Грэдом [63]. Было найдено, что при определенных условиях амплитуда такого возмущения будет возрастать с временем; это приведет к возможности возникновения увеличенных скоростей горения, большим колебаниям давления внутри каналов и разрушению шашки. Оказалось, что формами колебаний, наиболее благоприятствующими такому резонансному эффекту, являются волны, распространяющиеся спирально внутри канала. Экспериментальное доказательство, подтверждающее акустическую теорию резонансного горения, было дано Смитом и Шпренгером [64, стр. 893 и далее], которые нашли, что колебания давления большой амплитуды, возникающие в камере ракеты во время резонансного горения, имеют частоты, соответствующие основной тангенциальной форме акустических колебаний или ее более низким обертонам. Аналогичные результаты были недавно опубликованы Ченгом [97], а его выводы были далее рассмотрены Грином [98].

Использование каналов нецилиндрического поперечного сечения или отверстий, просверленных на боковых поверхностях шашки, будет способствовать разрушению волновой структуры и, таким образом, устранению резонансного горения. Менее объяснимо на основе этой модели устранение резонансного горения с помощью осевого стержня. Если скорость газа велика, возмущение может быть уничтожено с помощью канала раньше, чем будут достигнуты опасные амплитуды; однако в критической точке скорость газа будет малой, так что время перестройки может быть относительно большим. Наконец, можно отметить, что резонансные эффекты являются наиболее резкими для быстро горящих «горячих» твердых топлив и что их скорости горения наиболее подвержены влиянию изменений температуры и давления. Таким образом, простая математическая теория дает объяснение большинству эмпирических наблюдений резонансного горения.

§ 5. Теория горения твердых ракетных топлив. В предыдущих параграфах, которые имели главным образом описательный характер, была дана качественная картина процесса горения, из которой могут быть получены полезные обобщения. Однако желательно иметь теорию, которая связала бы скорость горения и основные параметры процесса — состав, давление и начальную температуру — более фундаментальным образом. Удачная теория дала бы детальную модель, из которой могли бы быть определены свойства зоны реакции, недоступные для непосредственных экспериментальных измерений, и которая позволила бы рационально объяснить такие явления, как «грубое» горение, эрозия и резонансное горение, до настоящего времени рассмотренные только умозрительно.

Двухкомпонентные топлива использовались в артиллерийских орудиях в течение более длительного времени, чем в ракетах; поэтому прежние попытки

сформулировать удовлетворительную теорию горения твердого топлива основывались на наблюдениях над характеристиками топлив в условиях артиллерийского орудия. Высокие давления и замкнутые камеры — характерные особенности пушек, обуславливают уменьшение масштабов времени и расстояний в зоне реакции. Если учитывать трудности, встречающиеся при выполнении точных экспериментальных исследований в этих условиях, то не удивительно, что эти ранние теории были основаны на очень упрощенных моделях процесса горения. Более современные исследования, проведенные при низких давлениях, показали сложность процесса и продемонстрировали необходимость рассмотрения значительно более детальной модели.

Корнер [49] сделал обзор старых теорий горения твердого топлива; недавно Геклер [95, стр. 289 и далее] суммировал результаты разработки современных теорий, уделив при этом особое внимание их применимости к горению составных топлив. Корнер разделил прежде предложенные теории на две группы: теории поверхностного горения и теории горения в газовой фазе. Такое разделение было сделано на основании того, куда направлено внимание: на начальную газификацию поверхности топлива или на последующую реакцию горючей газовой смеси. В более современной теории должны быть рассмотрены оба процесса и взаимодействие между ними. Такие теории были разработаны только в течение нескольких последних лет.

Теории поверхностного горения. Из теорий поверхностного горения здесь необходимо рассмотреть только теорию Мюраура [65] и более современную гипотезу, предложенную Дэниелсом [4].

Мюраур не дал законченную количественную теорию, а скорее связал результаты большого числа экспериментов с качественной картиной процесса горения. Поверхностное разложение топлива, дающее горючую газовую смесь, рассматривается как стадия, определяющая скорость горения, а такие параметры, как давление, начальная температура, температура пламени, теплота взрыва и излучение, интерпретируются так, как если бы они влияли на это начальное разложение. Передача энергии от пламени к поверхности топлива происходит посредством процесса теплопроводности, скорость которого пропорциональна давлению, и процесса излучения, не зависящего от давления. Это дает следующий закон для скорости горения:

$$r = a + bp.$$

Несмотря на то, что теория, будучи качественной, не рассматривает подробного механизма процесса, она тем не менее представляет ценность в качестве руководящей идеи при экспериментах и основы для установления связи между результатами экспериментов. Некоторые из эмпирических соотношений, полученных Мюрауром, были уже приведены ранее (уравнения (4.6), (4.8) и (4.9)).

Дэниелс обратил внимание на разложение нитроцеллюлозы, подчиняющееся закону реакции первого порядка; он допускал, что это разложение является стадией, определяющей скорость поверхностного разложения и, следовательно, скорость всего процесса горения. Разложение нитроцеллюлозы, согласно его предположению, характеризуется экспериментально измеренной энергией активации, равной $46\,700$ кал/моль, и «нормальным» частотным коэффициентом, равным $3 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹. Это дает следующее уравнение скорости реакции при постоянном давлении:

$$r = \frac{nAe^{-E_a/RT_s}}{m}, \quad (5.1)$$

где n есть число групп нитроэфиров на 1 см² поверхности зоны реакции и m — число групп нитроэфиров на 1 см³.

При этом принимается, что влияние изменяющейся начальной температуры топлива должно непосредственно отражаться на температуре поверхности горения (после того как сделано соответствующее допущение об увеличении теплоемкости топлива с температурой). Это позволяет произвести вычисление температуры поверхности, используя величину энергии активации и экспериментально определенный температурный коэффициент скорости горения. Таким образом было найдено, что температура поверхности имеет величину около 1000°C . Экспериментальные результаты, подтверждающие это высокое значение температуры поверхности, были рассмотрены ранее (§ 3). Для того чтобы величину скорости горения, вычисленную по формуле (5.1), согласовать с экспериментальной величиной, необходимо принять, что толщина эффективной зоны поверхностной реакции составляет около сотни молекул ($5 \cdot 10^{-6}\text{ см}$).

Из этой гипотезы нельзя получить зависимость скорости горения от давления. Качественно можно допустить, что увеличение давления ускоряет реакцию (бимолекулярную) в газовой фазе, приближает зону реакции к поверхности горения и увеличивает тепловой поток к поверхности. Таким образом, теория является незаконченной, какой и должна быть любая теория, которая ограничивается только конденсированной фазой и в которой ничего не сказано о наиболее существенных стадиях процесса и о потоке энергии к поверхности горения.

Наибольшая слабость этой гипотезы, как картины процесса разложения на поверхности, состоит в допущении, что температура поверхности очень велика. Это в свою очередь требует использования в выражении скорости разложения истинного значения слагаемого, не зависящего от температуры, несмотря на то, что все эксперименты дают величину, примерно в 10^6 раз большую (без попыток интерпретации ее возможного значения в настоящее время).

Теории горения в газообразной фазе. В теориях поверхностного горения внимание концентрируется на разложении твердого топлива на поверхности горения и зона пламени рассматривается только как резервуар энергии, скорость передачи которой из зоны пламени к поверхности горения простым образом зависит от давления и температуры пламени. В отличие от такого подхода Бойс и Корнер [49, 66, 67] рассматривали распространение зоны реакции в однородной горючей газовой смеси. Их теория применима к любой реакции в пламени, которая может быть представлена в виде одноступенчатой реакции теплового происхождения. При применении теории к твердым топливам не был рассмотрен способ взаимодействия между зоной пламени и поверхностью горения. Было принято, что топливо на поверхности будет разлагаться, образуя горючую газовую смесь, со скоростью, почти равной скорости, при которой эта смесь расходится в реакции, происходящей в пламени. Способ достижения этого стационарного состояния не объясняется теорией, и устойчивость такого состояния не доказана; однако эксперименты показывают, что такое стационарное состояние существует.

В качестве модели процесса горения Бойс и Корнер рассматривают распространение плоской зоны реакции в однородном горючем газе. Считается, что газ способен только к одной реакции, скорость которой в любой точке определяется температурой и концентрацией реагентов в этой точке. Вначале влияние диффузии реагентов в зоне реакции не учитывалось, но недавно это влияние было изучено [67]. При этом допускалось, что в зоне реакции ¹⁾ давление является постоянным, так что случай детонации в газовой фазе такой теорией не охватывается.

¹⁾ Можно показать, что это справедливо с очень высокой степенью точности для медленных пламен. См., например, приложение В в [70].

Рассмотрим плоскую зону реакции, движущуюся вдоль оси x , перпендикулярной к плоскости реакции, причем начало координат движется вместе с зоной реакции. Реагенты приближаются к зоне реакции из области $-x$ и проходят через зону реакции, а продукты горения движутся в направлении $x \rightarrow \infty$. Условия в любой точке зоны реакции зависят только от координаты x .

Общий поток энергии на единицу площади через любую плоскость, параллельную поверхности реакции, должен быть постоянным, так как в стационарном состоянии между последовательными плоскостями не может быть накопления энергии. Этот поток энергии будет состоять из внутренней энергии газа, переносимого потоком массы, работы, потраченной на увеличение объема газа при постоянном давлении, и потока энергии, обусловленного теплопроводностью в направлении, нормальном к плоскости. На большом расстоянии от зоны реакции температура будет постоянной, а кондуктивный тепловой поток будет равен нулю. Это условие дает уравнение потока энергии

$$\dot{m}(e + pV) - k \frac{dT}{dx} = \dot{m}(e_f + pV_f) = \dot{m}(e_0 + pV_0) \quad (5.2)$$

или

$$\frac{k}{m} \frac{dT}{dx} = h - h_f = h - h_0. \quad (5.3)$$

Здесь \dot{m} есть массовый расход, отнесенный к единице площади (массовая скорость горения), k — коэффициент теплопроводности, h — общее теплосодержание на единицу массы; индексы $_0$ и $_f$ относятся к начальному и конечному состояниям соответственно. Теплосодержание в любой момент времени, когда завершена часть реакции ε , равно

$$h - h_f = (1 - \varepsilon)q + (T - T_f)c_p, \quad (5.4)$$

где q есть полная теплота реакции на единицу массы и c_p — удельная теплоемкость, обе величины при постоянном давлении. Так как большая часть реакции имеет место в относительно малой области в конце зоны реакции, где имеется высокая температура, то принимается, что c_p , а также и q не зависят от температуры. Из уравнений (5.3) и (5.4) имеем:

$$\frac{k}{m} \frac{dT}{dx} = (1 - \varepsilon)q + (T - T_f)c_p. \quad (5.5)$$

Второе соотношение между ε и T можно получить из кинетического соотношения для скорости гомогенной реакции

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = f(\varepsilon, V, T), \quad (5.6)$$

и так как скорость в любой точке может быть выражена в зависимости от x , то

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{m}V \frac{d\varepsilon}{dx} = f(\varepsilon, V, T). \quad (5.7)$$

Так как уравнения (5.5) и (5.7) содержат x только под знаком дифференциала dx , то x можно из них исключить и получить:

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{kf(\varepsilon, V, T)}{\dot{m}^2 V [(1 - \varepsilon)q + (T - T_f)c_p]}. \quad (5.8)$$

Наконец, V можно исключить с помощью уравнения состояния

$$\frac{pV}{RT} = \frac{1 + n\varepsilon}{\mathfrak{M}}, \quad (5.9)$$

где молекула реагента с молекулярным весом \mathfrak{M} дает $n+1$ молекул продуктов реакции. Тогда

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{k_p \mathfrak{M} f(\varepsilon, T)}{\dot{m}^2 RT (1+n\varepsilon) [(1-\varepsilon)q + (T-T_f)c_p]} \quad (5.10)$$

Это уравнение относительно переменных ε и T , в котором один переменный параметр \dot{m} должен быть выбран так, чтобы он удовлетворял граничным условиям: $\varepsilon=0$ при $T=T_0$ и $\varepsilon=1$ при $T=T_f$.

Бойс и Корнер рассматривают три частных случая общего уравнения, когда реакция описывается уравнениями: 1) скорости реакции первого порядка (мономолекулярной реакции), 2) скорости реакции второго порядка (бимолекулярной реакции) и 3) скорости реакции первого порядка, как при низком давлении (мономолекулярной реакции). Соответствующие выражения для скорости будут:

$$1) \frac{d\varepsilon}{dt} = f(\varepsilon, T) = A_1 (1-\varepsilon) e^{-E_a/RT}, \quad (5.11)$$

$$2) \frac{d\varepsilon}{dt} = f(\varepsilon, T) = \frac{A_2}{V} (1-\varepsilon)^2 e^{-E_a/RT}, \quad (5.12)$$

$$3) \frac{d\varepsilon}{dt} = f(\varepsilon, T) = \frac{A_3}{V} (1-\varepsilon)(1+n\varepsilon) e^{-E_a/RT}. \quad (5.13)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (5.10) и пользуясь уравнением (5.9), мы получаем соответствующие уравнения для $\frac{d\varepsilon}{dT}$.

Последние уравнения решаются методом последовательных приближений. В случаях 1) и 3) получены точные выражения для массовой скорости горения:

$$\text{Случай 1) } \dot{m}^2 = \frac{k A_1 p \mathfrak{M} e^{-E_a/RT_f}}{c_p R T_f (1+n) \left[\frac{(1+n/2)}{1+n} \left(\frac{E_a}{RT_f} \right) \left(\frac{q}{c_p T_f} \right) - 1 \right]}. \quad (5.14)$$

$$\text{Случай 3) } \dot{m}^2 = \frac{k A_3 p^2 \mathfrak{M}^2 e^{-E_a/RT_f}}{c_p R^2 T_f^2 (1+n) \left[\frac{1+n/2}{1+n} \left(\frac{E_a}{RT_f} \right) \left(\frac{q}{c_p T_f} \right) - 1 \right]}. \quad (5.15)$$

Для случая 2) решение имеет вид

$$\dot{m}^2 = \frac{k A_2 p^2 \mathfrak{M}^2 \psi e^{-E_a/RT_f}}{c_p R T_f^2 (1+n)^2}, \quad (5.16)$$

где ψ представляет собой состав топлива. Величина ψ определяется из дополнительного уравнения

$$g_1(\psi) - \frac{2n}{1+n} g_2(\psi) + \frac{n}{1+n} g_3(\psi) = \left(\frac{c_p T_f}{q} \right) \left(\frac{RT_f}{E_a} \right). \quad (5.17)$$

Это уравнение для различных частных случаев решается относительно ψ методом проб с применением функции $g(\psi)$, табулированной Бойсом и Корнером.

Величина ψ не зависит от давления; таким образом, для всех трех случаев можно считать, что если реакция может быть представлена как реакция порядка n , то скорость горения пропорциональна давлению в степени $n/2$. Это является главным результатом, полученным во всех теориях пламени, основанных на чисто тепловом механизме реакции. Скорость горения должна быть гладкой возрастающей функцией давления, несмотря на то, что по мере увеличения давления механизм реакции изменяется. Теория не дает

возможности предсказать нерегулярную зависимость скорости горения от давления, которая часто наблюдается при низких давлениях.

После того как определена величина массовой скорости горения, интегрирование уравнения (5.10) приводит к соотношению между ϵ и T . Оно в свою очередь может быть использовано в уравнении (5.5) для нахождения соотношения между T и x . Таким образом, теория дает возможность проникнуть в строение зоны реакции. Оказалось, что зона реакции очень узкая, с большим градиентом температуры, причем большая часть реакции происходит вблизи верхнего предела температуры. Для типичного топлива было найдено, что реакция протекает с полнотой от 10 до 80% на расстоянии в $22,9/p$ см, где p — давление в кг/см².

В последней работе Корнер [67] принял во внимание диффузию реагентов и продуктов в зону реакции. Диффузионная теория в своих основных характеристических чертах весьма похожа на простую теорию, однако было обнаружено, что учет влияния диффузии может уменьшить для типичного случая вычисленную скорость пламени более чем вдвое. Применяя диффузионную теорию и вводя надежные значения различных констант реакции, в том числе энергию активации, равную 26,4 ккал/моль, Корнер получил очень хорошее согласование измеренных и вычисленных скоростей горения для ряда топлив при температуре пламени от 1900 до 3050° К.

Многие авторы разработали теории распространения пламени в газах, аналогичные теории Бойса и Корнера, но только эти исследователи пытались применить свои методы к горению твердого топлива. Хотя нельзя ожидать, что какая-либо из этих теорий горения в газовой фазе даст возможность произвести законченный расчет горения твердого топлива, все же эти теории применимы к той части процесса горения твердого топлива, которая происходит в зоне пламени. Обзор таких теорий был дан Маркштейном и Полянью [68], а также Эвансом [69]. Недавно Хиршфельдер и Кёртис [70, 5, стр. 121, 127, 135] с сотрудниками разработали теорию, аналогичную теории Бойса и Корнера, но обладающую большей общностью. Путем численного интегрирования они получили решения уравнений пламени для ряда реакций.

Теория пламени, предложенная Зельдовичем [71] и Франк-Каменецким, была применена Беляевым [72] и Семеновым [73] к горению нитрогликоля. Принималось, что жидкость на поверхности испаряется, доставляя, таким образом, постоянное питание топливом для реакции в пламени, происходящей в паровой фазе. Температура поверхности равна температуре кипения жидкости. Оказалось, что эта теория неприменима к летучим взрывчатым веществам, но, по-видимому, имеется небольшая разница, поскольку дело касается математической формулировки, между простым испарением и поверхностным разложением того вида, которое рассматривалось Бойсом и Корнером.

Эти теории горения в паровой фазе следует рассматривать как неполные, когда они применяются к горению твердого топлива; такими же незаконченными являются теории поверхностного горения, рассмотренные в последнем параграфе. В указанных теориях рассматриваются только последние стадии реакции; не изучаются начальные стадии реакции, связанные с упрощающим предположением, несовместимым со всей сложностью процесса. Эти дефекты старых теорий, которые становятся все более очевидными после недавних экспериментальных исследований, привели к разработке теорий, которые можно назвать комбинированными; в них сделана попытка рассмотреть взаимодействие всех последовательных стадий реакции.

Комбинированные теории горения. Теории горения комбинированного типа были разработаны Райсом и Джинеллом [55], а также Крауфордом и Парром [74]. Эти теории по существу аналогичны, но немного отличаются по модели, принятой для зоны реакции, а также в математических деталях.

Указанные теории основаны на допущении существования трехступенчатой зоны реакции, аналогичной описанной в § 3 и изображенной на рис. 138. Принимается, что скорости гомогенной реакции для стадий, происходящих на поверхности, а также для стадии «шипения» и пламенной стадии могут быть представлены простыми выражениями типа Аррениуса, аналогичными выражениям (5.11) — (5.13), хотя каждая из этих стадий может состоять из сложного ряда индивидуальных стадий реакции.

Почти полное разделение в пространстве трех стадий реакции, которое, по-видимому, имеет место при низких давлениях, позволяет изучить отдельно каждую стадию перед рассмотрением ее взаимодействия с соседней стадией. В первую очередь рассматривается скорость реакции на поверхности, выраженная в зависимости от температуры поверхности T_s . Влияние «шипящей» реакции на величину T_s при максимальной температуре T_1 рассматривается во вторую очередь. Наконец, рассматривается влияние реакции в пламени, которая приводит к конечной температуре пламени T_f , на величину T_1 и, таким образом, на скорость горения.

В обеих теориях для реакции на поверхности принимается закон скорости реакции первого порядка. Райс рассматривает поверхностное разложение того типа, которое было изучено Дэннелсом (§ 5). При экспериментальном определении предельно низкой температуры поверхности T_s оказалось, что она равна около 700°K . Путем сопоставления теоретических уравнений с экспериментальными значениями скорости горения были определены величины других параметров, определяющих скорость горения. Низкое значение T_s , а также измеренные температурный коэффициент и коэффициент давления для данной реакции дали для типичного случая величину энергии активации при разложении на поверхности порядка $16\,000 \text{ кал/моль}$. Частотный коэффициент оказался равным «нормальной» величине в пределах 10^{11} — 10^{13} сек^{-1} . Эти низкие значения E_s и A_s можно сравнить с их большими значениями, которые были определены в опытах с термическим разложением (§ 2).

Крауфорд применил модель Райса для рассмотрения поверхностной зоны реакции конечной толщины, которая простирается между поверхностью горения и поверхностью пороха и температура которой падает до такой низкой величины, что дальнейшей реакцией можно пренебречь. Так как твердое топливо разлагается, давая газообразные продукты, то зона реакции должна иметь пенистое строение, плотность вещества в которой уменьшается по мере приближения к поверхности горения. Эта пенистая зона изучается в теории Бойса—Корнера для случая 1) (уравнения (5.10) и (5.11)) как тепловая зона реакции, причем диффузию в конденсированную среду не учитывают.

Процесс в «шипящей» зоне представляется тепловым процессом реакции второго порядка. Крауфорд, следуя методу, примененному Бойсом и Корнером для анализа такого процесса, пользуется соответствующим образом измененными граничными условиями, допускающими близость расположения по обеим сторонам пенистой зоны и зоны пламени. Райс пользовался несколько отличным математическим методом и получил аналогичный результат.

Крауфорд не применил свою теорию к случаю светящегося пламени, но предположил, что влияние такого пламени становится существенным при высоких давлениях. Эта реакция могла быть рассмотрена как тепловая реакция типа Бойса — Корнера, но для того, чтобы не произошло слияния двух зон реакции, она, согласно Крауфорду, должна иметь более высокий порядок, чем «шипящая» реакция. Райс рассматривает реакцию в пламени как цепной взрыв, служащий источником тепла, причем расстояние этого источника от поверхности горения зависит от промежутка времени, который необходим для достижения критической концентрации активных частиц в пламени. Для того чтобы согласовать результаты теории с экспериментальными данными, это расстояние было определено на основании измерений

длины темной зоны (§ 3). Реакции в пламени начинают приводить к значительному увеличению скорости горения при относительно высоком давлении, которое для типичного состава равно около 70 кг/см^2 .

Так как скорость горения определяется несколькими стадиями реакций, в каждой из которых эта скорость по-разному зависит от давления, а наибольшие увеличения скорости горения происходят в различных

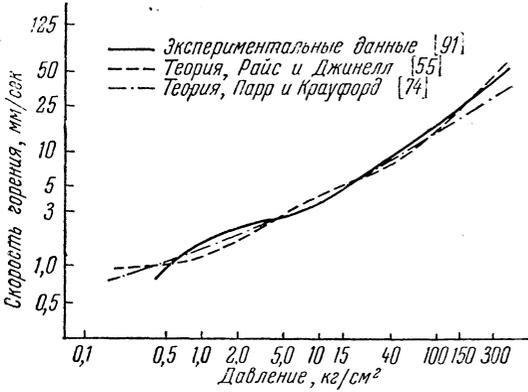


Рис. 143. Сравнение кривых экспериментальных и теоретических скоростей горения, топливо NES 4016, 25°C .

диапазонах давления, то с помощью этих теорий можно объяснить сложную зависимость от давления, наблюдаемую при низких давлениях. На рис. 143 дано сравнение экспериментальных значений скорости горения с теоретическими, полученными этими двумя методами для типичного двухкомпонентного топлива. За исключением области очень низких давлений (которая зависит от реакции на поверхности), теории Крауфорда и Райса дают аналогичные результаты. В области очень высоких давлений, где реакция в пламени

играет определяющую роль, эти теории можно легко согласовать с теорией горения в газовой фазе, предложенной Бойсом и Корнером.

Все рассмотренные здесь теории требуют вычисления некоторых параметров реакций, которые не легко поддаются непосредственному измерению. Величины параметров подбираются так, чтобы получить наилучшее согласование между вычисленными и измеренными значениями скорости горения, но поскольку имеется несколько параметров и рассматривается приближенная модель, то нельзя выбрать единую систему величин. В таблице 37 приведены величины некоторых существенных параметров реакций, использованных различными исследователями для получения удовлетворительного согласования с экспериментальными данными.

Таблица 37

Величины параметров, характеризующих реакцию

	Бойс и Корнер [66]	Дэниелс, Уилфонг и Пеннер [4]	Райс и Джинелл [55]	Крауфорд и Парр [74]
T_s	750°C	1273°K	700°K	700°K
A_s		$3,0 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$	
E_s		46700 кал/моль	16000 кал/моль	20000 кал/моль
T_1			1400°K	1100°K
A_1			10^{-4}	
E_1			5500 кал/моль	30000 кал/моль
T_f	3050°K		3370°K	
A_f	10^{-1}			
E_f	26400 кал/моль			

В качестве примера затруднений, которые встречаются при попытке получить согласующуюся систему величин такого вида, можно рассмотреть реакцию разложения на поверхности. Если скорости могут быть представлены

законом типа Аррениуса для скоростей реакции первого порядка, то должны быть определены численные значения трех основных параметров A_s , T_s и E_s . Если два из этих параметров можно определить независимыми измерениями, то третий можно получить путем сравнения теоретической и экспериментальной величин скорости горения. Второе соотношение между параметрами T_s и E_s можно получить с помощью температурного коэффициента скорости горения (если только мы можем найти правильное соотношение между T_s и T_0). Тогда оценка величины T_s и E_s , а также измерение скорости горения и температурного коэффициента скорости горения, дают возможность определить все три параметра. Однако нужно указать, что измерения температурного коэффициента удается производить с меньшей точностью, чем измерения других параметров, на основе которых определяются параметры горения.

По непосредственным кинетическим измерениям количества разложившейся нитроцеллюлозы Дэниелс получил величину E_s . Величина T_s может быть определена путем сравнения с измеренным температурным коэффициентом горения, хотя эксперименты, которые упомянуты выше, подтверждают правильность этой величины. Величина A_s определялась путем измерения линейной скорости горения, а величину T_s Райс определил экспериментально. Определение величины E_s по температурному коэффициенту, а величины A_s по линейной скорости горения производилось так же, как было указано ранее. Крауфорд использовал ранее сделанные попытки экспериментального определения параметров непосредственно только для выявления соответствующего диапазона этих значений, а также варьировал величины T_s и E_s для получения наилучшего согласования с экспериментальными кривыми скорости горения. Таким путем были получены три резко отличающиеся группы параметров (см. таблицу 37). Каждая из этих трех групп, если она применяется в соответствующей теории, является самосогласующейся и способной представлять измеренные скорости горения с достаточной точностью.

Большая часть трудностей, возникающих при создании завершенной теории процесса горения, должна быть приписана отсутствию сведений об индивидуальных химических процессах. Теоретический анализ, применение которого в различных приложениях иногда является очень трудоемким, по-видимому, должен быть пригодным для предложенных простых моделей. Дальнейшее продвигание будет заключаться в усовершенствовании модели, как только эксперименты дадут больше сведений о структуре зоны реакции и о природе химических реакций, состоящих из последовательных стадий.

Во всех теориях, подробно рассмотренных в этом параграфе, постулируется тепловая модель зоны реакции, в которой реакция распространяется с помощью теплопроводности из горячего пламени к более холодным реагентам, входящим в зону реакции. Неоднократно указывалось на важность автокаталитических процессов при разложении твердых топлив и взрывчатых веществ, поскольку установлено, что для большинства пламен цепные реакции развиваются при наличии свободных радикалов или других богатых энергией частиц. Райс предполагал, что реакция в пламени является цепной, но в его теории это предположение не является существенным.

Теория распространения пламени, в которой предполагается, что скорость пламени регулируется диффузией активных химических веществ, а не передачей тепловой энергии, была разработана Льюисом и Эльбе [75], а также Тэнфордом и Пизом [76].

Распространение существующих теорий на реакции этих типов, по-видимому, не представляет больших трудностей. Автокаталитический закон скорости может быть применен вместо простых законов реакций первого или второго порядка, которые были приняты для зоны поверхностной реакции Крауфорда, для «шипящей» зоны Райса и Крауфорда и для зоны пламени

Бойса и Корнера лишь при небольших изменениях математического анализа. Диффузионная теория Бойса и Корнера или Райса и Джинелла, может быть применена для случая распространения с помощью диффузии активных частиц. При дальнейшей разработке теории, вероятно, будут рассматриваться указанные выше схемы реакций, но существенный прогресс будет достигнут здесь опять-таки в результате дальнейшего экспериментального освещения роли автокаталитических и цепных реакций в процессе горения.

§ 6. Механизм горения составных твердых ракетных топлив. Составные топлива стали применяться только в конце второй мировой войны. Поэтому они исследованы меньше, чем более старые двухкомпонентные ракетные топлива. В недавно появившейся работе Гекклера [95, стр. 289 и далее] дан хороший обзор современного положения проблемы.

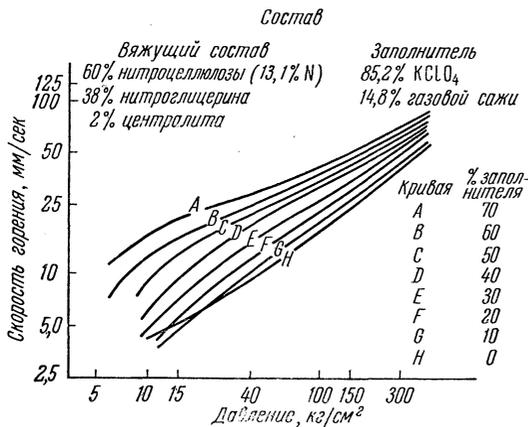


Рис. 144. Скорости горения составных топлив (по [91]).

Множество топлив, различающихся по составу и подпадающих под определение составных топлив, так велико, что в общем анализе процесса горения не может быть речи. Тем не менее большинство составных топлив подобны по своей физической структуре и баллистическим свойствам, что позволяет сгруппировать их в один класс. Для многих составных топлив характерна относительно слабая зависимость скорости горения от температуры и давления.

Зона реакции при горении двухкомпонентного топлива вследствие однородной структуры твердого тела будет однородной по составу в любой плоскости, параллельной поверхности горения. В отличие от этого неоднородная структура составных топлив приводит к аналогичной неоднородности на поверхности горения и в зоне реакции пламени. Термическое разложение частиц окислителя и связывающего вещества на поверхности горения будет давать чередования газовых потоков, богатых как окислителем, так и горючим. Способ перемешивания этих потоков окислителя и горючего, образующих зону реакции пламени, будет играть важную роль в процессе горения и может стать фактором, в основном определяющим отличительные характеристики горения составных топлив.

Крауфорд [91] с сотрудниками экспериментально изучил горение топлива, состоящего из стехиометрической смеси перхлората калия и газовой сажи в связывающем веществе двухкомпонентного топлива. Райс [57] качественно рассмотрел механизм горения такого вещества. В таком составном топливе связывающее вещество при отсутствии наполнителя способно гореть так же, как это описано в § 3. Влияние углерода — перхлората как наполнителя будет изменять нормальное поведение связывающего вещества. Скорости горения топлив такого типа при давлениях ниже 20 кг/см^2 быстро увеличиваются с возрастанием давления, в значительной степени превышая скорость горения только одного связывающего вещества (рис. 144). При более высоких давлениях скорости горения составных топлив, по-видимому, асимптотически приближаются к скоростям горения связывающего вещества, что усиливает слабую зависимость скорости горения от давления; это является желательным при использовании такого топлива в ракетах.

При очень низких давлениях перхлорат действует, по-видимому, в качестве инертного разбавителя, охлаждая поверхность горения путем поглощения тепла из окружающего топлива, так что скорость горения становится меньше скорости горения связывающего вещества. Мелко раздробленный перхлорат является более эффективным средством для понижения скорости горения при низком давлении, чем крупнозернистое вещество того же веса; это указывает на то, что хотя кристаллы на поверхности горения не достигают теплового равновесия, тем не менее мелкие кристаллы достигают его более быстро, чем крупные.

По мере увеличения давления перхлорат принимает более активное участие в реакции. На фотоснимках горящих шашек можно увидеть вспышки

пламени, которые, по-видимому, начинаются у кристаллов перхлората. Перхлорат, разлагаясь, образует потоки кислорода, которые могут реагировать с газовой сажей и уменьшать количество газов в пламени. По скорости разложения этих кристаллов и по опубликованным величинам скорости разложения перхлората калия (§ 2) Райс оценил температуру поверхности кристаллов приблизительно в 1100°K . Эта температура значительно выше вероятной температуры поверхности двухкомпонентного вяжущего состава. Такая высокая температура может быть вызвана реакцией между перхлоратом и вяжущим составом или продук-

тами разложения вяжущего состава на поверхности частицы перхлората. Наиболее вероятное объяснение заключается в том, что частицы перхлората попадают с поверхности в область более высокой температуры «шипящего» пламени. Диаметры кристаллов перхлората по порядку величины равны толщине «шипящей» зоны реакции. Фотоснимки горящих шашек показывают, что при низких давлениях в горении участвуют только большие кристаллы, так как измерения скорости горения дают более значительное возрастание скорости горения крупных частиц при низких давлениях, чем для эквивалентных по весу мелких частиц перхлората (рис. 145). Если реакции на поверхности кристалла играют определяющую роль, то влияние размера частицы должно быть обратным для мелкоиздробленного вещества, дающего большой эффект при низких давлениях.

Разлагающийся перхлорат будет выделять потоки кислорода, причем частицы перхлората могут выбрасываться с поверхности газами, образующимися на поверхности раздела между частицами и связывающим веществом, тогда как окружающее связывающее вещество будет давать горючий газ, смешанный с частицами угля. Скорость реакции между этими веществами, а следовательно, и расстояние между горячей зоной пламени и поверхностью топлива, будут зависеть от скорости перемешивания потоков. Тонко раздробленный грунтовой перхлорат будет создавать много мелких источников кислорода, что ускоряет перемешивание с помощью диффузии, уменьшает путь перемешивания и увеличивает скорость горения за счет ускорения переноса энергии с поверхности горения (рис. 145). Райс показал, что этот путь перемешивания по мере увеличения давления будет возрастать, так что указанный процесс диффузии уменьшает долю тепла, возвращающегося

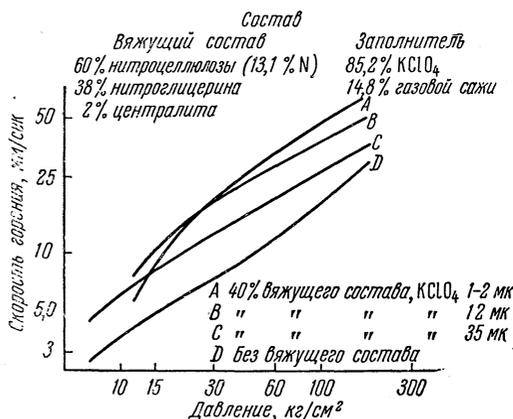


Рис. 145. Влияние размера частицы KClO_4 на скорость горения составных топлив (по [91]).

к поверхности горения, и противодействует увеличению скорости горения при возрастании давления. Это до некоторой степени компенсирует сильную зависимость от давления скорости горения связываемого вещества и приводит к более благоприятному показателю степени давления для топлива этого типа.

Были приготовлены топлива, содержащие в качестве окислителя перхлорат калия, перхлорат аммония или нитрат аммония. Составы были подобраны так, чтобы получить топлива с аналогичными температурами пламени и чтобы скорости горения располагались в следующем порядке: $V_{\text{KClO}_4} > V_{\text{NH}_4\text{ClO}_4} > V_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$; неожиданно оказалось, что окислители с наибольшей термической устойчивостью дают наибольшую скорость горения, тогда как для наименее устойчивого окислителя скорость горения минимальна.

Термическое разложение перхлората калия на поверхности горения дает смесь газов, содержащих две части кислорода на одну часть хлористого калия (в том случае, когда температура пламени больше температуры кипения KCl). Перхлорат аммония разлагается, давая смесь газов, содержащую большое количество водяного пара, хлора, хлористого водорода, азота и азотной кислоты, а также небольшое количество кислорода (§ 2). Основными продуктами термического разложения нитрата аммония являются окислы азота, водяной пар и азот. Таким образом, оказалось, что относительные скорости горения этих составных топлив находятся в соответствии с содержанием кислорода в газовой смеси, образующейся скорее при термическом разложении, нежели при свободном разложении окислителя.

Изучение поверхности частично сгоревших шашек, состоящих из кристаллического окислителя и смолистого вяжущего состава, показывает, что реакция с твердой или жидкой фазой происходит в очень тонком слое около поверхности горения. Реакции в твердой фазе этого типа, которые играют такую важную роль при горении двухкомпонентных топлив, здесь не являются существенными. Возможное значение реакций на поверхности между связываемым веществом и частицами окислителя не было исследовано.

Относительная независимость от сложных реакций в твердой фазе, возможность изучать термическое разложение окислителя и связываемого вещества независимо друг от друга, а также контроль, который может осуществляться над видом, долей и размерами частиц окислителя, — все это представляет широкое поле для экспериментального и теоретического изучения. Можно ожидать дальнейшего существенного развития теории горения этих относительно новых топлив.

§ 7. Воспламенение твердых ракетных топлив. Воспламенение твердого топлива является переходным процессом, приводящим к стационарному горению. Процесс воспламенения не рассматривался до тех пор, пока не было изучено стационарное горение.

В простейшем виде воспламенение представляет собой подвод энергии к поверхности топлива от постороннего источника для создания химического и теплового состояния, которые приближаются к состоянию, характерному для стационарного горения. Если система воспламенения соответствует требованиям, предъявляемым к топливам, что энергия будет сообщаться со скоростью и в количестве, достаточных для того, чтобы довольно близко подойти к конечному стационарному состоянию. При удалении источника воспламенения возникает непрерывный нормальный процесс горения. Если подвод энергии от воспламенителя не соответствует данному топливу, то при переходе к стационарному режиму могут возникнуть такие ненормальные явления, как преждевременное воспламенение, высокие давления, запаздывание воспламенения, «затяжной выстрел» и «грубое» горение.

Воспламенение орудийного пороха или ракетного твердого топлива обычно осуществляется с помощью небольшого заряда черного пороха, зажигаемого электрозапалом. Реже в качестве основного воспламенителя используется окись металла или пиротехническая смесь, мелко раздробленное твердое топливо или нитроцеллюлоза.

В таких системах перенос энергии к поверхности топливной шашки может происходить в основном посредством теплопроводности и конвекции от горячего газа воспламенителя, с помощью излучения от горячего газа и раскаленных твердых частиц, а также посредством соударения горячих твердых частиц воспламенителя с поверхностью топлива. В каждом из этих случаев воспламенение совершается при условии, что другие виды переноса энергии не играют существенной роли. Относительное значение отдельных способов подвода энергии, которые будут предполагаться в каждом частном случае, зависит от химического состава воспламенителя и топлива, а также от геометрических параметров заряда и воспламенителя. Применение черного пороха создает условия, благоприятные для всех трех способов переноса энергии. Использование воспламенителей типа окиси металла, не дающих дыма, устраняет возможность конвективного и кондуктивного теплообмена от газа. Эффективность воспламенителя этого типа определяется присутствием горячих твердых частиц, вступающих в соприкосновение с поверхностью топлива, а также, вероятно, излучением от горячих частиц. Если в качестве источника энергии воспламенения используется нитроцеллюлоза или взрывчатая газовая смесь, то твердые частицы будут отсутствовать и интенсивность излучения от газа будет низкой. Теплопроводность от горячего газа будет основным способом подвода энергии к поверхности топлива.

Топлива могут быть воспламенены одним излучением; однако наблюдаемые большие задержки воспламенения заставляют предполагать, что излучение в обычных случаях не играет главной роли. Этот вывод подкрепляется соображениями о второстепенной роли, которую играет излучение при стационарном горении (§ 4). Влияние излучения, по-видимому, является чисто тепловым; фотохимических эффектов не наблюдалось. В случае прозрачных топлив излучение будет проникать внутрь шашки. Распределение поглощенной энергии будет зависеть от коэффициента поглощения топлива. Оказалось, что непрозрачные топлива под влиянием излучения воспламеняются легко, так как большая часть энергии поглощается в тонком слое на поверхности: топлива, обладающие некоторой степенью прозрачности, как можно ожидать, горят более энергично после воспламенения, так как они нагреваются на значительную глубину под поверхностью воспламенения. В случае прозрачных топлив излучение может даже привести к воспламенению под поверхностью, которое вызывается нагревом поглощающих излучение частиц постороннего вещества, неизбежно присутствующего в топливе. Такое воспламенение под поверхностью возникает после того, как началось нормальное горение; оно вызвано излучением пламени как топлива, так и воспламенителя.

Как и следовало ожидать, чем выше начальная температура топлива, тем оно легче воспламеняется. Можно получить грубо приближенную связь между минимальной энергией, необходимой для воспламенения в данном случае, и энергией, необходимой для нагрева топлива от его начальной температуры до некоторой произвольной температуры воспламенения.

Влияние давления на процесс воспламенения является более сложным. Высокие давления будут приводить к возрастанию коэффициентов излучения газов воспламенителя, увеличивая таким образом перенос энергии излучения, но будут мало влиять на теплопроводность или на передачу тепла твердыми частицами. Рост давления будет сопровождаться турбулентностью газа, которая может сильно влиять на конвективный перенос энергии; эта турбулентность будет зависеть от геометрии воспламенителя и заряда.

Вероятно, наиболее сильное влияние давления на процесс воспламенения имеет место при переходе к стационарному горению. Оказалось, что конечные реакции горения в газовой фазе должны быть неустойчивыми при давлениях, меньших известного предельного давления. Если при воспламенении в камере сгорания это давление не устанавливается, то переход к стационарному горению не может происходить плавно, в результате чего будет иметь место «затяжной выстрел», неустойчивое горение или отказ воспламенения.

Топлива, обладающие большой теплотой взрыва, обычно легче воспламеняются, чем более холодные составы. Топлива, основанные на нитроэффирах, воспламеняются более легко, чем топлива, содержащие нитро- и нитраминсоединения. Двухкомпонентные топлива воспламеняются более легко, чем большинство составных топлив. Следует ожидать, что в последнем случае должна быть разница в характеристиках воспламенения вследствие различия механизмов горения этих топлив.

Воспламенение нитроцеллюлозы было изучено Райдиллом и Робертсоном [5, стр. 536]. Оказалось, что могут возникать два механизма воспламенения. Если газообразные продукты термического разложения будут накапливаться вблизи горячей поверхности, то может произойти взрыв в газовой фазе, который приведет к воспламенению. Эта реакция в газовой фазе может быть аналогичной тепловому взрыву формальдегида и двуокиси азота, изученному Поллардом и Вудвордом [36, стр. 767]. Если газообразные продукты разложения удаляются по мере их образования, то воспламенение не может произойти, но при продолжении нагрева может получиться тепловой взрыв в конденсированной фазе.

Воспламенение двухкомпонентных топлив, вероятно, происходит аналогичным образом. Большое значение сохранения продуктов воспламенения вблизи поверхности топлива было показано в работе Брайана и Макдоуэлла [77] и других работах, посвященных воспламенению пашек топлива потоком горячего газа. Измеренные продолжительности воспламенения двухкомпонентных топлив при статических условиях оказались больше, чем для нитроцеллюлозы, а также больше продолжительностей испарения пашек и отвода продуктов газовым потоком без появления светящегося пламени. Присутствие кислорода в газовом потоке заметно уменьшает продолжительность воспламенения. Скоростные фотоснимки воспламеняющихся пашек показывают, что воспламенение начинается в газовом потоке вблизи поверхности топлива. Появление экзотермических реакций в конденсированной фазе, которые могут привести к воспламенению по механизму теплового взрыва, было рассмотрено ранее (§ 3).

Фрэзер и Хикс [78] изучали свойства тепловой модели процесса воспламенения. Топливо, имеющее форму стержня полубесконечной длины, на поверхности, расположенной в плоскости $x=0$, получает тепло от газа высокой температуры, представляющего собой пламя воспламенителя. Топливо также считается участвующим в экзотермической реакции нулевого порядка. Тогда уравнение теплового потока внутри пашки имеет вид

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q e^{-E_a/RT}, \quad x > 0, \quad t > 0, \quad (7.1)$$

где c_p есть теплоемкость, k — коэффициент теплопроводности и q — количество тепла, выделяющегося при одной реакции. Граничное условие на нагретой поверхности будет

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = h(T_g - T), \quad x = 0, \quad t > 0, \quad (7.2)$$

поскольку на достаточном расстоянии от поверхности градиент температуры

исчезает; другое граничное условие имеет вид

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad t \geq 0. \quad (7.3)$$

Свойства воспламенителя идеализируются и заменяются тепловой волной; температура газа, соприкасающегося с поверхностью топлива, внезапно возрастает до большой величины, равной $(T_g)_1$ в начальный момент времени, и остается постоянной до момента времени t_0 ; далее температура газа падает в течение эксперимента до малой величины $(T_g)_2$. Эта система уравнений была решена путем численного интегрирования для ряда значений параметров.

Воспламенение возникает в том случае, когда температура поверхности топлива достигает значения $T_1 > 0,05 E/R$, так как при этой температуре экспоненциальный коэффициент в уравнении (7.1) становится большим и возрастание температуры, обусловленное саморазогревом, становится очень быстрым.

В этой полубесконечной модели саморазогрев внутри пашки, обусловленный экзотермическим разложением, будет всегда приводить к воспламенению по истечении промежутка времени t_{ia} , времени адиабатического воспламенения без подвода тепла от внешнего источника. Величина t_{ia} будет сильно зависеть от начальной температуры топлива T_0 . В реальном случае потери тепла на поверхности пашки топлива конечного размера будут препятствовать адиабатическому воспламенению при начальной температуре, которая ниже некоторого критического значения, зависящего от геометрии пашки, а также от тепловых параметров системы. Франк-Каменецкий [79] вывел предельные условия для адиабатического воспламенения, происходящего в сосудах простой геометрической формы.

Если тепло подводится к поверхности топлива от внешнего источника, то температура газа воспламенителя $(T_g)_1$ и температура поверхности будут возрастать, а тепловой градиент будет распространяться внутрь пашки. Если нагревание продолжается, то воспламенение будет происходить по истечении времени $(t_i)_{min}$ — минимального промежутка времени для воспламенения при данной скорости теплоподвода. Если же нагревание прерывается раньше, чем произойдет воспламенение ($t_0 < (t_i)_{min}$), то тепло будет передаваться поверхностью холодному газу, имеющему температуру $(T_g)_2$. Однако если температура топлива станет достаточно высокой раньше, чем будет удален горячий газ воспламенителя, то температура может продолжать возрастать, что обусловлено реакцией экзотермического разложения, и пашка может воспламениться по истечении времени $t_1 > (t_i)_{min}$. Как только t_0 станет меньше, чем $(t_i)_{min}$, то запаздывание воспламенения $t_i - (t_i)_{min}$ быстро возрастет и t_i приблизится к промежутку времени, затрачиваемому на адиабатическое воспламенение, который соответствует полному запаздыванию воспламенения.

Теория Фрэзера и Хикса дает удовлетворительную картину теплового поведения поверхностных слоев топлива вплоть до достижения температуры воспламенения. Однако работы Райдила и Робертсона и других, по-видимому, ясно показывают, что основной процесс воспламенения происходит в слое газообразных продуктов разложения, прилегающем к поверхности топлива. Если определение воспламенения, введенное Фрэзером и Хиксом, дополнить предположением о том, что достижение температуры воспламенения сопровождается быстрым передвижением взрывчатой газовой смеси от поверхности, то это возражение к выводам тепловой теории будет в основном устранено. Отсутствие соответствующих количественных экспериментальных данных в настоящее время препятствует строгой проверке теории.

Тепловая теория Фрэзера и Хикса, в которой подчеркивается значение реакции разложения в твердой фазе, неприменима к большинству составных топлив, для которых такие реакции в большей части отсутствуют. Джонс

[80] изучил воспламенение пиротехнических смесей, аналогичных по составу некоторым составным топливам, и заметил отсутствие в уравнении энергии воспламенения слагаемого, характеризующего теплоту реакции. Воспламенение составного топлива с помощью нагретых нитей было исследовано Альтманом и Грантом [64, стр. 158 и далее]. Оказалось, что теплопроводность в этом процессе воспламенения должна быть определяющим фактором, а образование тепла в результате химической реакции является относительно менее существенным. То обстоятельство, что в случае составного топлива мы менее часто встречаемся со случаями «грубого» горения или «затяжного выстрела», также указывает на эту разницу в механизмах воспламенения составного и двухкомпонентного топлив.

При исключении слагаемого, характеризующего теплоту реакции, уравнение (7.1) переходит в хорошо известное уравнение нестационарного теплообмена

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (7.4)$$

решения которого для ряда случаев табулированы. Представляется весьма желательной разработка теории воспламенения составных топлив в указанных выше направлениях, сопровождаемая экспериментальными исследованиями.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Will W., *Angew. Chem.* 14, 743, 774 (1904).
2. Robertson R., Napier S. S., *J. Chem. Soc.* 91, 764 (1907).
3. Рогинский С., *Physik. Z. Sowjetunion* 1, 640 (1932).
4. Wilfong R. E., Penner S. S., Daniels P., *J. Phys. Chem.* 54, 863 (1950).
5. Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, Williams and Wilkins, 1949.
6. Wolfrom M. L., Dickey E. E., Maher G. G., The thermal decomposition of cellulose nitrate under reduced pressures, Ohio State Univ. Research Foundation, 1950.
7. Wolfrom M. L., Dickey E. E., Prosser H. C., A possible free radical mechanism for the initial reactions in the thermal decomposition, at reduced pressure, of cellulose nitrate (and other organic nitrates), Ohio State Univ. Research Foundation, 1948.
8. Fenimore C., The final reactions of the burning of nitrocellulose, Ballist. Research Lab. R-464, 1944.
9. Snelling W. O., Storm C. G., US Bur. Mines Tech. Paper 12, 1912.
10. Robertson R., *Proc. Chem. Soc.* 25, 179 (1909).
11. Рогинский С. З., Сапожников Л. М., *Журн. физ. химии* 2, 80 (1931).
12. Лукин А. Я., *Журн. физ. химии* 3, 406 (1932).
13. Muraour H., *Bull. soc. chim. France* 53, 612 (1933).
14. Gray P., Yoffe A. D., *Proc. Roy. Soc. London A200*, 114 (1949).
15. Adams G. K., Bawn C. E. H., *Trans. Faraday Soc.* 45, 494 (1949).
16. Robertson A. J. B., *J. Soc. Chem. Ind. London* 67, 221 (1948).
17. Анпин А., Годес О., Харитон Я., *Журн. физ. химии* 8, 866 (1936).
18. Rice O. K., *J. Chem. Phys.* 8, 727 (1940).
19. Phillips L., *Nature* 165, 564 (1950).
20. Pollard R. H., Wyatt R. M. H., Marshall H. S. B., *Nature* 165, 564 (1950).
21. Rice F. O., Rodowskas E. L., *J. Am. Chem. Soc.* 57, 350 (1935).
22. Levy J. B., *J. Am. Chem. Soc.* 76, 3254, 3790 (1954).
23. Phillips L., *Nature* 160, 753 (1947).
24. Brewer S. D., Henkin H., The stability of PETN and pentolite, Office Sci. Research and Develop. Rept. 1414, 1943.
25. Bawn C. E. H., The decomposition and burning of nitric esters. British Ministry of Supply Rept. A. C. 10068/LFC 58, 1948.
26. Henkin H., Stability of ethylenedinitramine (Haleite) and related nitramines, Office Sci. Research and Develop. Rept. 1734, 1943.
27. Robertson A. J. B., *Trans. Faraday Soc.* 44, 677, 977 (1948).
28. Robertson A. J. B., *Trans. Faraday Soc.* 45, 85 (1949).

29. Cottrell T. L., Graham T. E., Reid T. J., *Trans. Faraday Soc.* 47, 585 (1950).
30. Doeshner R. N., *Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Rept.* PR9-43, 1950.
31. Friedman L., Bigeleisen J., *J. Chem. Phys.* 18, 1325 (1950).
32. Dode M., *Bull. soc. chim. France* 5 (5), 170 (1938).
33. Otto C. E., Fry H. S., *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1134 (1923).
34. Patai S., Hoffmann E., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5098 (1950).
35. Lewchewski K., Degenhard W., *Ber. deut. chem. Ges.* B72, 1763 (1950).
36. Pollard F. H., Woodward P., *Trans. Faraday Soc.* 45, 760, 767 (1949).
37. Pollard F. H., Wyatt R. M. H., *Trans. Faraday Soc.* 46, 281 (1950).
38. Brown F. B., Crist R. H., *J. Chem. Phys.* 9, 840 (1941).
39. Wise H., Frech M. F., Rate of decomposition of nitric oxide at elevated temperatures, *Calif. Inst. Technol. Jet Propul. Lab. Rept.* PR9-46, 1950.
40. Fenimore C. P., *J. Am. Chem. Soc.* 69, 3143 (1947).
41. Musgrave F. F., Hinsheiwod C. N., *J. Chem. Soc. London* 56 (1933).
42. Hinsheiwod C. N., Green T. E., *J. Chem. Soc. London*, 730 (1926).
43. Crawford B. L., Jr., Isbin H. S., Determination of ignition temperatures of double-base powders, *Office Sci. Research and Develop. Rept.* 1713, 1943.
44. Crawford B. L., Jr., Huggett C., McBrady J. J., *J. Phys. Chem.* 54, 854 (1950).
45. Klein R., Mentser M., von Elbe G., Lewis B., *J. Phys. Chem.* 54, 877 (1950).
46. Аристов З. И., Лейпунский О. И., *Докл. АН СССР*, 54, 503 (1946).
47. Crawford B. L., Jr., Huggett C., Daniels F., Wilfong R. E., *Anal. Chem.* 19, 630 (1947).
48. Muraour H., *Chimie et industrie* 47, 602 (1942).
49. Corner J., *Theory of Interior Ballistics of Guns*, Wiley, 1950.
50. Crow A. D., Grimshaw W. E., *Trans. Roy. Soc. London* A230, 387 (1932).
51. Muraour H., *Chimie et industrie* 50, 105 (1943).
52. Muraour H., *Bull. soc. chim. France* 9, 511 (1942).
53. Gibson R. E., The rate of burning of double-base powders and the possible effects of change in nitroglycerin and total volatiles content on the burning of jet propulsion tube powder, *Office Sci. Research and Develop. Rept.* 943, 1942.
54. Muraour H., Aunis G., *Compt. rend.* 229, 173 (1949).
55. Rice O. K., Ginell R., *J. Phys. Chem.* 54, 885 (1950).
56. Rice O. K., The theory of the burning of double-base rocket powders, *Office Sci. Research and Develop. Rept.* 5224, 1945.
57. Rice O. K., The theory of the burning of rocket powders, *Office Sci. Research and Develop. Rept.* 5574, 1945.
58. Avery W. H., *J. Phys. Chem.* 54, 917 (1950).
59. Beek J., Jr., Avery W. H., Dreshner M. J., McClure F. T., Penner S. S., Studies of radiation phenomena in rockets, *Office Sci. Research and Develop. Rept.* 5817, 1946.
60. Penner S. S., *J. Appl. Phys.* 19, 278, 392, 511 (1948).
61. Андреев К. К., *Журн. физ. химии* 20, 365 (1946).
62. Corner J., *Trans. Faraday Soc.* 43, 635 (1947).
63. Grad H., *Commun. on Pure and Appl. Math.* 2, 79 (1949).
64. Fourth Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins, 1952.
65. Muraour H., *Mem. Artillerie Franc.* 24, 586 (1950).
66. Boys S. F., Corner J., *Proc. Roy. Soc. London* A197, 90 (1949).
67. Corner J., *Proc. Roy. Soc. London* A198, 388 (1949).
68. Markstein G. H., Polanyi M., Flame propagation — a critical review of existing theories, *Cornell Univ. Aeronaut. Lab. Bumblebee Series Rept.* 61, 1947.
69. Evans M. W., *Chem. Revs.* 51, 363 (1952).
70. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., *J. Chem. Phys.* 17, 1076 (1949).
71. Зельдович Я. Б., *Журн. физ. химии* 22, 27 (1948).
72. Беляев А. Т., *Acta Physicochim. URSS* 8, 763 (1938).
73. Семенов Н. Н., *Успехи физ. наук* 24, 433 (1940).
74. Parr R. G., Crawford B. L., *J. Phys. Chem.* 54, 929 (1950).
75. Lewis B., von Elbe G., *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press., 1951.
76. Tanford C., Pease R. N., *J. Chem. Phys.* 15, 431, 433, 861 (1947).
77. Brian R. C., McDowell C. A., *Trans. Faraday Soc.* 45, 212 (1949).
78. Frazer J. H., Hicks B. L., *J. Phys. Chem.* 54, 872 (1950).
79. Франк-Каменецкий Д. А., *Журн. физ. химии* 13, 738 (1939); *Acta Physicochim. URSS* 10, 365 (1939).
80. Jones E., *Proc. Roy. Soc. London* A198, 523 (1949).
81. Daniels F., Studies of the mechanism of burning of double-base propellants, *Office Sci. Research and Develop. Rept.* 6559, 1949.

82. Rice F. O., Presented at classified conference, 1950.
83. Roth J., Presented at classified conference, 1950.
84. Crawford B. L., Jr., Huggett C., McBrady J. J., Observations on the burning of double-base powders, Office Sci. Research and Develop. Rept. 3544, 1944.
85. Crawford B. L., Jr., Spectrographic studies of the powder flame, Univ. Minn. MR UMN/S2, 3, 4, 5, 7, 1946.
86. Crawford B. L., Jr., Measurement of flame temperature, Univ. Minn. MR UMN/S9, 10, 12, 13, 14, 15, 1947.
87. Craig R. S., Flame temperature and radiation studies in rockets, Office Sci. Research and Develop. Rept. 5832, 1945.
88. Avery W. H., Hunt R. E., Effect of pressure and temperature on the rate of burning of double-base powders of different compositions, Office Sci. Research and Develop. Rept. 1993, 1943.
89. Avery W. H., Hunt R. E., Sachs L. D., Revisions and corrections to Natl. Defense Research Comm. Formal Rept. a-225 (O.S.R.D. Rept. 1993, 1943), Office Sci. Research and Develop. Rept. 4568, 1944.
90. Thompson R. J., McClure F. T., Erosiv burning of double-base powders, Office Sci. Research and Develop. Rept. 5831, 1945.
91. Crawford B. L., Jr., et al., Studies on propellants, 30, 35, 42, Office Sci. Research and Develop. Rept. 6374, 1945.
92. Bircumshaw L. L., Newman B. H., Proc. Roy. Soc. London A227, 115 (1954).
93. Schultz R. D., Dekker A. O., The kinetics of decomposition of ammonium perchlorate. Paper Presented at the American Chemical Society meeting, Atlantic City, Sept. 1952; см. также [95].
94. Bircumshaw L. L., Phillips T. R., J. Chem. Soc., 703 (1953).
95. Selected Combustion Problems: Combustion Colloquium. AGARD, Palais de Chaillot, Paris, 1953.
96. Green L., Jr., Jet Propulsion 24, 9 (1954).
97. Cheng S. I., Jet Propulsion 24, 27, 102 (1954).
98. Green L., Jr., Jet Propulsion 24, 252 (1954).
99. Jet Propulsion Engines, Ed. O. E. Lancaster, vol. XII «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion».

Ч А С Т Ь V

*ДЕТОНАЦИЯ В ГАЗАХ,
ЖИДКОСТЯХ И ТВЕРДЫХ
ВЕЩЕСТВАХ*

РЕДАКТОР
Р. Н. ПИЗ

ДЕТОНАЦИЯ В ГАЗАХ, ЖИДКОСТЯХ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ

А. Р. Уббеллоде, Джон Копп

РАЗДЕЛ I

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕТОНАЦИИ

§ 1. Введение. После открытия особого типа химической реакции, известной под названием детонации, и разработки экспериментальных методов [4, 50] определения ее скорости последовало создание основ гидродинамической теории этого явления. Основные выводы этой теории, высказанные Чэпменом [15], Жугэ [37] и развитые Беккером [2], получили подтверждение в работах Диксона [24], Льюиса и Фриауфа [48], Пэймена и Уоллса [59] и многих других. Большинство ранних фундаментальных исследований детонации было проведено в газовых системах.

В течение этого периода теоретического и экспериментального изучения детонации непрерывный прогресс в области синтеза новых органических соединений позволил существенно увеличить число твердых и жидких веществ, которые могут быть использованы в качестве взрывчатых. В связи с этим были разработаны многочисленные методы определения технической пригодности тех или иных взрывчатых веществ, основанные на оценке их взрывчатой силы, бризантности и чувствительности [52]. Результаты проведенных с этой целью испытаний оказались весьма ценными также и с точки зрения предупреждения случайных взрывов, возникающих вследствие опасных механических или тепловых воздействий при изготовлении и хранении взрывчатых веществ. Однако до самого последнего времени мало внимания уделялось опытному изучению сущности процесса детонации в твердых и жидких взрывчатых веществах, особенно физико-химическому аспекту этой проблемы.

Процесс детонации характеризуется следующими основными параметрами:

- 1) скоростью детонации,
- 2) массовой скоростью продуктов реакции за ударной волной,
- 3) распределением температуры, давления и плотности непосредственно за ударной волной, которое зависит от 4) термодинамических свойств взрывчатого вещества и его продуктов реакции.

Из всех этих параметров экспериментальным путем проще всего определяются параметры 1) и 4).

§ 2. Измерение скорости детонации. Для измерения скоростей детонации наибольшее распространение получил фотографический метод, предложенный Малларом и Ле-Шателье [50]; применяется также хронографический метод Бертелло и Вейля [4]. Помимо преимуществ, заключающихся в том, что фотографии позволяют более или менее непрерывно регистрировать скорости детонации, они доставляют также данные о перемещении пламени, газообразных продуктов реакции и ударных волн, возникающих внутри и вокруг детонирующего заряда (фотография 21), и могут также использоваться для

изучения последовательности процессов, которые приводят к устойчивой детонации и следуют за ней. Своим развитием фотографический метод обязан, помимо прочих, работе Диксона [25]; дальнейшие усовершенствования были внесены Боном и Фрэзером [6]. Лаффитт [41], Джонс [32] и особенно Пэймен и его сотрудники [60—63] расширили область применения этого метода, используя его для изучения ударных волн в жидкостях и детонационных волн в жидких и твердых взрывчатых веществах.

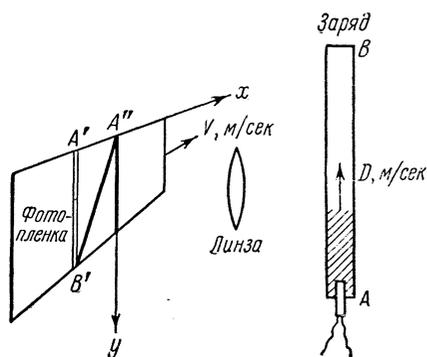


Рис. 146. Схема расположения фотокамеры с вращающимся барабаном для определения скоростей детонации.

Фотографические камеры для определения скорости ударной волны. Принципиальная схема устройства такой камеры изображена на рис. 146. Если взрывчатый заряд продолговатой формы установить вертикально перед линзой и вертикальной щелью и поджечь с одного конца, то светящийся детонационный фронт будет двигаться вверх вдоль стержня от A к B с мгновенной скоростью D . Мгновенная скорость перемещения изображения фронта пламени на неподвижной плёнке есть

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{D}{K},$$

где K — отношение длины заряда к длине его изображения на плёнке. Если плёнка, расположенная позади щели, будет двигаться в горизонтальном направлении с постоянной скоростью V , то в результате сложения этого движения с вертикальным перемещением изображения фронта пламени на плёнке образуется наклонный след $A''B''$. В каждой точке этого следа угол наклона к оси x есть

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{dx}{dt}} = -\frac{D}{KV},$$

откуда

$$D = -KV \frac{dy}{dx}. \quad (2.1)$$

Для измерения с достаточной точностью величины D необходимо, чтобы произведение KV было по крайней мере того же порядка, что и D , так как при этом угол наклона траектории фронта пламени будет равен приблизительно 45° .

В одной из современных камер [14] для изучения детонации зарядов большой взрывчатой силы весом до 1 кг применяется 34-миллиметровая киноплёнка длиной в 1 м, укрепленная на горизонтальном отбалансированном цилиндре, сидящем на оси синхронного электромотора. При вращении барабана со скоростью 10^4 об/мин была получена линейная скорость порядка $2 \cdot 10^4$ см/сек. Опыты проводились при различных положениях зарядов относительно щели. На фотографии 22 представлено типичное изображение светового эффекта, наблюдаемого при детонации заряда цилиндрической формы.

Более простым способом механической развертки изображения фронта детонационной волны по поверхности пленки является метод фокусирования света на двустороннее зеркало, вращающееся в центре неподвижного барабана, на внутренней поверхности которого располагается киноплёнка [7, 14, 22, 31, 61]. У. М. Эванс [64] применил для одновременной регистрации про-

цесса в двух перпендикулярных направлениях две отдельные щели, расположенные под прямым углом друг к другу.

В ранних конструкциях камер кинопленка укреплялась на внешней поверхности барабана, а скорость записи процесса лимитировалась прочностью самой пленки. Если же пленка расположена внутри вращающегося барабана, то предельная скорость записи определяется механической прочностью барабана и составляет приблизительно 200 м/сек. Наибольшие скорости регистрации, полученные в камерах с вращающимися зеркалами, несколько превышают 350 м/сек, причем ограничение обусловлено уменьшением освещенности при большой скорости вращения.

Измерение скоростей с помощью электронной аппаратуры. Основной недостаток фотографического метода определения скоростей детонации заключается в том, что мгновенная скорость D вычисляется по тангенсу (2.1) угла наклона светящегося следа фронта волны на фотопленке, что ограничивает точность измерения. Хронографический метод Бертелло и Вьейля [4], при котором измеряется время перемещения детонационной волны вдоль заданного конечного участка взрывчатого заряда, дает возможность определить среднее значение D . В отдельных случаях это, впрочем, не является

недостатком. В настоящее время все большее применение для этой цели находят современные электронные приборы, высокая точность которых позволяет использовать более короткие заряды [28, 77]. Последним достижением в этой области является прибор Кортни-Пратта ([20, 21] и рис. 147), в котором устранены все механически движущиеся части. Светящееся точечное изображение детонирующего заряда движется по поверхности фотокатода. Образующийся при этом электронный луч фокусируется и отклоняется линейно изменяющимся полем в электронно-оптическом преобразователе. На флуоресцирующем экране получается изображение следа, которое затем фотографируется (фотография 23). Никакого ясного предела для скорости регистрации пока не найдено, и уже достигнуто разрешение событий, разделенных промежутком времени 10^{-8} сек. Например, изучение искрового инициирования взрыва нитроглицерина показывает, что возникающее вначале медленное горение превращается приблизительно через 30 мксек в быструю взрывную реакцию. С другой стороны, при искровом инициировании такой типичной соли, как азид свинца, детонация наступает мгновенно, без какого-либо предварительного периода медленного горения. Причины такого различия будут рассмотрены ниже, в § 15.

Некоторые примеры экспериментальной оценки скоростей детонации. Камеры для фотографирования перемещающейся ударной волны широко применялись для определения скоростей устойчивой детонации в газах и в конденсированных взрывчатых веществах как без оболочек, так и в тонких прозрачных оболочках. Подробное описание большинства этих работ до сих пор не опубликовано [26, 40]. Хотя применение оптических методов определения скоростей детонации твердых взрывчатых зарядов в толстых металлических оболочках затруднительно, Цибульский, Пэймен и Вудхед [22] получили для таких зарядов точные значения скоростей детонации фотографичес-

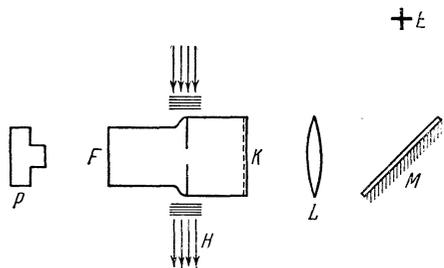


Рис. 147. Высокоскоростная камера Кортни-Пратта. Свет от взрывного центра E с помощью зеркала M и линзы L концентрируется на фотокатоде K электронно-оптического преобразователя. Положение электронного пучка, который фокусируется и отклоняется внешним полем H , регистрируется на флуоресцирующем экране F . Получаемое изображение фотографируется на пластинку фотокамеры P .

ким методом, применив оболочку с рядом мелких отверстий, просверленных в ее непрозрачных стенках (фотография 24). Менее точный сравнительный метод Дотрича [23] широко применялся для изучения влияния плотности заряда [27] на скорость детонации твердых взрывчатых веществ. Совсем недавно Конн и Уббелоде [16, 17] применили этот метод к относительно большим взрывчатым зарядам, весом до 3,5 кг, и к чувствительным детонационным «шнурам», содержащим тэн, для определения влияния инертных и медленно реагирующих наполнителей на скорость детонации заключенных в контейнеры твердых взрывчатых зарядов.

Можно также сослаться на работы [22, 26], посвященные изучению влияния плотности заряда, размеров кристаллов и диаметра заряда.

Вообще говоря, скорость детонации D твердого взрывчатого вещества увеличивается по мере увеличения его плотности ρ . Для заряда гранулированного тэна диаметром 3,5 см без оболочки измеренная скорость детонации при $\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$ составляет 6110 м/сек, а при $\rho = 1,51 \text{ г/см}^3$ — 7520 м/сек. Если влияние бокового отвода газов устранено, то эта зависимость с хорошей точностью может быть представлена следующим общим уравнением:

$$D_{0\rho} = (D_0)_{1,0} + M(\rho - 1,0), \quad (2.2)$$

где $(D_0)_{1,0}$ и M суть некоторые константы взрывчатого вещества [18]. Для тротила $(D_0)_{1,0} = 4800 \text{ м/сек}$, а $M = 3500 \text{ (м/сек)/(г/см}^3\text{)}$.

Средний размер кристаллов и распределение частиц по размерам в гранулированных взрывчатых веществах могут также оказывать большое влияние на скорость и устойчивость детонации. (Приведенные значения D не обязательно совпадают с предельными значениями D_0 в таблице 38.)

Таблица 38

Влияние размера зерна и распределения по размерам на величину D

Взрывчатые вещества	Средняя плотность	Скорость, м/сек
Крупнозернистый тротил (заряд диаметром 3,17 см без оболочки)	1,605	6430
Мелкозернистый тротил	1,625	6850
Пикрат аммония	1,0	
Процент крупнозернистого пикрата аммония в смеси с мелкозернистым		
0	1,0	4800
16	1,0	4450
40	1,0	3850
60	1,0	2950
(между 60 и 90% смесь не детонирует)		
90	1,0	3700
100	1,0	4150

При увеличении диаметра заряда скорость детонации взрывчатых типа тротила при постоянных плотности и размере зерна стремится к своему предельному значению (таблица 39).

Аналогичные выводы могут быть сделаны по результатам (рис. 150), полученным для зарядов, заключенных в тяжелые металлические контейнеры. Объяснение результатов такого рода измерений дано в §§ 9 и 10.

Для жидких взрывчатых веществ, например нитроглицерина и его аналогов, существуют, по-видимому, две стационарные скорости детонации [38]. «Высокое» значение, равное приблизительно 8000—10 000 м/сек, соот-

Таблица 39

**Заряды без оболочек, мелкозернистый тротил.
Влияние диаметра заряда на величину D**

Плотность заряда, г/см ³	1,605	1,605	1,610	1,615	1,615	1,620
Диаметр заряда, см	1,26	1,66	1,90	2,20	2,54	3,17
Скорость детонации, м/сек	отсутствует	6470	6740	6820	6890	6900

ветствует теоретической гидродинамической скорости детонации, тогда как «низкая» скорость детонации, равная примерно 2000 м/сек, ненамного превышает скорость распространения звука. Слабые первичные заряды (или микроиницирование; см. *Испытания на удар* в § 15) всегда инициируют детонацию низшего порядка, которая может затем перейти в высокоскоростную детонацию. Обратный переход от детонации высшего к детонации низшего порядка до сих пор не наблюдался. Важной особенностью детонации низшего порядка в жидкостях является то, что скорость ее уменьшается с увеличением радиуса заряда (см. § 12). Боуден и его сотрудники применяли для регистрации последовательного развития процессов при микроиницировании детонации в жидких взрывчатых веществах фотографические методы.

§ 3. Температуры детонации. Каждый раз, когда при использовании гидродинамической теории применяется уравнение состояния для продуктов детонации, возникает необходимость в вычислении температуры детонации. Практические трудности такого рода расчетов связаны с необходимостью определения состава газов, образующихся после окончания процесса детонации. Для оценки состава продуктов реакции во фронте ударной волны были предложены как эмпирические формулы, так и более точные методы расчета, в которых изменение температуры и давления вычисляется на основании условий равновесия системы [18, 48]. Экспериментальное определение состава продуктов детонации осуществлялось путем анализа газов, образующихся после детонации в свинцовом блоке, заключенном в герметичной бомбе [70]. Полученные таким способом результаты не могут быть непосредственно отнесены (ср. Хайд и Шмидт [30]) к зоне, прилегающей вплотную к детонационной волне, поскольку различные равновесные состояния для CO, CO₂, H₂, H₂O и т. д. соответствуют лишь условиям «замораживания», возникающим после завершения интенсивного расширения газов.

В литературе приводятся описания многочисленных опытов, в которых путем спектроскопического анализа вспышки от детонационного заряда удалось непосредственно определить температуры в детонационной волне [45, 1] (ср. с данными Фокса, приведенными Куком [18]). Согласно Мюрауру и Мишель-Леви [55], с этим методом связаны определенные трудности, сущность которых заключается в том, что источником наиболее интенсивного излучения, наблюдаемого в момент детонации, являются не продукты реакции, а присоединенная ударная волна. Ввиду этого Мюраур и Мишель-Леви считают невозможным прямое определение температуры детонации спектроскопическими методами.

§ 4. Скорости течения. Скорость течения (ср. § 6) за фронтом простой ударной волны была измерена с помощью шпирен-фотографии, сделанной камерой для регистрации скорости распространения детонационных волн. Результаты измерения были сопоставлены с теоретическими данными [63]. Полученные с помощью такой камеры записи скорости распространения

детонационных волн в газах дают также представление о величине скоростей течения. Оценка скорости течения при детонации твердых веществ была получена путем рентгенографирования специальных, так называемых «слоистых» зарядов, которые состоят из перемежающихся слоев взрывчатого вещества, смешанного и не смешанного со свинцом (упоминается в [26]).

§ 5. Другие эксперименты. На опытах, посвященных изучению затухания и обрыва детонации, а также ее возникновения, лучше всего остановиться после рассмотрения вопроса о влиянии бокового отвода газов на распространение детонации (§§ 9 и 12). Сравнительные данные о давлениях детонации могут быть получены по результатам относительных наблюдений за бризантным и кумулятивным действием зарядов, однако полученные таким путем величины в настоящее время представляют лишь технологический интерес и до сих пор теоретически не освещены.

Импульсная рентгенография детонирующих зарядов. Пользуясь мощными импульсными рентгеновскими трубками с длительностью импульса $\approx 10^{-7}$ сек [12], можно, принципиально говоря, получить рентгенограмму быстрых изменений давлений, обусловленных детонацией. Давление детонации можно вычислить по начальному смещению внутренней стенки контейнера относительно заряда, а массовую скорость течения можно определить с помощью «слоистых» зарядов, состоящих из зон с переменной для рентгеновских лучей оптической плотностью. Сейчас еще слишком рано говорить о том, насколько точную информацию о физико-химических параметрах процесса детонации можно будет получить такими методами.

РАЗДЕЛ 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕТОНАЦИИ В ГАЗАХ, ЖИДКОСТЯХ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ

§ 6. Некоторые характерные различия между детонацией и взрывом. Во многих работах [2, 5, 15, 37, 49, 71—74] детонация рассматривалась лишь с гидродинамической точки зрения, для которой безразлично, какие физико-химические процессы при этом происходят. Чтобы понять различные направления современных исследований, связанных особенно с физико-химической стороной проблемы, очень важно уловить основные различия между детонацией, взрывом и пламенем (гл. VII и IX). Если заряд цилиндрической формы, в котором может происходить химическая реакция, поджечь с одной стороны, то при соответствующих условиях химическая реакция может развиваться вдоль цилиндра или в виде пламени или (при значительно большей скорости) в виде детонационной волны. Процесс распространения пламени в физико-химическом отношении ничем существенно не отличается от процессов, протекающих в реакционных системах при низких температурах, за исключением того, что в пламенах в большей степени проявляется преобладание свободно радикального и свободно атомного механизмов химической реакции. Поджигание слоев горючей смеси, расположенных непосредственно перед движущимся вперед фронтом пламени, обусловлено диффузией в этом направлении «горячих» молекул, радикалов и атомов. Детонация отличается от пламени тем, что ударная волна [85], проходящая через еще непрореагировавшее вещество, вызывает такое протекание химической реакции, при котором гидродинамический эффект освобождающейся энергии способствует распространению самой этой волны.

Возникающие при этом мгновенные значения давлений намного превосходят соответствующие величины во фронте пламени и в твердых взрывчатых веществах могут превысить 10^5 атм. Этим объясняется, почему детона-

ция приводит к разрушению оболочек, обладающих недостаточной механической прочностью.

Поскольку фронт детонационной волны, движущийся со скоростью $y \cdot 10^3$ м/сек (где y обычно находится в пределах от 1 до 10), проходит расстояние порядка диаметра молекулы ($2 \cdot 10^{-8}$ см) за время $(2/y) \cdot 10^{-13}$ сек, то на первый взгляд может показаться, что химическая реакция, которая поддерживает детонацию, должна была бы полностью закончиться в течение такого же по порядку величины интервала времени. Недавно проведенные опыты показывают, что по крайней мере для твердых взрывчатых веществ дело обстоит не так, хотя некоторые химические реакции и могут заканчиваться в течение такого промежутка времени, как 10^{-6} сек. Механизм физико-химической активации, который обеспечивает столь быстрое протекание реакции, может быть рассмотрен только после выяснения природы ударных волн.

Задача о распространении ударных волн в газообразной, жидкой или твердой среде была относительно точно математически решена для двух предельных случаев. В первом случае предполагалось, что тепловые свойства среды могут быть выражены посредством простого уравнения состояния, а прохождение ударной волны не приводит к возникновению химической реакции в веществе. Во втором случае прохождение ударной волны сопровождается и приводит к возникновению химической реакции. Если выделение энергии химической реакции ΔQ на единицу массы происходит с достаточно высокой скоростью, так что она может способствовать распространению ударной волны, то при благоприятных условиях устанавливается устойчивая «детонация», т. е. ударная волна, в которой происходит химическая реакция.

Наиболее простая гипотеза о структуре ударной или детонационной волны включает представление о существовании зоны резкого повышения давления и температуры [65]. Эта зона движется вперед по невозмущенной области вещества со скоростью, превышающей акустическую скорость распространения возмущений малой амплитуды. Позади этой зоны скачкообразного повышения давления находится область пониженного давления, существование которой, собственно, и оправдывает применение термина «волна» к такому виду возмущений. Формулы, описывающие распространение такого волнового фронта с постоянной линейной скоростью D , могут быть получены из уравнений сохранения массы, количества движения и энергии в ограниченной по ширине зоне, лежащей позади ударного фронта. В данном параграфе вывод этих формул не приводится; необходимые справки можно получить в [85]. Скорость течения вещества U за ударным фронтом в направлении фронта связана со скоростью распространения ударного фронта D_0 двумя уравнениями:

$$\frac{U}{D_0} = \frac{v_1 - v_2}{v_1}, \quad (6.1)$$

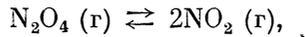
$$UD_0 = v_1(p_2 - p_1), \quad (6.2)$$

где v_1 и p_1 — удельный объем и давление перед ударной волной, а v_2 и p_2 — те же параметры позади ударной волны. Эти уравнения применимы к распространению как простой ударной волны (случай 1), так и детонационной волны (случай 2). Третье гидродинамическое уравнение, выражающее условие сохранения энергии, в наиболее общем виде записывается так:

$$E_2 - E_1 = \Delta Q + \frac{1}{2}(p_2 + p_1)(v_1 - v_2). \quad (6.3)$$

Случай 1. Для простой ударной волны ΔQ равно нулю, а изменение внутренней энергии $E_2 - E_1$, когда прохождение фронта ударной волны не вызывает химической реакции, определяется исключительно разностями температур и давлений. Интересно отметить, что в системе, в которой возможны

химические превращения, например вида



изменяется скорость распространения даже акустических колебаний. Ударные волны, распространяющиеся в такой среде, также ведут себя необычным образом, в частности, они могут сильно поглощаться [65].

Случай 2. Если же в результате прохождения фронта ударной волны возникает химическое превращение, скорость протекания которого такова, что выделяющаяся при этом энергия способствует распространению волнового фронта, то может образоваться устойчивая детонационная волна. В этом случае ΔQ представляет собой тепло, выделяемое в результате реакции 1 г взрывчатого вещества при постоянном объеме.

Эти три уравнения не определяют однозначно скорость распространения волны. Чэпмен и Жугэ выдвинули дополнительное предположение, которое сводится к тому, что скорость перемещения фронта относительно движущегося за фронтом вещества постоянна и равна скорости звука a [85], т. е.

$$D_0 - U = a. \quad (6.4)$$

§ 7. Уравнения состояния при детонации. Указанные четыре уравнения могут быть решены для случая распространения детонационной волны только в том случае, если известно уравнение состояния для продуктов детонации. Температура, давление и удельный объем для непрореагировавшего вещества определяются легко. Термодинамические параметры продуктов детонации во многих случаях могут быть приближенно вычислены, если эти продукты считать газообразными. Для температур в несколько тысяч градусов, при которых находятся продукты детонации, силами ван-дер-ваальсовского притяжения можно пренебречь. Однако вследствие высокой степени сжатия решающее влияние на скорость распространения детонации будет оказывать величина объема их молекул.

Простейшим применяющимся на практике уравнением состояния для газообразных продуктов детонации является уравнение $p_2 (v_2 - b) = RT$. В этом случае

$$c_p/c_v = \gamma \text{ и } c_p = c_v + R. \quad (7.1)$$

Тогда уравнение адиабаты, применимое к процессу детонации, будет иметь вид

$$p_2 (v_2 - b)^\gamma = \text{const}. \quad (7.2)$$

Шмидт [75], считая приведенное выше уравнение состояния пригодным для молекул, образующихся при детонации конденсированных взрывчатых веществ, вывел общее выражение для скорости детонации

$$D_0 = \frac{v_1}{v_1 - b} \frac{v_1}{v_2} \sqrt{8,31\gamma n_2 T_2}, \quad (7.3)$$

где n_2 есть число молей газа, образующихся из 1 кг твердого или жидкого взрывчатого вещества.

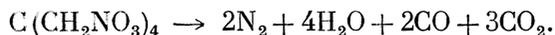
Другими исследователями для вычисления характеристических параметров детонации в конденсированных системах принимались более сложные уравнения состояния [18, 32а, 33, 44, 68]. Проверкой пригодности гидродинамических уравнений служит возможность предсказания скоростей детонации в газообразных системах, в которых коволюм b не играет существенной роли [3, 48]. В твердых и жидких системах вычисление скоростей детонации не может служить проверкой справедливости теории. Единственно, что можно в этом отношении сделать, — это вычислить по известным из опыта значениям скоростей детонации величины коволюмов и сравнить их с данными физических теорий, относящихся к молекулярной сжимаемости при

высоких давлениях. Кук обратил внимание на то, что из всех параметров, характеризующих детонацию в конденсированных системах, только температура детонации позволяет судить о точности применяемых на практике уравнений состояния. Величины других параметров не зависят от вида уравнения состояния. Результаты спектроскопических измерений температур детонации не являются еще достаточно надежными, чтобы по ним можно было в настоящее время судить о точности того или иного уравнения состояния [18].

Развитие гидродинамической и термодинамической теорий распространения детонационных волн не дает, однако, ключа к пониманию физико-химических процессов, которые определяют скорость выделения энергии и химического разложения. При некоторых предельных условиях распространение детонационной волны зависит главным образом от скорости выделения энергии. Систематическое изучение факторов, оказывающих влияние на «предельное» распространение детонации, доставило необходимые экспериментальные данные для теоретического исследования физико-химических процессов, протекающих при детонации. Экспериментальные работы в этой области, помимо их теоретического значения, представляют и значительный практический интерес.

§ 8. Продолжительность процесса выделения энергии при детонации.

При детонации в среде, состоящей из относительно простых молекул, например в озоне, вполне мыслимо, что рекомбинация молекулярных связей, при которой освобождается энергия детонации, происходит в результате лишь одного вида столкновений, например $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$. Если же исходить из структуры химической связи молекулы озона, то вероятность такого предположения становится несколько сомнительной. При распространении детонационной волны в однородном взрывчатом веществе, взрывчатые молекулы которого обладают сложной структурой, как, например, в случае пентаэратритолтетранитрата, даже из чисто пространственных соображений следует, что для обеспечения возможности перестройки атомов в новые молекулярные структуры реакция должна протекать несколькими ступенями.



Эта суммарная реакция, энергия которой поддерживает детонационную волну, осуществляется, вероятно, но без участия радикалов и атомов. Свободные радикалы типа OH и CH почти наверное участвуют в реакции, однако и большие осколки молекул могут обладать достаточной продолжительностью жизни, чтобы также играть некоторую роль в механизме реакций. Так как число столкновений между этими промежуточными веществами конечно, то и время τ , в течение которого может завершиться необратимое химическое превращение, обеспечивающее существование детонационной волны, должно быть конечным. В некоторых случаях можно ожидать, что для завершения необратимых химических превращений потребуется большее время, как это было экспериментально показано для гетерогенных взрывчатых веществ типа аматола (тринитротолуол + азотнокислый аммоний), в которых протеканию химической реакции должно предшествовать смещение молекул обоих компонентов.

Если исключить эти необратимые химические превращения, то в любой смеси молекул, особенно содержащей CO_2 и H_2O , под влиянием изменения давления и температуры в детонационной волне будет происходить соответствующее изменение равновесного состава. При теоретических расчетах вообще предполагают, что такое равновесие устанавливается за очень короткий, по сравнению со временем прохождения детонационной волны, промежуток времени. Имея в виду такое предположение, при определении параметров

идеальной детонационной волны можно учесть изменения энергии, которыми сопровождаются перемены в равновесном составе смеси [18, 33].

Однако, как указывалось выше, вычисленное значение скорости детонации мало зависит от точности определения равновесного состава. Применяя более совершенные методы учета условий, имеющих место в детонационной волне, можно в конце концов показать, что химическое равновесие и даже распределение тепловой энергии между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы молекул газа в детонационной волне отстают от значений, соответствующих бесконечно медленному изменению давления и температуры (см. гл. VIII и IX). Результаты исследования детонации системы $\text{H}_2\text{—O}_2$ с примесями аргона или гелия наводят на мысль о том, что в действительности существуют значительные задержки в распределении энергии [3].

§ 9. Связь между продолжительностью выделения энергии и боковым отводом газов. Согласно элементарной гидродинамической теории скорость детонации зависит от температуры T и давления p в области, лежащей непосредственно позади зоны, в которой происходит полное выделение энергии. При первоначальном построении этой теории влияние бокового расширения этой ограниченной зоны реакции не учитывалось, вследствие чего и оказалось, что скорости детонации не зависят от размеров заряда. Из опытов давно уже было известно, что с уменьшением радиуса заряда измеренные скорости детонации уменьшаются, так что при достаточно малом диаметре заряда детонация вообще не происходит. Теория, учитывающая влияние размеров заряда на процесс устойчивой детонации, была разработана в 1942 г. Джонсом и опубликована им по частям в 1947 и 1950 гг. [32а, 34].

Оказывается удобным ввести понятие о толщине X зоны реакции, в которой происходит необратимое выделение энергии, и определять время реакции τ из уравнения

$$X = D\tau. \quad (9.1)$$

Для того чтобы определенное таким образом время τ связать со скоростью протекания в этой зоне химической реакции, необходимо ввести поправочный множитель, равный приблизительно $\frac{4}{3}$ [32а]. Тогда

$$\tau_1 = \frac{4}{3} \tau = \frac{1}{K_\tau}, \quad (9.2)$$

где K_τ есть суммарная постоянная скорости необратимых химических реакций, температурная зависимость для которых может быть формально представлена обычным уравнением активации

$$K_\tau = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}. \quad (9.3)$$

Как будет показано ниже, влияние бокового отвода может быть выражено посредством безразмерного параметра X/R , где R — радиус заряда. Это означает, что два детонационных процесса с различными значениями времени протекания реакции будут протекать одинаково при тех значениях радиусов, при которых отношения X/R будут иметь одинаковые значения. Некоторые вытекающие отсюда следствия для слабо детонирующих веществ, например для больших масс азотнокислого аммония, были рассмотрены Уббелюде [78, 79, 84, стр. 464].

Эта теория, устанавливающая связь между размерами зарядов и скоростями детонации, подвергалась проверке в ряде экспериментальных исследований. Наиболее подробно был рассмотрен случай детонационной волны, перемещающейся так, что ее фронт остается перпендикулярным к оси цилиндра

дрического заряда с радиусом R , так как этот случай с одинаковым успехом поддается как теоретическому, так и экспериментальному изучению. На рис. 148 сплошной линией показано распределение давлений и температур позади фронта детонационной волны при условии, что боковое расширение по длине конечной зоны реакции отсутствует. Если же заметное боковое расширение происходит еще до окончания протекания реакции, то должно наблюдаться падение численных значений p и T и соответствующее уменьшение измеренной скорости детонации. Этот случай показан на рис. 148 пунктирной линией. На этом рисунке по оси ординат отложены отношения давлений (или температур) в точках позади детонационного фронта к давлению (или температуре), которое устанавливается позади зоны реакции в идеальном неразширяющемся заряде.

Важными следствиями бокового отвода газов являются:

- 1) уменьшение наблюдаемой скорости детонации (и бризантности) по сравнению с идеальным гидродинамическим значением, вычисленным без учета бокового отвода газов;
- 2) степень отвода, т. е. бокового расширения зоны реакции, определяется гидродинамическими свойствами среды, окружающей заряд;
- 3) искривление фронта детонационной волны.

Выражения для количественной оценки влияния бокового расширения на параметры детонации были получены двумя совершенно различными методами [32а, 26]. Оба эти метода в некоторых особых случаях, которые могут быть экспериментально осуществлены, дают одинаковые численные значения. В обоих методах предполагается, что боковое расширение зоны реакции приводит к изменению только гидродинамического уравнения неразрывности. Джонс выразил суммарное влияние бокового расширения уравнением

$$\left(\frac{D_0}{D}\right)^2 \cong 1 + 2,25(r^4 - 1), \quad (9.4)$$

где r есть относительное расширение центральной трубки тока в конце зоны реакции. Величина r определяется затем для трех граничных условий. D есть наблюдаемая скорость, D_0 — предельная скорость при бесконечно большом радиусе заряда.

1. Для зарядов без оболочек составлены таблицы величин r для различных значений X/R . По измеренным величинам отношений D_0/D значения r могут быть вычислены по уравнению (9.4), а следовательно, величины X/R можно получить интерполяцией этих табличных данных.

2. Для зарядов в оболочках, если последние считать тонкими по сравнению с X , применимы условия для тонких оболочек и связь между граничными условиями и скоростями детонации приближенно выражается уравнением

$$\left(\frac{D_0}{D}\right)^2 = 1 + \frac{9X^2q}{8RS^2}, \quad (9.5)$$

где q есть плотность заряда, заключенного в тонкую трубку, а S — величина массы, приходящаяся на единицу поверхности заряда.

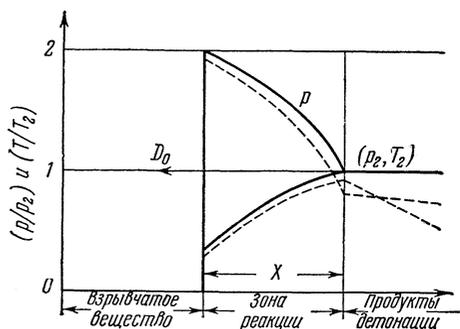


Рис. 148. Характер распределения температуры и давления позади точки детонации. Сплошные линии: боковое расширение зоны реакции отсутствует. Пунктирные линии: с учетом бокового расширения.

3. Для бесконечно толстой оболочки, если толщина оболочки настолько велика, что возникшая в ней под действием фронта детонационной волны ударная волна не успевает достигнуть ее внешней поверхности прежде, чем закончится выделение энергии, граничные условия не отличаются от условий для бесконечно толстой стенки. Выражение для относительного расширения в конце зоны реакции имеет вид

$$r_1 = 1 + \frac{X}{R} \operatorname{tg} B, \quad (9.6)$$

где величины угла расширения B между расширившейся внутренней стенкой и ее первоначальным направлением вычисляются по данным о сжимаемости материала оболочки. Подставив выражение (9.6) в равенство (9.4), получим следующее приближенное выражение:

$$\left(\frac{D_0}{D}\right)^2 = 1 + 9 \frac{X}{R} \operatorname{tg} B. \quad (9.7)$$

Когда отношение D_0/D ненамного больше единицы, все три условия (1, 2 и 3) дают для $\frac{1}{D^2}$ линейную зависимость относительно $1/R$. Применяя экстраполяцию к значению $1/R \rightarrow \infty$, можно получить величину D_0 , т. е. предельную скорость детонации, когда отсутствует отвод газов. Применимость этих уравнений для вычисления времени реакции по приближенной формуле (9.1) проверялась экспериментально, для чего изучалась детонация одного и того же взрывчатого вещества, но при разных условиях его упаковки. Очень хорошее подтверждение этого было получено в опытах Коппа и Уббелюде [16], которые показали, что для различных видов упаковки действительно имеют место линейные зависимости величин $\frac{1}{D^2}$ от $\frac{1}{R}$, дающие одинаковые значения D_0 независимо от частных значений скоростей детонации и весьма близкие величины времени реакции, хотя они и вычислялись по значениям скоростей детонации, отличающимся друг от друга на 1000 м/сек (см. § 10). Дальнейшие подтверждения были получены в результате анализа большого числа экспериментальных данных [26].

Недавно было вновь проведено исследование [38а] влияния конечного времени реакции на условия Чэпмена—Жугэ в детонационной волне, а также влияния, которое оказывает искривление фронта детонационной волны.

§ 10. Данные о выделении энергии на устойчивых режимах. До настоящего времени изучение вопросов, связанных с определением времени выделения энергии, было ограничено в основном твердыми взрывчатыми веществами большой силы, хотя в действительности весьма ценные данные можно было бы получить также и в газообразных системах.

На рис. 149 показаны графические зависимости, с помощью которых по выбранному значению D_0/D можно определить соответствующую ему величину X/R . Графики изменения величины $1/D^2$ в зависимости от $1/R$ для зарядов гомогенного тринитротолуола и гетерогенного 60/40 аматола в тяжелых оболочках представлены на рис. 150, причем соответствующие прямые экстраполированы до значения $D = D_0$. Оказалось, что для каждого диаметра заряда измеренные скорости детонации не зависят от толщины стенки, что указывает на осуществление в опытах условий, близких к условиям, соответствующим бесконечно большой толщине оболочки (см. уравнение (9.6)). Толщина зоны реакции X определяется по наклону прямых, изображенных на рис. 150, и вычисленному значению угла расширения B (для литого заряда тринитротолуола в железной оболочке $B = 1^\circ 18'$, а в свин-

повой оболочке $B=3^{\circ}3'$). Действительные значения величины B зависят от давления детонации (ср. Джонс в [64]).

Толщины зоны реакции и связанные с ними величины времени реакции (уравнения (9.1) и (9.2)) дают весьма ценные сведения о физико-химическом механизме процесса выделения энергии в детонационной волне. Данные о

Таблица 40

Время τ протекания реакции для зернистых взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	Плотность, г/см ³	Обложка	D_0 , м/сек	X , см	Время реакции τ , мксек
Пикриновая кислота	0,9	стекло	5300	0,22	0,4
RDX	0,9	»	5900	0,08	0,10
Тротил	1,61	сталь (толст.)	7000	0,21	0,3
Тротил	1,60	картон	6950	0,21	0,3
Аматол крупнозернистый	1,5	картон	6500	1,95	3,0
Аматол крупнозернистый	1,5	сталь (толст.)	6500	2,14	3,3
Аматол крупнозернистый	1,5	свинец (толст.)	6500	1,43	2,2
Аматол мелкозернистый	1,5	сталь (толст.)	6500	1,43	2,2
Аматол мелкозернистый	1,5	картон	6500	1,36	2,1

толщинах зон реакций для различных взрывчатых веществ большой силы приведены в таблице 40 [26]. Из этой таблицы видно, что для литого тротила толщина X есть величина порядка 0,2 см. При характерных для детонационной волны давлениях и температурах число двойных молекулярных соударений,

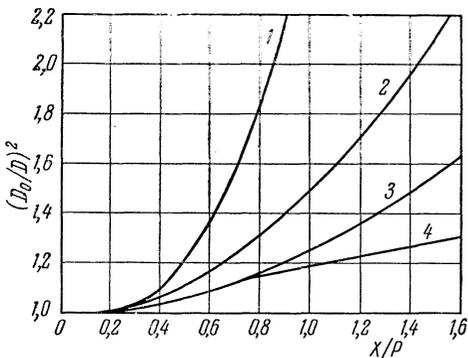


Рис. 149. Влияние оболочки на скорость детонации. 1 — заряд без оболочки; 2 — тонкая оболочка $2S/RQ=5$; 3 — тонкая оболочка $2S/RQ=10$; 4 — оболочка бесконечно большой толщины; тротил в стальной оболочке.

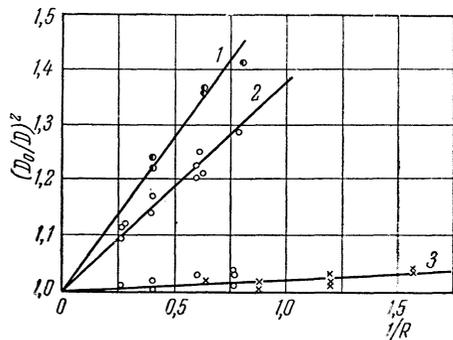


Рис. 150. Влияние радиуса заряда для зарядов в толстых оболочках. 1 — 60/40 аматол в свинцовой оболочке, $D_0=6500$ м/сек; 2 — 60/40 аматол в стальной трубе, $D_0=6500$ м/сек; 3 — тротил, залитый в стальную трубу, $D_0=6900$ м/сек.

если молекулярные столкновения при столь высоких давлениях описывать обычными соотношениями кинетической теории газов, должно было бы быть порядка 10^{31} в секунду. Это, конечно, недопустимо. При современном состоянии кинетической теории газов, находящихся при высоких температурах

и давлениях, с уверенностью можно сказать только то, что для таких сложных молекул, как молекулы тротила, окончательная рекомбинация связей, обуславливающих выделение химической энергии, возможна только в результате большого числа молекулярных столкновений. К сожалению, нет соответствующих данных, относящихся к детонации более простых веществ, например озона или ацетилена, для которых толщины зоны реакции должны быть, по всей вероятности, значительно меньше (ср. [83, стр. 566]).

Если тротил смешивать с различными твердыми инертными веществами, то скорость детонации можно существенно понизить, не изменяя при этом ее зависимости от радиуса заряда; например, величина времени реакции остается практически неизменной при добавлении до 50% по весу инертных наполнителей типа обычной соли. На первый взгляд может показаться, что детонация взрывчатого вещества происходит только в промежутках между зернами инертного вещества, вследствие чего и сохраняется постоянным характерное для него время реакции. Однако расчеты показывают, что даже за период, в течение которого выделяется энергия, происходит вследствие теплопроводности и сжатия инертного вещества отвод энергии из зоны детонации и, следовательно, охлаждение газообразных продуктов реакции. На это со всей очевидностью указывает уменьшение скорости детонации D_0 , наблюдаемое в присутствии инертных наполнителей (таблица 41).

Таблица 41

Влияние инертных наполнителей на скорость детонации

Состав смеси	Плотность, г/см	Номинальная плотность взрывчатого вещества в промежутках между инертными зёрнами, г/см ³	Номинальная величина D_0 , м/сек	Измеренная величина D_0 , м/сек
NaCl/тритил 60/40	1,85	1,50	6610	5520
NaCl/тритил 50/50	1,84	1,62	7030	6100
BaSO/тритил 25/25	1,94	1,63	7060	6640
BaSO/тритил 15/85	1,80	1,62	7030	6740
Тритил чистый	1,60	1,60	6950	6950
Тэн чистый	1,000	1,000	5500	5500
NaCl/тэн 10/90	1,000	0,938	5280	4950
NaCl/тэн 40/60	1,000	0,716	4520	3830
NaCl/тэн 70/30	1,000	0,309	3550	2350

Данные для смесей тротила с инертными веществами были получены Конном и Уббеллоде [16, 17]; данные для смесей тэна с солью были приведены Паттерсоном [58] и проанализированы в отношении увлечения инертных частиц газообразными продуктами взрыва безотносительно к времени реакции. Дальнейшие примеры, включающие важные в практическом отношении смеси, приводятся у Тэйлора [77].

Номинальную плотность взрывчатого вещества, заполняющего промежутки между инертными частицами, можно вычислить, если известны масса и объем инертного наполнителя. Тогда соответствующую ей номинальную скорость детонации можно определить по эмпирическому уравнению, которое для тротила имеет вид

$$D_0 = 4850 + 3500(\rho - 1)$$

(Маршалл, цитируемый Конном и Уббеллоде [16, 17]). Из рассмотрения зависимости скорости детонации от радиуса заряда (для толстых стальных обо-

лочек) следует, что для всех смесей продолжительности реакций лежат в пределах от 0,3 до 0,5 мксек. Более подробные вычисления, в которых учитывались сжимаемость и теплопроводность наполнителя и пренебрегалось увлечением инертных частиц [16, 17], показывают, что такого рода добавки могут понизить температуру детонации на $\sim 500^\circ \text{C}$. Поскольку это не оказывает заметного влияния на время реакции τ , то физико-химические процессы, протекающие в детонационной волне, не могут зависеть от подвода энергии активации, определяемой главным образом величиной множителя $e^{-\Delta H^*/RT}$ (уравнение (9.3)). В этом случае длительность периода выделения энергии определяется скоростью протекания процессов, нечувствительных к изменению температуры, например процесса газификации взрывчатого вещества и процесса диффузии радикалов в направлении к частицам, с которыми они вступают в окончательную реакцию. Эта точка зрения, заключающаяся в том, что время выделения энергии при детонации зернистых взрывчатых веществ считается зависящим прежде всего от процессов переноса вещества, возникла в результате установления количественной связи между временем реакции и средними размерами зерен ряда взрывчатых веществ: тротила, аматолов и пикрата аммония [16, 17, 22, 26]. Например, для аматолов как время реакции, так и значения D , увеличенные по сравнению с тротилом (см. таблицу 40), согласуются с замечанием, что большая часть времени реакции расходуется на процесс эрозии зерен нитрата аммония, а процессы, определяющие скорость протекания последующей реакции газообразного нитрата аммония (или осколков его молекул), не могут иметь больших температурных коэффициентов [16, 17]. Важная роль, которую играет размер зерна при определении характеристик выделения энергии в процессе детонации твердых веществ, подчеркивается также влиянием, которое он оказывает на такие свойства, как чувствительность к удару и затухание. Не будет удивительным, если окажется, что отдельные большие кристаллы взрывчатых веществ, например тротила, вообще не будут детонировать. Трудность экспериментального исследования литых зарядов заключается в том, что размер кристаллов в общем случае увеличивается в направлении к центру заряда. Это обстоятельство усложняет анализ влияния бокового отвода газов и приводит к изменению формы фронта волны [77].

Результаты экспериментов (таблица 38), показывающие, что детонация зависит не только от размеров зерен, но и от распределения их по размерам, наводит на мысль [26], что химическая реакция возникает под действием ударной волны в воспринимающих нагрузку точках, в которых напряжения достигают больших значений. Этот взгляд имеет много общего с механизмом ультратрения при микроинициировании реакции (§ 15).

§ 11. Механизм активирования и распространения детонации. Как было показано выше, изучение явления бокового отвода газов дало основание считать, что в исследованных до настоящего времени конденсированных взрывчатых веществах процесс выделения энергии в последующих слоях еще непродетонировавшего вещества характеризуется небольшими значениями температурного коэффициента. Почему это происходит, легко понять из рассмотрения структуры детонационной зоны. В дальнейшем, кинетическая энергия и физико-химические факторы 1, 2 и 3 будут относиться к физико-химическим процессам активации, общим для всех взрывчатых веществ: твердых, жидких и газообразных. В твердых зернистых взрывчатых веществах четвертый фактор — процесс превращения твердого вещества в газообразное — требует специального рассмотрения, так как он может фактически контролировать активацию процесса детонации.

1. Прохождение ударной волны через различные среды, особенно газы, может вызвать существенное повышение температуры (ср. [65]). При

детонации энергия, необходимая для получения таких высоких температур, обеспечивается химической энергией, выделяющейся в результате реакции. Например, при детонации тротила с плотностью $1,6 \text{ г/см}^3$ максимальная температура достигает 4000°К , а максимальное давление — приблизительно $2 \cdot 10^5 \text{ атм}$. Во фронте детонационной волны непродетонировавшее еще вещество подвергается бомбардировке молекулами (включая активные частицы), обладающими энергией поступательного движения, соответствующей температуре детонации.

2. На это хаотическое тепловое движение накладывается гидродинамический массовый поток продуктов реакции. Величину скорости V этого массового потока можно оценить с помощью уравнения (6.1). Чем больше удельный объем непродетонировавшего вещества (например, для газообразных взрывчатых веществ), тем ближе значение U к D . Для конденсированных взрывчатых веществ U почти не зависит от плотности и для тротила при плотности $1,6 \text{ г/см}^3$ составляет приблизительно 1300 м/сек . По некоторым причинам, изложенным более подробно в других работах [83, стр. 567], первостепенное значение для активирования связей при детонации, по всей видимости, имеет поступательная энергия. Наличие массового потока может существенно понизить необходимый уровень кинетической энергии теплового движения. В детонационной волне в тротиле соотношение между молекулами и молекулярными частицами, обладающими достаточной кинетической энергией (согласно пунктам 1 и 2) для осуществления рекомбинации связей посредством столкновений, близко по порядку величины к единице. Расчеты детонации в газах, проведенные другим методом [47], также показывают, что во многих известных случаях распространения устойчивых детонационных волн химическая активация обусловлена столкновениями с молекулярными частицами, обладающими достаточными для этого энергиями активации.

Это положение может оказаться неприменимым для случая предельной или «слабой» детонации (ср. [78]), тогда подвод энергии активации должен быть строго ограниченным и может определять активацию процесса детонации. Для объяснения этих предельных случаев необходимо располагать большими экспериментальными данными.

3. Не продетонировавшее еще вещество подвергается воздействию излучения из зоны детонаций. В качестве возможности следует также иметь в виду фотохимическую активацию последующих слоев взрывчатого вещества, хотя определенного доказательства существования такого рода активации, по-видимому, получено не было.

4. В твердых зернистых взрывчатых веществах зерна должны подвергаться сжижению и газификации. Судя по поведению зерен инертных веществ, смешанных с взрывчатыми [16], весьма вероятно, что при распространении в зернистом взрывчатом веществе детонационной волны (ср. рис. 148) необходимо определенное время, в течение которого могут завершиться процессы истирания и эрозии его частиц, которые в начальный момент протекают лишь на поверхности. Распад и газификация этих частиц, вероятно, в равной степени обусловлены как высоким напряжением трения между частицами, так и воздействием потока газообразных продуктов детонации. Необходимо, однако, отдавать себе строгий отчет в том, что при современном отрывочном состоянии экспериментальных знаний о длительности реакций невозможно сделать каких-либо окончательных заключений об относительной важности обоих этих факторов. Решить эту проблему можно было бы после проведения следующих двух экспериментальных исследований:

а) определения соотношения между длительностью реакций для зернистых взрывчатых веществ при различных их плотностях и длительностью реакции в тех же веществах, но находящихся в жидком или парообразном

состоянии, причем соответствующие плотности могут в этих случаях устанавливаться с помощью подходящим образом подобранных температуры и давления в еще непродетонировавшем заряде;

б) систематического измерения длительности реакции в детонирующих газообразных системах при различных по сложности молекулярных структурах с целью определения того, действительно ли время τ для систем с малой плотностью значительно меньше, чем для зернистых взрывчатых веществ, и как это время зависит от числа рекомбинаций связей, необходимых для освобождения энергии.

РАЗДЕЛ 3

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОЙ ДЕТОНАЦИИ

§ 12. Условия, при которых детонация затухает или не возникает. Условия, при которых во взрывчатом заряде возникает и распространяется с постоянной скоростью детонация, определяются главным образом эффективностью процессов активации в тот момент, когда выделяющаяся при детонации энергия передается прилегающим к фронту детонационной волны слоям еще не разложившегося взрывчатого вещества. Если эта эффективность слишком мала, то фронт детонации будет двигаться вперед с уменьшающейся скоростью и выродится в конце концов в звуковую волну. Явление затухания детонации и условия, при которых оно происходит, можно изучить, применительно к конденсированному взрывчатому веществу, при помощи различных простых методов (см. методы Уббелоде, Трантера и Цибульского, описанные Эйрингом и др. [26, 82]). Изображение процесса затухающей детонации воспроизведено на фотографии 21.

При инициировании детонации в цилиндрических зарядах посредством стандартного импульса оказалось, что для каждого твердого взрывчатого вещества, в зависимости от условий его упаковки, существует критический радиус заряда, при меньших значениях которого не удастся получить устойчивой детонации. Величина этого критического радиуса увеличивается с увеличением: 1) бокового отвода газов, величина которого зависит от вида оболочки, в которую заключен заряд; 2) среднего размера зерен взрывчатого вещества; 3) содержания и размеров инертных или медленно реагирующих наполнителей; 4) плотности заряда. Все эти факторы влияют на p , T и U и, следовательно, оказывают воздействие на физико-химические процессы выделения энергии.

Хотя и в предварительном порядке, но весьма интересные мысли о явлении затухания детонации и о его зависимости от скорости протекания химического превращения были высказаны Эйрингом и его сотрудниками [26]. Их анализ основывается на предположении о том, что толщина зоны реакции X и, следовательно, константа скорости суммарной химической реакции зависят от скорости распространения детонации в зарядах без оболочек (см. уравнения (9.2) и (9.3)). Для справок приводим окончательное выражение для зависимости X от D :

$$\frac{X}{X_0} = \frac{D_0}{D} e^{\left(\frac{\Delta H^*}{RT_0}\right) \left(\frac{D_0^2}{D^2} - 1\right)}, \quad (12.1)$$

где X_0 есть толщина зоны реакции в идеальном, не дающем бокового отвода газов заряде, а T_0 — соответствующая температура детонации. Из этого анализа следует, что: 1) существует критический радиус заряда, зависящий от величины $\frac{\Delta H^*}{RT_0}$, ниже которого осуществить устойчивый процесс детонации невозможно; 2) все заряды, радиусы которых больше критического,

могут иметь две постоянные скорости; большая по величине скорость соответствует обычно наблюдаемой скорости детонации, тогда как скорость, меньшую по величине, естественно связать с «низкой скоростью детонации», наблюдаемой у жидких взрывчатых веществ; 3) на основании имеющихся экспериментальных данных (см. также выше) можно считать, что величина $\Delta H^*/RT_0$ близка к нулю, а это значит, что для осуществления физико-химических процессов, протекающих в зоне детонации, требуется лишь небольшая часть суммарной энергии активации.

Хотя этот анализ и представляет большой интерес, однако до настоящего времени экспериментально не удалось установить, какой из возможных процессов определяет время протекания реакции τ . Весьма вероятно (если иметь в виду влияние, оказываемое на передачу энергии активации), что *внезапное* изменение диаметра или направления детонационной волны может постепенно, на протяжении некоторого участка, прекратить распространение волны или остановить ее сразу [5, стр. 186, 517]. (В твердых и жидких взрывчатых веществах эти явления могут отличаться, вследствие большой разницы в плотностях, от явлений, протекающих в газах.) Детонацию можно подавить также, если в заряде на пути ее распространения создать промежуточный слой, заполненный инертным веществом, например воздухом.

Если затухание обусловлено наличием слишком большого бокового отвода газов, то обычно оно начинается с поверхности заряда и постепенно проникает в радиальном направлении в глубь детонационной волны, пока она не исчезает полностью. Фронт детонационной волны в цилиндрическом заряде даже при устойчивой детонации искривлен и обращен выпуклостью наружу. Герцберг и Уолкер, а также Гурвиц и Штрекер (на их работу ссылаются Эйринг и др. [26]), чтобы выявить менискообразную форму фронта детонационной волны в стержнях из сильных взрывчатых веществ применяли фотографии показывают, что фронт детонационной волны в заряде тротила диаметром 16 мм и плотностью 1,55 г/см³ отгибается на краях назад на величину порядка 0,4 мм, а в заряде аматола 55/45 при диаметре 31 мм — даже на величину 3,7 мм. Кривизна фронта волны зависит от размеров кристаллов, плотности заряда и характера оболочки.

Последствия затухания имеют большую практическую важность как при расчете зарядов, которые должны обладать большой взрывчатой силой, чтобы они могли эффективно детонировать, так и при изготовлении безопасных огнепроводных или детонационных шнуров, в которых необходимо предупредить возможность возникновения детонации.

§ 13. Макроиницирование детонации. Калиброванные импульсы, вызывающие детонацию. Затухание детонации при распространении детонационной волны вдоль заряда объясняется недостаточной активацией последующих слоев взрывчатого вещества. Другой метод исследования предельной энергии активации, которая необходима для поддержания процесса детонации, заключается в том, что испытуемый заряд подвергается воздействию «калиброванных» детонационных импульсов. В отличие от других методов определения чувствительности взрывчатых веществ этот способ принято называть макроиницированием детонации. Почти во всех опубликованных работах в качестве детонаторов использовались стандартные заряды. Последние изготавливаются с постепенно снижающимися величинами импульсов, что достигается введением в заряд слоев инертного вещества. Для понижения детонационного импульса применялись самые разнообразные устройства. Этот метод может дать весьма полезные, хотя и чисто эмпирические сведения об относительной предельной чувствительности к детонации испытываемых взрывчатых веществ.

На рис. 151 представлен получивший наибольшее распространение метод «двойного заряда» или метод испытания чувствительности при помощи «воздушной прослойки». Иницирующий взрывчатый заряд *A* тщательно калибруется по составу смеси, плотности упаковки, диаметру, длине и оболочке. Он подрывается при помощи стандартного детонатора, расположенного на одном из его концов. Воспринимающий заряд *B* испытуемого взрывчатого вещества располагают соосно с иницирующим зарядом на различных от него расстояниях. По мере увеличения воздушного зазора относительное число воспринимающих зарядов, подвергшихся детонации, изменяется статистически от 100% до нуля. По такой статистической кривой можно определить величину «зазора», характеризующего восприимчивость заряда к детонации, понимая под ним, например, расстояние, при котором вероятность детонации составляет 50%. Таким способом легко установить относительную чувствительность различных взрывчатых веществ. Кроме того, этот метод позволяет выяснить влияние, которое оказывают на процесс активации детонации другие факторы. Например, увеличение толщины оболочки или диаметра иницирующего заряда *A* облегчает активацию, так как при этом для данного взрывчатого вещества наблюдается увеличение зазора, характеризующего 50%-ную вероятность детонации. Это находится, вообще говоря, в согласии с выводами § 12, относящимися к влиянию диаметра и оболочки заряда на процесс затухания детонации.



Рис. 151. Испытание методом калиброванных импульсов. *A* — иницирующий заряд, *B* — воспринимающий заряд. Материал и длина промежуточного слоя определяют величину иницирующего импульса, действующего на воспринимающий заряд.

С точки зрения полной теоретической интерпретации результатов метод воздушного зазора обладает недостатком, который заключается не только

Таблица 42

Осевые скорости светящихся продуктов (газового потока) и ударной волны, распространяющихся в воздушном зазоре [42]. Заряд тетрила [43].

Расстояние, см.	u_1 —скорость ударной волны, м/сек	u_2 —скорость газов (пламени), м/сек
1—3	6250	6250
30	4000	4000
50	3500	3500
60	2700	2000

в чисто эмпирическом способе сравнения, но и в том, что передача возмущения от иницирующего заряда через зазор может осуществляться различными путями. Исследования, проведенные фотографическими методами, указывают на выброс люминесцирующих молекул (пламени) и частиц (если в продуктах детонации имеются твердые вещества) и образование ударной волны: при небольших расстояниях между зарядами раздельно определить влияние этих различных форм передачи энергии нелегко. Для того чтобы отделить иницирующее воздействие ударной волны от воздействия горячих газообразных

продуктов реакции, Лаффитт и Патри [42, 43], а также Пэймен и Вудхед [62] определяли осевые скорости распространения ударной волны и светящихся продуктов на различных расстояниях от заряда. Типичные результаты (таблица 42), полученные для цилиндрического заряда тетрила (100 на 13 мм при плотности 0,9 г/см³), показывают, что оба эти явления вначале развиваются одинаковым образом, однако по мере увеличения расстояния от заряда осевая скорость светящихся продуктов начинает падать быстрее, чем скорость распространения ударной волны. Таким образом, в зависимости от расстояния между иницирующим и воспринимающим зарядами инициирование детонации в воспринимающем заряде может осуществляться

не одним, а несколькими механизмами [43]. Недостатком применяемых фотографических методов является то, что они не позволяют с достаточной полнотой выявить различие между этими механизмами. Для теоретического объяснения макроиницирования детонации более естественным было бы применение чисто ударных волн с постепенно увеличивающейся интенсивностью. Такого рода волны можно, например, получить при мгновенном разрыве диафрагмы, которая закрывает сосуд, содержащий газ при некотором давлении. К сожалению, даже при наивысших полученных до настоящего времени интенсивностях ударных волн их энергии обычно оказывается недостаточно для инициирования детонации, за исключением разве случаев применения конденсированных взрывчатых веществ с самой высокой чувствительностью. Однако при осуществлении в газовой камере детонации смесей H_2 и O_2 можно легко получить ударные волны чрезвычайно большой интенсивности. Эти волны были применены для инициирования реакций разложения во многих твердых веществах [18a].

Преимуществом одного из вариантов описанного выше метода испытания, в котором вместо воздушного зазора применяются различной толщины прослойки инертных материалов, например воды, воска или листов бумаги, является то, что передача энергии от инициирующего заряда осуществляется в основном посредством ударной волны. Однако вследствие того, что толщина демпфирующей среды в этом случае значительно меньше, чем при применении воздушного зазора, весьма сомнительно, повысится ли при этом точность определения чувствительности. Для легко детонирующих систем, например для газов, калиброванные импульсы удобнее всего получать посредством постепенно увеличивающихся количеств азидов свинца, спрессованного для удобства пользования в таблетки стандартной плотности [81, стр. 223] и инициируемого посредством нагретой проволоки. Критической величиной можно считать, например, то количество детонатора, при котором инициирование детонации происходит в 50% случаев. Исследования детонирующих газовых смесей [3] показывают, что их реакция на увеличение интенсивности возбуждающей ударной волны полностью соответствует ожиданиям. При малой интенсивности ударных волн эти смеси практически ведут себя так же, как и смеси недетонирующих газов. Медленное горение, вызванное ударной волной, максимальная температура в которой превосходит температуру воспламенения смеси, переходит затем в детонацию. Мгновенная детонация инициируется ударными волнами, интенсивность которых достаточна для активации этого процесса. Хотя ни один из этих методов калибровки импульсов, возбуждающих детонацию, не является в полной мере количественным, так как отсутствуют средства для точного измерения высоких давлений детонации, однако они показывают, что детонация возникает тем легче, чем меньше плотность воспринимающего заряда. Это объясняется тем, что с уменьшением плотности ρ заряда понижается давление, соответствующее устойчивой детонации, в согласии с соотношением (6.2), которое можно представить в виде (при детонации $p_2 \gg p_1$)

$$p_2 = D_0 U \rho, \quad (13.1)$$

где $\rho = \frac{1}{v_1}$. По всей вероятности, перед тем, как установится стационарный процесс детонации, импульс давления в зазоре между детонатором и испытываемым зарядом должен достигнуть величины, близкой к p_2 . Если воспринимающий заряд находится в плотной оболочке, то его чувствительность возрастает, так как в этом случае импульс давления, передаваемый через зазор, значительно меньше рассеивается в стороны.

В газах изменение чувствительности к детонации зависит от состава смесей. Следует отметить, однако, что систематическому исследованию этого

вопроса посвящено, по-видимому, лишь весьма небольшое число работ [39, 53а, 83, стр. 566].

Сведения, полученные из опытов с калиброванными импульсами, дополняются данными § 12, относящимися к критическому боковому отводу газов при устойчивой детонации, следствием которого является ее затухание. Эти два явления представляют собой лишь различные аспекты физико-химической активации процесса детонации в последовательно расположенных слоях взрывчатого вещества. Имеется, однако, и разница, которая заключается в том, что потухание горящих частиц в воздушном зазоре происходит совсем иным образом, чем уменьшение давления и температуры в детонационной волне, которое наблюдается при увеличении бокового отвода газов. Тщательного сравнения этих двух методов до сих пор никто, по-видимому, не проводил, хотя оно представило бы, вероятно, большой интерес.

§ 14. Переход от макроскопического горения к детонации. Во всех системах, в которых выделение химической энергии в детонационной волне обусловлено рекомбинацией атомных связей, подобная рекомбинация возможна, очевидно, и при более нормальных по температуре и давлению условиях, т. е. в процессе, который обычно, хотя и не очень точно, называют горением. Как при детонации, так и при горении происходит химическая реакция, сопровождающаяся уменьшением свободной энергии. Продукты детонации, если собрать их, например, в стальной бомбе, обычно отличаются несколько по составу как от продуктов обычного горения, так и от продуктов, образующихся немедленно после процесса детонации. Это объясняется замораживанием какого-то химически равновесного состава, изменяющегося, вообще говоря, по мере расширения продуктов детонации [30, 33]. Проблема, которая обсуждается в данном параграфе, сводится к вопросу о том, что определяет, будет ли взрывчатое вещество гореть спокойно или детонировать? Во всех более или менее исследованных случаях важную роль в получении экспериментальных данных сыграли фотографические методы.

Горение в газах. Горение в газах и переход его в детонацию изучались весьма широко [6, 7, 25]. Когда горючая смесь поджигается у открытого конца длинной стеклянной трубки, закрытой с другого конца, то вдоль трубы может распространяться, со скоростями, достигающими 40 м/сек, *однородное пламя*. При таком распространении пламени необходимая для горения энергия активации передается от горящих газов в слои смеси, лежащие перед фронтом пламени, со скоростью, величина которой зависит от температуры пламени, теплопроводности и диффузии радикалов и «горячих» молекул.

В других случаях пламя может быть неоднородным. Скорость неоднородного пламени может, периодически изменяясь, уменьшаться, пока пламя не погаснет. Повышение давления за фронтом пламени при адиабатическом горении взрывчатой смеси может привести также к увеличению скорости распространения неоднородного пламени. Эта промежуточная область ускорения, по-видимому, неустойчива, так как фронт пламени колеблется и, начиная с некоторого момента, переходит в детонационную волну, движущуюся со значительно большей скоростью. Скорость распространения волны, при которой происходит переход от горения к детонации, удастся определить экспериментально и, в частности, выяснить роль, которую играют последовательные волны сжатия (или ударные волны), распространяющиеся в направлении фронта пламени (см., например, [7]).

Горение твердого или жидкого топлива. Скорость горения твердого или жидкого топлива, например ракетного топлива, в закрытой трубе увеличивается, вообще говоря, с ростом давления (см., например, [28]). Приведенные ниже типичные значения скоростей горения r были получены для

коллоидальных ракетных топлив [56], для которых $r = a + br$, где a и b — постоянные.

Давление p азота, кг/см ² . . .	50	100	400	1000	5000	10 000
Скорость горения r , мм/сек . .	13	19,1	66,5	119	490	950

Если стенки трубы имеют достаточную прочность, то продукты сгорания создают вследствие ограниченного расхода газа через отверстие все большие и большие давления. В конечном счете происходит переход к заметно большей скорости горения, после чего происходит разрыв трубы. Регистрируя скорость распространения волны, можно установить, что на чрезвычайно малом расстоянии от этой точки перехода уже устанавливается постоянная скорость детонации. Аналогичное явление почти в микроскопическом масштабе наблюдалось также в тонких пленках нитроглицерина [54]. При поджигании открытой, не заключенной в оболочку, горючей смеси расширения газообразных продуктов сгорания обычно бывает достаточно, чтобы предупредить возникновение детонации. Правда, при очень больших массах газа сама газовая оболочка ограничивает развитие процесса горения и способствует повышению давления и возникновению ударной волны. Рассмотренные выше условия возникновения детонации имеют большое практическое значение при разработке правил обращения с взрывоопасными системами, которые, когда речь идет о больших массах, могут содержать химические вещества, обычно не считающиеся опасными.

Хотя законченной теории процесса перехода от горения к детонации еще не существует, некоторые из физико-химических явлений, описанных в предыдущих параграфах (ср. также [83, стр. 566]), могут быть объяснены и сейчас. Воздействуя ударным импульсом достаточной интенсивности, можно всегда вызвать детонацию в любой системе, обладающей способностью детонировать. Основная проблема в осуществлении перехода от горения к детонации заключается в получении этого импульса от химических реакций, протекающих при горении (ср. также [36, 72—75]). Если при обычном горении или взрыве энергия активации передается через столкновения молекул при умеренных давлениях, то основная характерная черта процесса детонации заключается в том, что активация вызывается проходящей через среду ударной волной. Переход от активации первого типа к активации, характерной для детонации, обусловлен возникновением ударной волны, интенсивность которой обеспечивает необходимую для детонации скорость химического разложения. Все имеющиеся данные говорят о том, что переход этот происходит внезапно. Возникающая ударная волна обладает двумя характерными гидродинамическими особенностями:

1. На фронте волны происходит скачок давления и температуры (или очень резкое их возрастание). Физико-химический механизм, обеспечивающий возникновение такого давления, должен осуществляться при переходе горения в детонацию.

2. Позади ударного фронта вещество движется с большой скоростью в направлении распространения волны. Этот массовый поток необходим также для обеспечения перехода от горения к детонации.

Было высказано предположение, что ударная волна образуется, по-видимому, в зоне горения позади фронта пламени в результате взаимодействия потоков газа, движущихся из центров реакции наружу, подобно тому как в результате сложения элементарных волн Гюйгенса образуется волновой фронт. Эта теория, хотя она и не является еще в полной мере количественной.

указывает на некоторые из факторов, определяющих переход от горения к детонации.

1. Важным фактором, обеспечивающим переход от горения к детонации, является возможность образования интенсивной ударной волны. Такой переход осуществим лишь в том случае, когда достаточно прочные стенки оболочки заряда или достаточно большая его масса обеспечивают возможность повышения давления. С другой стороны, устраняя отражение ударных волн от стенок его оболочки посредством придания им шероховатости, обкладки их войлоком или изменения формы самого контейнера, можно подавить развитие детонации.

2. Введением отрицательных катализаторов, препятствующих развитию реакции позади фронта пламени, можно помешать возрастанию давления до уровня, обеспечивающего полный переход к детонации. Отрицательные катализаторы, по-видимому, мало, а может быть и совсем, не влияют на протекание установившегося процесса детонации, однако могут оказывать воздействие на критические условия, связанные с явлением перехода. В качестве примера можно привести данные, полученные при подавлении детонации в азиде свинца посредством изменения окружающей кристаллы среды [81].

§ 15. Микроиницирование детонации. Чувствительность взрывчатых веществ. В предыдущих параграфах были рассмотрены различные виды макроиницирования детонации. Важной особенностью, общей для всех этих примеров, является то, что активация детонационного разложения возникает в результате распространения через систему ударной волны значительной интенсивности. Практически при обращении с взрывчатыми или горючими веществами взрыв или детонация могут произойти также и при значительно меньшем начальном подводе энергии. С целью уменьшения до минимума риска при обращении с взрывчатыми веществами были проведены широкие экспериментальные и теоретические исследования их «чувствительности», т. е. их относительной способности взрываться или детонировать под действием постепенно возрастающих по величине местных возмущений.

Изучению подверглись разнообразные механические и другие средства локального подвода энергии активации. Прежде чем рекомендовать меры предосторожности, взрывчатое вещество подвергают, с целью имитации, поочередному воздействию всех возможных при его изготовлении и использовании факторов. Однако со строго научной точки зрения выявлено лишь относительно небольшое число процессов активации, которые заслуживают подробного физико-химического изучения.

Взрывы, обусловленные быстрым саморазогреванием. Во всех известных взрывчатых системах при самопроизвольном химическом изменении происходит выделение тепла. Если процесс химического изменения протекает достаточно медленно, то по мере выделения тепла оно вследствие теплопроводности отводится из системы в окружающую среду; в этом случае температура взрывчатого вещества повышается незначительно. Однако, когда значительная масса взрывчатого вещества нагреется, несоответствие между подводом тепла и отводом его в окружающую среду приводит к быстрому саморазогреванию, непрерывному возрастанию температуры и взрыву. Это явление было исследовано довольно подробно в работе [81]. Оно приводит только к процессу взрывного горения, но непосредственно не вызывает детонации, вследствие чего далее оно больше не рассматривается.

Испытания на удар. Тэйлор и Уилл [77а] обнаружили, что кинетическая энергия падающего груза в момент его удара по навеске твердого взрывчатого вещества однозначно определяет статистическую вероятность воспламенения. В других случаях динамические условия представляются более

сложными [66]. Для большинства копров энергия удара, например для 50%-ной вероятности воспламенения, пропорциональна массе взрывчатого вещества [26]. Для сильных взрывчатых веществ эта энергия составляет приблизительно 25 кал/г. Если бы энергия удара рассеивалась в виде тепла равномерно по всей массе твердого вещества, то это привело бы к равномерному повышению его температуры примерно на 70° С, что не должно было бы оказывать влияния на устойчивость большинства взрывчатых веществ. Неизбежно возникающая в той или иной форме концентрация приложенных к взрывчатому веществу напряжений приводит сначала к появлению местной неустойчивости, которая затем охватывает всю массу вещества. Различают по крайней мере три вида местных высоких напряжений.

1. Локализованные «горячие точки». Максимальная температура горячих точек, которые могут быть получены в месте соударения или трения

поверхностей, ограничивается величиной их точки плавления. Возможность появления таких горячих точек демонстрировалась экспериментально [9а, 10], независимо от присутствия взрывчатого вещества. Когда размеры, максимальные температуры и устойчивость горячих точек достаточны, инициирование взрывной реакции объясняется, вероятно, чисто термическим механизмом. В принципе этот механизм инициирования ничем не отличается от искрового зажигания газообразных взрывчатых

Таблица 43

Влияние низкой температуры плавления оболочек на сенсбилизацию циклонита с помощью добавки 0,2% карборундового песка

Ограничивающие поверхности	Самая низкая температура плавления соударяющихся поверхностей, °К	Увеличение чувствительности, вызванное песчинками, %
Медь—циклонит—сталь	1700	51
Медь—Al—циклонит— Sn—сталь	930	34
Медь—Sn—циклонит— Sn—сталь	500	0

тых смесей [49]. Роль полученных таким образом горячих точек была продемонстрирована в опытах Уббелоде и Коппа [17] (ср. с теорией Робертсона и Райдила [69]). Чувствительность к удару взрывчатых веществ, заключенных между стальной наковальней и медной покровной пластиной, заметно повышается в присутствии даже одной или двух твердых песчинок. Если взрывчатое вещество изолировать от стали и меди при помощи тонких пластинок, изготовленных из металлов с более низкими температурами плавления, то вызванное песчинками увеличение чувствительности будет устранено (таблица 43).

Это явление можно объяснить, только допустив, что карборундовые песчинки при ударе создают горячие точки с температурой, превышающей 500° К, которые инициируют реакцию взрыва. В этих опытах максимальные температуры горячих точек ограничиваются температурой плавления металлических оболочек.

К аналогичным заключениям приводят опыты Боудена и Гэртона [8] по определению чувствительности гэна к удару и трению; в этих опытах были созданы условия, при которых максимальная температура горячей точки определялась точкой плавления применяемых песчинок (таблица 44).

2. «Ультрасдвиг» во взрывчатых веществах. Хотя влияние, которое оказывают посторонние «песчинки» на чувствительность взрывчатых веществ к ударам и трению, можно объяснить возникновением «термических» горячих точек, тем не менее, исходя из различных теоретических и экспериментальных предпосылок [43, 57, 76, 79], было выдвинуто предположение о возможности непосредственного перехода механической энергии в энергию

Таблица 44

Влияние песчинок на чувствительность тэна к удару и трению

Материал песчинок	Твердость песчинок, шкала Моха	Температура плавления песчинок, °С	Эффективность взрыва	
			трение	удар
Песчинки отсутствуют	—	—	0	2
$K_2Cr_2O_7$	2—3	398	0	0
AgBr	2—3	434	50	6
Стекло	7	800	100	100
Кальцит	3	1339	100	43

обрыва химических связей с последующим развитием реакции, особенно в твердых взрывчатых веществах¹⁾.

Иницирующие взрывчатые вещества, представляющие собой соли с относительно высокой энергией решетки, могут, в принципе, при раскалывании кристалла сохранять энергию связи на кристаллических поверхностях. Даже для мягких взрывчатых веществ с низкой температурой плавления некоторые виды ультрасдвига, возникающие при испытаниях на удар, приводят к таким высоким скоростям течения, при которых напряжения трения могут вызвать обрыв связей. Этими явлениями можно объяснить, почему диски из тонкой оловянной фольги даже при полном отсутствии песчинок увеличивают чувствительность циклонита при испытаниях по методу Роттера по крайней мере на 100% [17].

3. Влияние адиабатического сжатия. Если во взрывчатом веществе содержатся газовые полости (особенно в жидких и желеобразных веществах) и последние подвергаются внезапному сжатию, то даже при умеренном по величине ударном импульсе адиабатическое повышение температуры может превзойти 1000°С. Возникающий вследствие этого нагрев, который приводит к горению и последующей детонации, оказывается больше в том случае, когда эти пузырьки заполнены не азотом, а кислородом. Самыми различными методами было показано [8—11, 20, 21, 29], что во взрывчатых веществах большой силы адиабатическое сжатие приводит сначала к микрогорению, которое затем перерастает в детонацию.

Общей для всех видов микроиницирования проблемой является выяснение того, каким образом из зоны местного возмущения возникает взрыв. Одним из механизмов является упомянутый выше процесс саморазогрева. Для иницирующих взрывчатых веществ существует, по-видимому, второй процесс развития, который обеспечивает создание детонационной волны более непосредственным образом [21, 78—80]. Процесс возникновения детонации в конденсированной системе весьма сходен в физико-химическом отношении с процессом образования под влиянием различного рода малых начальных возмущений видимого изображения в фоточувствительном зерне. При рассмотрении вопросов, связанных с чувствительностью взрывчатых веществ, основной физико-химической проблемой является выяснение того, происходит ли сначала местное превращение энергии начального возмущения в тепло, которое затем приводит к росту термического разложения и детонации, или же энергия начального возмущения может непосредственно переходить в энергию активации, т. е. процесс может осуществляться более экономным способом.

¹⁾ Эта точка зрения высказывалась несколькими авторами в личных беседах.

РАЗДЕЛ 4

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ
ДЕТОНАЦИИ

§ 16. Основные параметры детонации. Из содержания предыдущих параграфов следует, что, несмотря на большой интерес и технологическое значение процессов детонации, наши физико-химические представления о них носят скорее качественный, чем количественный характер. Развитию необходимой измерительной аппаратуры помешало то обстоятельство, что характерные для процесса детонации интервалы времени, давления и температуры специфичны и почти не встречаются в других областях исследования.

Трудности, связанные с измерением интервалов времени, вынудили, по-видимому, использовать методы, подобные описанным в § 2. Измерения давлений до сих пор производятся лишь косвенным образом. В зачаточном состоянии находятся наши знания об уравнении состояния вещества при высоких давлениях и температурах [33]. Такого рода данные представляют также интерес при исследовании геофизических проблем. Проведение точных измерений при исследовании влияния инертных примесей на процесс детонации могло бы в конечном итоге существенно расширить область применения известных уравнений состояния для инертных молекул. Эти исследования могут проводиться как в гетерогенных смесях твердых взрывчатых веществ [16], так и в гомогенных смесях газообразных и жидких взрывчатых веществ. Ряд теоретических вопросов, связанных с поведением таких инертных примесей, до сих пор еще не решен. Весьма желательно было бы создание метода непосредственного измерения давлений детонации. Креперные методы измерения давления [64, стр. 19] не дают возможности использовать характеристики конденсированных взрывчатых веществ в области высоких давлений. Другой метод мог бы заключаться в измерении массовых скоростей потока за детонационными волнами. С развитием импульсной рентгенографии получение точных значений U может стать в конце концов более доступным, чем получение точных значений τ в уравнениях (6.1) или (6.2). Величины p_2 можно было бы также определить по начальным скоростям расширения оболочек, изготовленных из различных материалов, если только будет обеспечена достаточная точность измерения этих величин.

Не удалось достичь удовлетворительной точности и в измерении температур детонации. В некотором смысле сама эта проблема носит академический характер. Это связано с невозможностью дать такое определение понятию детонационная «температура», при котором последняя выступала бы в роли единственного параметра, характеризующего статистическое распределение энергии между различными степенями свободы в данной системе, так как время релаксации для такого распределения соизмеримо с интервалом времени τ [64, 3]. «Температура», вероятно, дает лишь точное описание распределения поступательной энергии на всех ступенях процесса.

§ 17. Исследования предельных случаев распространения детонации. Из всего, что было сказано выше, следует, по-видимому, то, что именно эта область предоставляет в настоящее время наибольшие возможности для развития физико-химических представлений о процессе детонации. Поставленные соответствующим образом опыты могут иметь большое теоретическое и практическое значение. Разработка новых экспериментальных методов оценки τ для различных случаев стационарной детонации гомогенных взрывчатых веществ может оказаться особенно ценной для разрешения вопросов, связанных с влиянием зернистой структуры взрывчатых веществ. Дальнейшего изучения заслуживают также процессы эрозии в зернистых взрывчатых веществах. В этом случае желательно было бы использовать ряд зернистых инерт-

ных примесей с различными температурами плавления и кипения. Более точного теоретического решения требуют также, например, газокинетические процессы, как «столкновения» молекул при высоких характерных для детонации температурах и давлениях. Заслуживает тщательного изучения также возможность образования слабых геологических детонаций [78, 84, стр. 464].

§ 18. Непосредственное микроиницирование. Возможность осуществления непосредственного разрыва связей под действием напряжений, возникающих при ультразвуке, окончательно еще не выяснена, хотя это может иметь фундаментальное значение для инициирования детонации. Сходной с этой физико-химической проблемой, в которой, однако, были достигнуты определенные результаты, является разложение сложных полимеров под действием ультразвуковых колебаний [51, 53].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алленцев М., Соболев И., Изв. АН СССР 51, 691 (1946).
2. Becker R., Z. Physik 4, 393 (1924).
3. Berets D., Greene E., Kistiakowsky G., J. Am. Chem. Soc. 72, 1080, 1086 (1950).
4. Berthelot M., Vieille P., Compt. rend. 94, 101, 149, 822 (1882).
5. Bone W., Townend D. T. A., Flame and Combustion in Gases, Longmans, Green & Co., 1927.
6. Bone W., Frazer R., Trans. Roy. Soc. London A228, 197 (1929).
7. Bone W., Frazer R., Wheeler W., Trans. Roy. Soc. London A235, 29 (1935).
8. Bowden F., Gurton O., Proc. Roy. Soc. London A198, 337, 350 (1949).
9. Bowden F., Mulcahy M., Vines R., Fyffe A., Proc. Roy. Soc. London A188, 291 (1947).
- 9a. Bowden F., Singh K., Nature 172, 378 (1953).
10. Bowden F., Stone M., Tudor G., Proc. Roy. Soc. London A188, 329 (1947).
11. Bowden F., Yoffe A., Vines R., Proc. Roy. Soc. London A188, 311 (1947).
12. Breidenbach H., Revs. Sci. Instr. 20, 899 (1949).
13. Carl R., J. Franklin Inst. 230, 75 (1940).
14. Cairns R., Ind. Eng. Chem. 36, 79 (1944).
15. Chapman D., Phil. Mag. 47, 90 (1899).
16. Copp J., Ubbelohde A., Trans. Faraday Soc. 44, 646 (1948).
17. Copp J., Ubbelohde A., Trans. Roy. Soc. London A241, 248 (1948).
18. Cook M., J. Chem. Phys. 15, 518; 16, 554 (1947).
- 18a. Cook M., Olson F., Inst. for Study of Rate Processes, Univ. Utah, Tech. Rept. 4, Sept. 1954.
19. Cottrell T. L., Trans. Faraday Soc. 47, 337 (1951).
20. Courtney-Pratt J., Research London 2, 287 (1949).
21. Courtney-Pratt J., Proc. Roy. Soc. London A204, 27 (1950).
22. Cybulski W., Payman W., Woodhead D., Proc. Roy. Soc. London A197, 51 (1949).
23. Dautriche L., Compt. rend. 143, 641 (1906).
24. Dixon H., Trans. Roy. Soc. London A184, 97 (1893).
25. Dixon H., Trans. Roy. Soc. London A200, 315 (1903).
26. Eyring H., Powell R., Duff G., Parlin R., Chem. Revs. 45, 69 (1949).
27. Friedrich W., Z. ges. Schiess.-u. Sprengstoffw. Nitrocellulose 28, 2 (1933).
28. Gibson F., Revs. Sci. Instr. 25, 226 (1954).
- 28a. Gibson R., J. Phys. Chem. 54, 847 (1950).
29. Gray P., Trans. Faraday Soc. 46, 848 (1950).
30. Haid A., Schmidt A., Z. ges. Schiess.-u. Sprengstoffw. Nitrocellulose 34, 38 (1939).
31. Henriot E., Huguenard E., J. phys. radium 8 (6), 433 (1927).
32. Jones E., Proc. Roy. Soc. London A120, 603 (1928).
- 32a. Jones H., Proc. Roy. Soc. London A189, 415 (1947).
33. Jones H., Miller A. R., Proc. Roy. Soc. London A194, 480 (1948).
34. Jones H., Proc. Roy. Soc. London A204, 9 (1950).
35. Jost W., Z. physik. Chem. B42, 136 (1939).
36. Иост В., Взрывы и горение в газах, ИЛ, М., 1952.
37. Jouguet E., Mécanique des Explosifs, Doin, Paris, 1917.
38. Харитон Ю., Ратнер С., Изв. АН СССР 41, 293, 1943.

- 38a. Kirkwood J., Wood W. J., J. Chem. Phys. 22, 1915, 1921 (1954).
39. Kistiakowsky G., Knight H., Malin M., J. Chem. Phys. 20, 876, 884, 994 (1952).
- 39a. Kistiakowsky G., Richards W., J. Am. Chem. Soc. 52, 4661 (1930).
40. Laffitte P., Parisot A., Congr. chim. ind., Compt. rend. 18, Nancy, 930 (1938).
41. Laffitte P., Ann. physique 4, 587 (1925).
42. Laffitte P., Patry M., Compt. rend. 192, 744 (1931).
43. Laffitte P., Patry M., Compt. rend. 192, 948 (1931).
44. Ландау Л., Станюкович К., Изв. АН СССР 46, 362, 1945.
45. Lawrence R., Geophysics 9, 1 (1944).
46. Lehalleur J. P., Traité des Poudres, Explosifs et Artifices, J. B. Baillièrè et fils, Paris, 1935.
47. Lewis B., J. Am. Chem. Soc. 52, 3122 (1930).
48. Lewis B., Friauf J., J. Am. Chem. Soc. 52, 3905 (1930).
49. Lewis B., von Elbe G., Combustion, Flame and Explosion in Gases, Academic Press, 1951.
50. Mallard E., Le Chatelier H., Ann. mines 4 (8), 274, 335 (1883).
51. Marinesco N., Les propriétés piezo chimiques des ultra-sons, Hermann, Paris, 1937.
52. Marshall A., Explosives, 2nd ed., J. and A. Churchill, London, 1932.
53. Melville H. W., Murray A. R., Trans. Faraday Soc. 46, 996 (1950).
- 53a. Mooradian A., Gordon W., J. Chem. Phys. 19, 1116 (1951).
54. Mulcahy M., Vines R., Proc. Roy. Soc. London A210, 191, 226 (1947).
55. Muraour H., Michel-Lévy, Mém. Artillerie Franç. 21, 263 (1947).
56. Muraour H., Fauveau J., Compt. rend. 231, 1043 (1950).
57. Nash T., Powell W., Ubbelohde A., Trans. Roy. Soc. London A241, 272 (1948).
58. Patterson S., Research London 1, 221 (1947—1948).
59. Payman W., Walls N., J. Chem. Soc. 123, 420 (1923).
60. Payman W., Woodhead D., Proc. Roy. Soc. London A132, 200 (1931).
61. Payman W., Shepherd W., Woodhead D., Safety in Mines Research Board London Papers 99,1 (1937).
62. Payman W., Woodhead D., Proc. Roy. Soc. London A163, 575 (1937).
63. Payman W., Shepherd W., Proc. Roy. Soc. London A186, 294 (1946).
64. Penney W. G. et al., Proc. Roy. Soc. London A204, 1 (1950).
65. Penney W. G., Pike H. H. M., Repts. Progr. in Phys. 13, 46 (1950).
66. Powell W., Skelly H., Ubbelohde A., Trans. Roy. Soc. London A241, 287 (1948).
67. Патнер С., Изв. АН СССР 42, 265, 1944.
68. Патнер С., Acta Physicochim. URSS 42, 357 (1947).
69. Robertson A., Rideal E., Proc. Roy. Soc. London A195, 135 (1948).
70. Robertson, Sir R., Garner W. E., Proc. Roy. Soc. London A103, 539 (1923).
71. Schmidt A., Z. ges. Schiess.- u. Sprengstoffw. Nitrocellulose 27, 1, 45, 82 (1932).
72. Schmidt A., Z. ges. Schiess.- u. Sprengstoffw. Nitrocellulose 30, 364 (1935).
73. Schmidt A., Z. ges. Schiess.- u. Sprengstoffw. Nitrocellulose 31, 8, 37, 80, 114 (1936).
74. Schmidt A., Z. ges. Schiess.- u. Sprengstoffw. Nitrocellulose 33, 121, 280, 312 (1938).
75. Schmidt A., Z. physik. Chem. A189, 88 (1941).
76. Tamman G., Kroger C., Z. anorg. Chem. 169, 1 (1928).
77. Taylor J., Detonation in Condensed Explosives, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- 77a. Taylor W., Weale A., Proc. Roy. Soc. London A138, 92 (1932).
- 77b. Tranter T., Nature 174, 81 (1954).
78. Ubbelohde A., Proc. Roy. Soc. London A204, 25 (1950).
79. Ubbelohde A., Research London 3, 207 (1950).
80. Ubbelohde A., Trans. Roy. Soc. London A241, 198 (1948).
81. Ubbelohde A., Woodward P., Trans. Roy. Soc. London A241, 222, 238 (1948).
82. Woodhead D., Wilson R., Nature 167, 565 (1951).
83. Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, Williams and Wilkins, 1949.
84. Вопросы горения и детонации волн. Четвертый симпозиум (международный) по вопросам горения и детонационных волн, перев. с англ. под ред. А. С. Предводителя, Оборонгиз, М., 1958.
85. «High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion», vol. III, Fundamentals of Gas Dynamics, Ed. H. W. Emmons, Princeton, 1956.

Ч А С Т Ь VI

*ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ
В ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЯХ*

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ В ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЯХ

Г. Судэк

§ 1. Введение. Согласно одной из точек зрения можно сказать, что существование современной цивилизации зависит от случайности природы. Относительно быстрое погребение упавших насыщенных углеродом деревьев без доступа атмосферного кислорода послужило тем обстоятельством, которое привело к образованию угольных и нефтяных месторождений, энергию которых использует человечество в настоящее время. За исключением этих запасов, вся земная кора находится в состоянии химического равновесия и поэтому бесполезна как химический источник энергии. Другим заслуживающим внимания исключением является живая материя, представляющая собой не только энергетический источник в себе самой, но и источник угля и нефти. Поэтому подлинной случайностью может показаться самое существование жизни — этой особой формы материи, которая способна создавать энергетические источники из устойчивых соединений. Необходимым условием осуществления этого жизненного процесса является затрата энергии, и ее конечным источником служит солнце, энергия которого, как мы теперь знаем, создается в процессе ядерного превращения водорода в гелий.

При непрерывно возрастающем потреблении энергии и все уменьшающихся запасах химического топлива совершенно очевидно то большое значение, которое приобретает ядерная энергия. Цель данной главы состоит в рассмотрении различных ядерных превращений, которые могут служить средством получения энергии. За исключением некоторых второстепенных вопросов, в основном будут рассмотрены различные типы экзотермических процессов, количество и форма энергии, выделяемой в каждом данном процессе, а также скорость процесса в зависимости от различных условий; в заключение главы излагаются методы их практического осуществления. В результате этого рассмотрения будет видно, какое огромное количество энергии заключено в ядерном веществе; это количество может удовлетворить энергетические потребности мировой цивилизации на многие века. Будет также показано, что для освобождения этой энергии обычно требуются температуры, гораздо более высокие, чем те, которые существуют в настоящее время, за исключением температуры таких больших тел, как звезды. Здесь мы опять встречаемся со случайностью природы, благодаря которой становится возможным осуществить управляемое выделение энергии посредством вызываемой нейтронами цепной реакции деления U^{235} . В этой реакции выделяется энергия, которая может быть непосредственно использована. Кроме этого, цепная реакция позволяет получать другие делящиеся элементы, а также неделящиеся материалы, которые могли бы применяться в качестве топлива.

§ 2. Атомные ядра. *Ядерные силы.* Физическая вселенная состоит из вещества и излучения. Свойства вещества определяются тремя известными видами сил — гравитационными, электромагнитными и ядерными, — связь между которыми в настоящее время не является очевидной. Гравитационные силы имеют значение только в космических масштабах и поэтому в данном обзоре рассматриваться не будут. В случае электромагнитных и ядерных сил наиболее разработанными теориями являются так называемые теории поля, которые описывают основные законы взаимодействия вещества и излучения. Согласно этим теориям заряженная частица (вещество) является источником поля (излучения), которое воздействует на другую заряженную частицу. Таким образом решается проблема взаимодействия на расстоянии.

Электромагнитные силы изучены очень хорошо. Фундаментальным зарядом, определяющим взаимодействие в этом случае, является обычный электрический заряд, измеряемый в единицах заряда электрона. Поле этих сил представляет обычно электромагнитное поле, которое квантуется согласно законам квантовой механики. Кванты электромагнитного поля называются фотонами. Основным законом, которому подчиняются силы электромагнитного поля, является закон обратной пропорциональности квадрату расстояния. Отправляясь от орбитальной картины атома, согласно которой электроны вращаются вокруг расположенного в центре положительно заряженного ядра, электромагнитная теория в настоящее время достаточно хорошо объясняет неядерные свойства вещества.

Ядерные силы, напротив, еще недостаточно изучены. И хотя существуют соответствующие теории поля, они не дают ясной и полной картины ядерных сил. В этих теориях носителями ядерных зарядов считаются нуклоны (протоны и нейтроны) и поле квантуется на мезоны. Мезоны — это частицы, масса которых больше, чем масса электрона, но меньше, чем масса нуклонов. Основная сложность возникает из того, что протон несет не только ядерный, но и электрический заряд. Другие дополнительные затруднения возникают из факта наблюдения нескольких различных видов мезонов. Ввиду этого не удивительно, что большинство наших современных знаний об атомных ядрах состоит из чисто экспериментальных фактов, а многие понятия основаны на полуэмпирических теориях.

Наиболее важное свойство ядерных сил заключается в том, что в целом они должны быть силами притяжения. Это необходимо для объяснения существования ядерного вещества вообще. Другой характерной чертой ядерных сил является их малый радиус действия. В пределах ядерного объема с радиусом порядка 10^{-13} см они достигают значений, в 50 раз превосходящих значения электростатических сил взаимодействия, а затем с увеличением расстояния быстро уменьшаются до нуля, что резко отличает ядерные силы от сил электрического происхождения, которые изменяются по закону обратной пропорциональности квадрату расстояния, который сохраняется и для больших расстояний. Именно это различие и объясняет наши точные знания электромагнитных сил (которые были открыты и измерены макроскопически) и отсутствие точной картины ядерных сил. Так как то обстоятельство, что ядерные силы действуют на коротких расстояниях, делает их прямое измерение невозможным, то все дальнейшие сведения об их природе можно получить только из экспериментов по столкновению ядерных частиц и из энергетических измерений. Поэтому мы закончим здесь рассмотрение ядерных сил как таковых и перейдем к изложению основных свойств ядер, их энергий и ядерных реакций.

Ядра, встречающиеся в природе. Согласно современным представлениям ядра состоят из протонов и нейтронов. Как следствие этого все ядра образуют двухпараметрическое семейство и могут быть представлены соответствующими точками плоскости, координатами на которой обычно служат атомный

номер Z , равный числу протонов, и массовое число A , или полное число нуклонов в ядре. В представлении ядер их химическими символами пишут Z слева внизу, а массовое число A справа вверху от химического символа элемента. Так, ядро вообще обозначается знаком ${}_Z({})^A$ или ${}_Z X^A$. Для записи конкретного ядра употребляются и обозначения: ${}_0n^1$ или n — для нейтрона, ${}_1H^1$ или p для протона, ${}_1H^2$ или d для дейтрона, ${}_2He^4$ или α для ядра гелия и т. д. Так как химический символ определяет атомный номер элемента, индекс Z часто опускают. При этом термины: ядро, изотоп, элемент — будут употребляться нами в самом широком смысле и рассматриваться как взаимозаменяемые.

Ядра изотопов, встречающихся в природе, на графике зависимости Z от A (рис. 152) не выходят из некоторой области. Точнее говоря, они располагаются с очень слабым рассеянием вдоль так называемой линии устойчивости. Представляют интерес следующие закономерности:

1. Для малых значений A , не превышающих 40, число протонов в ядре приблизительно равно числу нейтронов, так что $Z \cong \frac{1}{2}A$. С увеличением

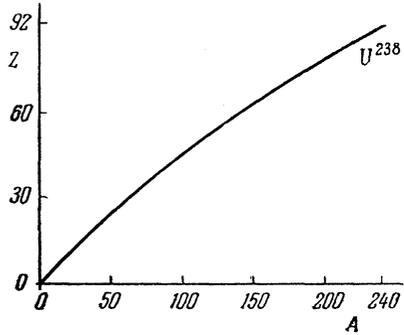


Рис. 152. Линия устойчивости.

массового числа A относительное число протонов падает, достигая значения $Z \cong 0,4A$ для ядер, лежащих в верхнем конце линии устойчивости.

2. Почти каждое массовое число в области значений от 1 до 30 встречается в природе, кроме массовых чисел A , равных 5 и 8, которые в природе не встречаются.

3. Для четных значений A обычно существуют один, два, а в некоторых случаях три изотопа. Почти все ядра с четным A имеют также четное Z . Исключение представляют только шесть элементов: ${}_1H^2$, ${}_3Li^6$, ${}_5B^{10}$, ${}_7N^{14}$, ${}_{19}K^{40}$ и ${}_{71}Li^{176}$.

4. Для нечетных значений A обычно имеет-ся один устойчивый изотоп, редко — два. Ядра с нечетным A могут иметь как четное, так и нечетное значение Z .

Относительная распространенность химических элементов во вселенной, согласно геохимическим и астрономическим наблюдениям, вообще постоянна. Одним из важных исключений из этого правила является недостаток на Земле таких наиболее распространенных во вселенной элементов, как водород и гелий. Эти легкие газы покинули поле притяжения Земли в ранний период истории планеты. Другим

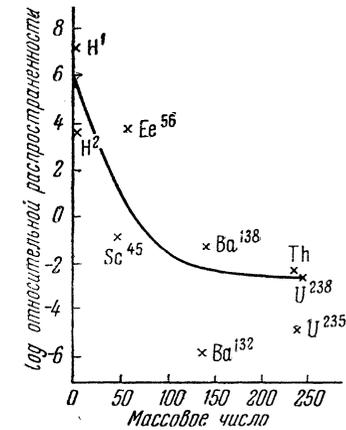


Рис. 153. Относительная распространенность элементов в природе (по работе [1]).

важным исключением является уран с его тенденцией концентрироваться в земной коре. Точный график относительной распространенности элементов в природе должен представлять собой ломаную линию с резкими выступами около каждого элемента. На рис. 153 дан усредненный график, указывающий на общую закономерность распространения элементов в зависимости от массового числа A . Точки, не лежащие на графике, соответствуют элементам с наибольшей и с наименьшей распространенностью. Отмечено также несколько точек, представляющих специальный интерес.

Некоторые элементы, встречающиеся в природе, неустойчивы и поэтому радиоактивны. Например, ${}_{92}\text{U}^{235}$, ${}_{92}\text{U}^{238}$ и ${}_{90}\text{Th}^{232}$, будучи радиоактивными, являются родоначальниками трех радиоактивных семейств, содержащих элементы с массовыми числами, превышающими 208. Известно несколько естественных радиоактивных изотопов, не принадлежащих к радиоактивным рядам. Это ${}_{19}\text{K}^{40}$, ${}_{37}\text{Rb}^{87}$, ${}_{62}\text{Sm}^{148}$, ${}_{71}\text{Lu}^{176}$ и ${}_{76}\text{Re}^{187}$. Так как радиоактивные ядра непрерывно распадаются, то естественно предположить, что они существовали не всегда, а образовались, так же как и стабильные ядра, в одну из отдаленных космических эпох. Действительно, как измерение радиоактивности, так и астрономические наблюдения указывают на то, что современные химические элементы образовались около пяти миллиардов лет тому назад. Радиоактивные ядра, существующие в настоящее время, либо непрерывно образуются как дочерние продукты в радиоактивных семействах, либо должны иметь малую скорость распада, что и наблюдается в случае указанных выше ядер. В первоначальном процессе создания элементов возникло много неустойчивых ядер, не удовлетворяющих условиям стабильности (точки, соответствующие этим ядрам на графике рис. 153, не лежат на линии устойчивости), которые полностью распались и перешли в устойчивые, встречающиеся в природе ядра. Эти ядра были получены искусственно, причем после распада они действительно превращались в устойчивые ядра.

§ 3. Ядерная энергия. *Соотношение эквивалентности между массой и энергией.* Вопросы устойчивости непосредственно связаны с энергией ядер. Избыток ядерной энергии проявляется как разность между энергией, выделяемой в ядерной реакции, и энергией, необходимой для ее начала. Отношения энергий измеряются при помощи масс-спектрографа, где ионы атомов под действием электрического и магнитного полей движутся по различным траекториям в зависимости от значения их массы. Было найдено, что масса атома всегда несколько меньше, чем общая масса составляющих его протонов, нейтронов и орбитальных электронов. Это кажущееся расхождение объясняется наличием энергии связи ядра и соотношением Эйнштейна между массой и энергией

$$E = mc^2, \quad (3.1)$$

где m есть масса покоя частицы, c — скорость света. Так, частица с массой m в состоянии покоя будет обладать энергией $E = mc^2$ (так называемая энергия покоя). Если же частица движется с кинетической энергией E_K , то ее масса не будет уже равна массе покоя m , а будет иметь значение $m + E_K/c^2$. Аналогично, сжатая пружина имеет большую массу, чем пружина несжатая, на величину, равную потенциальной энергии сжатой пружины, деленной на c^2 ; масса CO меньше суммы масс C и O на величину энергии химической связи, деленной на c^2 . В случае химических соединений энергия связи составляет величину порядка 10^{-9} от энергии покоя и не может быть получена из измерений масс. Энергия связи ядер, напротив, довольно велика и составляет $\sim 1\%$ от энергии покоя, так что эффект изменения масс будет значителен. Измерение дефектов масс ядер (согласно уравнению (3.1)) непосредственно дает значение их энергии связи.

Результаты таких измерений обычно приводятся в таблице относительных атомных масс. За единицу атомной массы (ЕАМ) в физике принимается $1/16$ массы изотопа O^{16} . Химическая единица атомной массы определяется как $1/16$ массы природной смеси изотопов O^{16} , 17 , 18 . Природная распространенность O^{16} составляет 99,76%, так что две единицы атомных масс практически равны и различаются только на 0,03%. Поскольку 1 грамм-атом изотопа O^{16} содержит число атомов кислорода, равное числу Авогадро N , и весит

16 г, а атомная масса атома O^{16} равна 16, то

$$1EAM = \frac{1}{N}.$$

Учитывая уравнение (3.1), получаем:

$$1 \text{ г (энергия)} = c^2 \text{ эрг}$$

и

$$1EAM = \frac{c^2}{N} \text{ эрг.}$$

В ядерной физике часто употребляется единица энергии 1 эв, (1 электроновольт), либо миллион электроновольт — 1 Мэв.

$$1 \text{ Мэв} = 1,601 \cdot 10^{-6} \text{ эрг.}$$

Подставляя значения $C = 2,998 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$ и $N = 6,025 \cdot 10^{23}$, получаем:

$$1EAM = 931 \text{ Мэв.} \quad (3.2)$$

Следует обратить внимание на то, что в таблицах масс обычно даются значения масс нейтральных атомов (а не ядер), куда включается масса Z электронов атома. Но так как число электронов в ядерных реакциях сохраняется, а их энергия значительно меньше энергии ядер, то расчеты энергетических соотношений в ядерных реакциях можно производить по таблицам масс нейтральных атомов.

Энергия связи. Для наших целей более удобно выражать данные графиками и полуэмпирическими формулами, чем таблицами. Важнейшими рассматриваемыми величинами будут полная атомная масса M , полная энергия связи ядра E_b и энергия связи на один нуклон E_b/A . Эти величины связаны между собой соотношением¹⁾

$$E_b = [Zm(H) + (A - Z)m(n)] - M, \quad (3.3)$$

где M есть масса атома, который содержит Z протонов, $A - Z$ нейтронов в ядре и Z орбитальных электронов; $m(H)$ — масса атома водорода (1 протон + 1 электрон); $m(n)$ — масса нейтрона. Полная энергия связи равна, таким образом, энергии, которая соответствует разности между массой атомного ядра и суммой масс составляющих его нуклонов, или, другими словами, полная энергия связи равна энергии, которую надо затратить, чтобы разделить ядро на составляющие его протоны и нейтроны, либо энергии, которая освобождается при образовании атомного ядра из свободных протонов и нейтронов. Энергия связи на одну ядерную частицу (на один нуклон) есть средняя энергия, с которой нуклон связан в ядре, и непосредственно характеризует относительную устойчивость ядра. Чем больше энергия связи на нуклон, тем больше устойчивость.

Несколько усредненный график измеренной энергии связи на нуклон представлен на рис. 154. Видно, что за исключением области легких ядер, где наблюдаются некоторая периодичность и отклонения, превышающие результат усреднения, энергии связи на нуклон приблизительно постоянна и равна 8 Мэв. Максимальное значение энергии связи на нуклон (8,7 Мэв) достигается при $A = 60$, а затем эта энергия падает до 7,6 Мэв в области больших A , соответствующих тяжелым элементам.

¹⁾ В уравнении (3.3), как и в последующих уравнениях аналогичного типа, масса и энергия измеряются в одинаковых единицах. Множитель c^2 и соотношение (3.2) подразумеваются.

Постоянство E_b/A в широких пределах и наблюдаемая неизменная плотность ядерного вещества послужили основой для *капельной* модели ядра. Данные, полученные из экспериментов по столкновению нуклонов с ядрами, и изучение радиоактивных распадов указывают на то, что ядра имеют почти одну и ту же плотность. Эти данные совместно с данными по распределению электрического заряда в ядрах позволяют сделать вывод, что отклонение ядер от сферической формы достигает лишь нескольких процентов. Таким

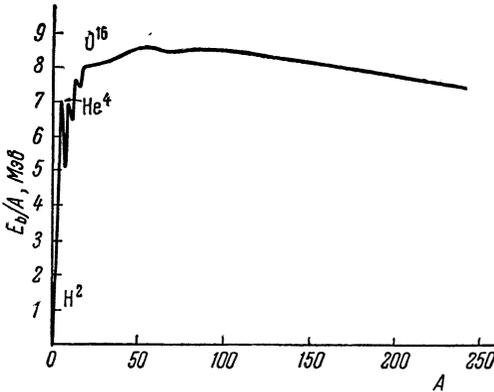


Рис. 154. Энергия связи на один нуклон для ядер, встречающихся в природе.

образом, атомные ядра можно рассматривать как капли «жидкости» сферической формы с постоянной плотностью. Из упомянутых выше экспериментов следует, что радиус ядра, содержащего A нуклонов, равен

$$R = 1,5A^{1/3} \cdot 10^{-13} \text{ см.} \quad (3.4)$$

Это дает значение плотности ядерного вещества $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ г/см}^3$. В отношении энергии поведение ядер отлично от реальной капли жидкости по многим важным причинам. Прежде всего, ядро электрически заряжено и тем самым содержит энергию отталкивания. Эффект электростатического отталкивания ведет к тому, что значение E_b/A падает для ядер с большим A , вместо того чтобы непрерывно увеличиваться до некоторого асимптотического значения, как это имеет место в случае жидкой капли. Так, оказывается, что наиболее устойчивые конфигурации ядерного вещества относятся к значению $A \cong 60$; ядра, содержащие слишком большое число протонов, недостаточно устойчивы, чтобы существовать несколько миллиардов лет, и распались на более устойчивые ядра (доказательством этого служит тот факт, что в природе не встречаются ядра со значением $Z > 92$). Несмотря на электростатическое отталкивание протонов, ядра, встречающиеся в природе, содержат число протонов, приблизительно равное числу нейтронов, так что избыток нейтронов над протонами в ядрах незначителен. Это можно понять, принимая во внимание энергию симметрии, которая пропорциональна квадрату числа непарных нуклонов; пару составляют нейтрон и протон.

Первые четыре члена следующей полуэмпирической формулы для энергии связи представляют соответственно объемную энергию, поверхностную энергию, энергию электростатического отталкивания и энергию симметрии (поправка на число непарных нуклонов):

$$E_b (\text{Мэв}) = 14,6 A - 14,6 A^{2/3} - 0,60 \frac{Z^2}{A^{1/3}} - 77 \frac{T^2}{A} + \delta, \quad (3.5)$$

где

$$T = \frac{1}{2} (A - 2Z) = \frac{1}{2} \text{ числа непарных нуклонов}$$

и

$$\begin{aligned} \delta &= 0 && \text{для } A \text{ нечетных,} \\ \delta &= 3,4 && \text{для четных } A \text{ и четных } Z, \\ \delta &= 3,4 && \text{для четных } A \text{ и нечетных } Z. \end{aligned}$$

Последний член δ введен для того, чтобы объяснить различие в поведении между ядрами с четным и нечетным значением A , как это было указано выше.

Коэффициенты выбраны таким образом, чтобы формула давала минимальные значения масс для ядер, расположенных на линии устойчивости графика зависимости Z от A , и так, чтобы для этих ядер получалось хорошее согласие с измеренными значениями энергии связи. Уравнение (3.3) может быть представлено в виде

$$M = \frac{m(n) + m(H)}{2} A + [m(n) - m(H)] T - E_b. \quad (3.6)$$

Эта формула показывает зависимость массы атома от разности масс n и H ¹⁾. Величина T , как и прежде, есть число непарных нуклонов. Пользуясь условием минимума массы относительно Z (при заданном A) $dM/dZ = 0$ и формулой (3.5) для E_b без члена δ и при значениях

$$m(n) = 1,008945 \text{ ЕАМ}, \quad (3.7)$$

$$m(H) = 1,008131 \text{ ЕАМ},$$

$$m(n) - m(H) = 0,000814 \text{ ЕАМ} = 0,76 \text{ Мэв},$$

мы получаем уравнение линии устойчивости (зависимость Z от A для стабильных ядер) в виде

$$\frac{Z}{A} = \frac{0,505}{1 + 0,0078 A^{2/3}}. \quad (3.8)$$

Уравнение (3.5) дает довольно хорошее согласие с усредненными экспериментальными значениями энергии связи ядер, однако оно не объясняет наблюдаемого периодического изменения энергии связи для ряда легких элементов и существования так называемых магических чисел нуклонов в ядре. Основанием для введения полуэмпирической формулы (3.5) в дополнение к данным рис. 155 служит то, что она, во-первых, удовлетворительно описывает массы ядер, как лежащих на линии устойчивости, так и вне ее, а во-вторых, может быть применена при обсуждении ряда общих свойств ядер²⁾.

Возбужденные состояния. Ядро, так же как атом и молекула, представляет квантовую систему и может находиться в различных энергетических состояниях. До сих пор рассматривалось только основное, или нормальное, состояние ядер. Существование более высоких возбужденных уровней вызывает резонансные эффекты в ядерных реакциях. Сведения о возбужденных уровнях ядра можно получить из наблюдения таких резонансов, а также из исследования излучения, которое испускается возбужденным ядром при переходе на основной уровень. Полученные данные свидетельствуют о том, что положение уровней и расстояния между ними зависят от индивидуальной структуры ядер, но тем не менее эти данные позволяют сделать некоторые общие выводы. Для энергии возбуждения, не превышающей нескольких $Mэв$, расстояние между соседними уровнями в среднем составляет около $1 Mэв$ для легких ядер и уменьшается до $0,5 Mэв$ в области тяжелых ядер. При увеличении энергии возбуждения расстояние между уровнями уменьшается. Уменьшение расстояния между уровнями происходит быстрее для тяжелых ядер. Например, при энергии возбуждения $10 Mэв$ расстояние между уровнями составляет $\sim 0,4 Mэв$ для $A \sim 10$, $\sim 0,03 Mэв$ для

¹⁾ То, что $m(H)$ меньше, чем $m(n)$, ведет к тому, что ядро, содержащее протон вместо нейтрона, более устойчиво. Это особенно существенно для легких ядер. Так, ${}^3_2\text{He}$ более устойчив, чем ${}^3_1\text{H}$, несмотря на электростатическое отталкивание между протонами в ядре ${}^3_2\text{He}$.

²⁾ Хотя в значении коэффициентов уравнений (3.4) и (3.5) недавно были внесены поправки, старые данные, используемые в этих уравнениях, вполне применимы для целей настоящей главы.

$A \sim 30$ и падает по порядку величины до 30 эв для $A \sim 100$, оставаясь в пределах этого малого значения для более тяжелых элементов.

Сравнение энергий. Прежде чем рассматривать ядерные реакции, интересно отметить различие порядков величин энергии, выделяемой при физических, химических и ядерных изменениях, которые претерпевает вещество. Вследствие короткодействующей природы ядерных сил и электростатического отталкивания между протонами стабильные ядра могут быть представлены как капли сферической формы с радиусом $\sim 10^{-12} \text{ см}$. Эти положительно заряженные капли притягивают электроны и образуют нейтральные атомы, размеры которых из-за отсутствия резкой границы точно определить нельзя, но которые можно представить как шарики с размытыми краями и радиусом $\sim 10^{-8} \text{ см}$. Атомы в свою очередь посредством ионных и ковалентных сил образуют молекулы, а молекулы обычно образуют кристаллы или реже жидкие или аморфные системы. В таблице 45 даны значения энергии, выделяемой в некоторых конкретных случаях физических, химических и ядерных превращений.

Таблица 45

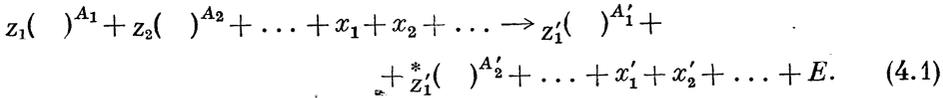
Сравнение энергий

Тип процесса	Результат превращения	Выделяемая энергия	Кал/моль	Пример превращения
Ядерный	Перегруппировка нуклонов с образованием различных ядер	2 Мэв	$46\,000 \cdot 10^6$	Слияние нейтрона и протона с образованием дейтрона Деление тяжелых ядер
		200 Мэв	$46\,000 \cdot 10^8$	
Химический	Перегруппировка атомов с образованием различных молекул	1 эв	26 000	$\text{C} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}$
Физический	Перегруппировка молекул с образованием различных структур	0,4 эв	10 000	Испарение воды при $\sim 100^\circ \text{C}$

Некоторое объяснение наблюдаемых величин энергии можно получить из простого, но очень приближенного анализа. Можно ожидать, что полная энергия почти не отличается от потенциальной энергии. Для химических процессов допустимо аппроксимировать потенциальную энергию, как энергию двух электронов, находящихся на расстоянии 10^{-8} см . Эта энергия равна $\sim 15 \text{ эв}$. Для физических процессов энергия должна быть в пять раз меньше, поскольку молекулы взаимодействуют на более далеких расстояниях и силы взаимодействия, которые имеют поляризационный характер, будут несколько меньше. В случае ядер энергии приблизительно равна потенциальной энергии двух заряженных нуклонов, находящихся на расстоянии действия ядерных сил, равном $\sim 2,8 \cdot 10^{-13} \text{ см}$. Так как это в $4 \cdot 10^4$ раза меньше, чем расстояния, которые встречаются в химических процессах, а ядерные силы на этих расстояниях в 50 раз больше электрических сил, то ядерная энергия должна быть больше энергии химических реакций в $50 \cdot 4 \cdot 10^4$ или $2 \cdot 10^6$ раз.

§ 4. Ядерные реакции. Законы сохранения. Один из самых общих принципов природы состоит в том, что любой процесс может происходить только при условии, что удовлетворяются необходимые законы сохранения. Такими важнейшими законами при рассмотрении ядерных реакций являются закон

сохранения энергии и заряда¹⁾. При этом вероятность, с которой происходит реакция, и скорость реакции зависят, конечно, от конкретных условий и характерных свойств процесса. Так же как и в химии, ядерная реакция может быть выражена уравнением вида



В уравнении (4.1) каждый символ $z()^A$ представляет ядро с числом протонов Z и массовым числом A в его основном состоянии. Возбужденное состояние ядра отмечается звездочкой слева вверху. Ненуклонные участники ядерной реакции обозначены через x . В основном это электрон e^- или β^- , позитрон e^+ или β^+ , фотон, или γ -лучи и нейтрино ν , свойства которого будут описаны позже. Последнее слагаемое E , характеризующее выделяющуюся в реакции энергию, имеет положительное значение для экзотермических реакций и отрицательное значение для эндотермических реакций. Стрелка указывает только в одну сторону — направо, в отличие от химических реакций, потому что ядерные реакции обычно не описывают равновесных состояний. Они практически идут в одном экзотермическом направлении, хотя эндотермические реакции могут быть осуществлены при помощи ускорителей. Обоснованием такой записи служит то, что энергия ~ 1 Мэв соответствует температуре $\sim 10^{10}$ °К. В экзотермических реакциях, осуществляющихся в звездах, выделяется энергия, которая соответствует таким высоким температурам; однако излучение столь велико, что температура звезд очень быстро снижается до 10^7 °К. За исключением реакций с аномально малым значением E , ядерные реакции могли идти в обоих направлениях только во времена, когда происходило образование химических элементов.

Закон сохранения заряда накладывает на уравнение (4.1) строгое ограничение

$$Z_1 + Z_2 + \dots + \text{заряд ненуклонных частиц } x = Z'_1 + Z'_2 + \dots + \text{заряд ненуклонных частиц } x'. \quad (4.2)$$

Уравнение, соответствующее химическому сохранению атомов есть уравнение сохранения числа нуклонов

$$A_1 + A_2 + \dots = A'_1 + A'_2 + \dots \quad (4.3)$$

Это уравнение является не общим законом природы, а скорее ограничением на типы рассматриваемых процессов. Нейтроны и протоны теоретически могут рождаться или исчезать парами, но энергия, необходимая для возникновения таких процессов, исчисляется миллиардами электроновольт. Поэтому указанное выше ограничение практически не существенно для рассматриваемых здесь вопросов.

Значение энергии E , выделяемой в реакции, таково, что кинетическая энергия продуктов реакции E'_k , включая энергию фотонов и нейтрино (если они принимают участие в реакции), больше кинетической энергии E_k частиц, вызвавших реакцию, на величину E , так что

$$E'_k = E_k + E. \quad (4.4)$$

Избыток энергии должен появляться согласно соотношению между энергией и массой (3.1) при соответствующем уменьшении массы

$$M_0 = M'_0 + E, \quad (4.5)$$

¹⁾ Сохраняются также импульс, момент количества движения и некоторые характеристики симметрии.

где M_0 и M'_0 представляют собой соответственно сумму масс частиц, вступивших в реакцию, и частиц — продуктов реакции. Для всех реакций, за исключением реакции с участием позитронов, уравнение (4.5) можно переписать в форме

$$E = M_1 + M_2 + \dots - [M'_1 + M'_2 + \dots], \quad (4.6)$$

где M_i — массы нейтральных атомов, а не ядер, причем ненуклонные массы не учитываются. Принимая во внимание уравнение сохранения (4.3) и уравнение (3.3), которое определяет энергию связи, и подставляя значения для масс из (3.7), получаем, что энергия, выделяемая в реакции, может быть записана в виде

$$E = \Delta E_b + 0,76 \text{ Мэв } \Delta Z,$$

где

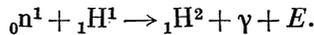
$$\Delta E_b = [(E_b)'_1 + (E_b)'_2 + \dots] - [(E_b)_1 + (E_b)_2 + \dots] \quad (4.7)$$

и

$$\Delta Z = [Z'_1 + Z'_2 + \dots] - [Z_1 + Z_2 + \dots].$$

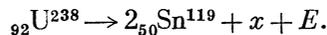
В качестве примера применения уравнения (4.7) рассмотрим два процесса, указанных в таблице 45.

1. Энергия выделяется в виде γ -лучей



Энергия связи для нейтрона и протона равна нулю, поскольку они являются одиночными нуклонами. Согласно рис. 154 энергия связи на нуклон для дейтрона составляет $\sim 1 \text{ Мэв}$, или на все ядро дейтерия $\sim 2 \text{ Мэв}$. Подставляя эти значения в уравнение (4.7), получаем для энергии E значение $\sim 2 \text{ Мэв}$. Так, если кинетическая энергия частиц — нейтрона и протона, вызвавших реакцию, равна нулю, то энергия γ -лучей будет равна $\sim 2 \text{ Мэв}$ ¹⁾.

2. Деление ${}_{92}^{238}\text{U}$ на два равных осколка. Этот процесс происходит в два этапа. Сначала ${}_{92}^{238}\text{U}$ делится на два ядра: ${}_{46}^{119}\text{Pd}$ и ${}_{46}^{119}\text{Pd}$, если предположить, что заряд также разделится поровну. Однако эти ядра неустойчивы и посредством β -распада переходят в устойчивые ядра с массовым числом 119 (${}_{60}^{119}\text{Sn}$). Тогда эту реакцию деления можно записать в виде



Подставляя в уравнение (4.7) значения для E_b/A , взятые из графика рис. 154, получаем:

$$E \cong 2(8,4)(119) - (7,6)(238) + (0,76)(8) \cong 200 \text{ Мэв}.$$

Большая часть этой энергии выделяется в форме кинетической энергии осколков деления. Остальная энергия уносится компонентами реакции, обозначенными через x .

Спонтанные реакции. Все реакции могут быть разделены на два общих класса: спонтанные реакции и реакции столкновения. Спонтанные реакции по своей природе экзотермичны и включают в себя только одно претерпевающее изменение ядро. Реакции же столкновения происходят при наличии нескольких ядер и могут быть как экзотермическими, так и эндотермическими. По соображениям вероятности процесса основное значение имеют реакции столкновения между двумя частицами.

Скорость спонтанных реакций определяется постоянной распада λ , или средним временем жизни τ , либо периодом полураспада $\tau_{1/2}$. Эти величины связаны между собой соотношениями

$$\begin{aligned} \lambda \tau &= 1, \\ \tau_{1/2} &= \tau \ln 2 = 0,693 \tau. \end{aligned} \quad (4.8)$$

¹⁾ Тот факт, что почти вся энергия уносится γ -лучами и только небольшая часть — дейтроном, является следствием закона сохранения импульса.

Наблюдение скорости образования продуктов распада во всех случаях указывает на то, что процесс — статистический по своей природе и что среднее число распадов в единицу времени пропорционально среднему числу всех распадающихся ядер, т. е.

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda n, \quad (4.9)$$

где n — есть общее число распадающихся ядер или молекул и λ — постоянная распада.

Решение уравнения (4.9) имеет вид

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\lambda t} = e^{-t/\tau} = 2^{-t/\tau_{1/2}}, \quad (4.10)$$

где n есть число ядер, не распавшихся к моменту времени t , а n_0 — число ядер при $t=0$. Процесс происходит экспоненциально во времени; число первоначальных ядер уменьшается в e раз за среднее время жизни τ и в два раза за период полураспада. Если в реакции освобождается энергия E , измеряемая в калориях на 1 моль или в $Mэв$ на 1 нуклон, то выделяемая мощность равна $P = -E(dn/dt)$, или

$$P = n_0 \frac{E}{\tau} e^{-t/\tau}. \quad (4.11)$$

Так, для процесса с $E = 10^{10}$ кал/моль и $\tau = 24$ часа $\frac{P}{n_0} = 0,5 e^{-t/24}$ часа *мегаватт* на 1 моль первоначального вещества. Следует подчеркнуть, что энергию, выделяемую в спонтанных реакциях, нельзя контролировать иначе как посредством изменения количества распадающегося вещества.

Среднее время жизни может изменяться от бесконечности до характеристического ядерного времени $\tau_0 \cong 10^{-21} - 10^{-22}$ сек¹⁾. Если $\tau \ll 10^{-10}$ сек, то такой процесс нельзя наблюдать современными экспериментальными средствами электроники и о существовании ядер такого типа могут быть сделаны только косвенные заключения. Если $\tau \gg 10^{16}$ лет, то продукты распада образуются столь редко, что практически они не могут быть зарегистрированы и ядра рассматриваются как стабильные.

Статистический характер самопроизвольных ядерных процессов и их экспоненциальная зависимость от времени находят естественное объяснение в квантовой механике. Согласно квантовой механике нестабильные ядра не распадаются непрерывно, а остаются неизменными до некоторого момента времени, который нельзя указать заранее, после чего мгновенно переходят в продукты распада. То, что процесс произойдет за время dt , определяется некоторой вероятностью dp . Поскольку нестабильные ядра не изменяются до распада, эта вероятность не зависит от времени и dp должно быть пропорционально dt . Коэффициентом пропорциональности служит постоянная распада λ , так что

$$dp = \lambda dt. \quad (4.12)$$

Так как общее число распадов ($-dn$) за время dt в среднем равно вероятности распада на один нуклон dp , умноженной на число нуклонов n , то из соотношения (4.12) непосредственно получаем уравнение (4.9).

Спонтанные реакции объединяются в три основные группы, каждая из которых характеризуется определенным типом излучения:

1. Гамма-распад, или излучение фотона ядром при переходе с возбужденного уровня на основной. При этом заряд и масса ядра не изменяются.

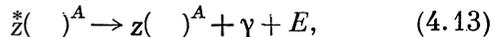
¹⁾ $\tau_0 \cong R/v$, где R есть радиус ядра, а v — скорость нуклона с энергией, равной нескольким $Mэв$.

2. Бета-распад, или излучение электрона и нейтрино неустойчивым ядром. При этом массовое число A не изменяется, а Z либо возрастает, либо уменьшается на единицу, в зависимости от того, испускается электрон e^- или позитрон e^+ . Ядро — продукт распада всегда более устойчиво, чем распадающееся ядро, и на графике зависимости Z от A располагается ближе к линии устойчивости. Эта реакция в действительности есть преобразование между нейтроном и протоном внутри ядра.

3. Развал или расщепление ядра на несколько частей. Основными типами таких спонтанных реакций являются α -распад и деление ядер. При α -распаде имеются только два продукта распада и один из них α -частица (ядро гелия). Термин «деление» обычно употребляется в том случае, когда ядро расщепляется на два тяжелых, приблизительно равных осколка; в то же время возможно появление более мелких осколков, таких, как нейтроны.

Эти три типа реакций будут рассмотрены по порядку; основное внимание при этом будет уделено скоростям реакций и освобождаемой в них энергии.

Гамма-распад. Процесс испускания γ -лучей может быть представлен в виде



где конечное состояние нуклона либо основное, либо возбужденное. Выделяемая в реакции энергия уносится γ -лучами. Эта энергия равна

$$E = U - U', \quad (4.14)$$

где U и U' представляют соответственно энергии возбуждения начального и конечного состояний ядра. С процессом (4.13) тесно связано явление внутренней конверсии, когда энергия распада выделяется в форме кинетической энергии орбитальных электронов, а не в форме энергии γ -лучей. Этот процесс может быть представлен как γ -распад ядра с последующим фотоэффектом на орбитальных электронах того же атома. Процессы γ -распада и внутренней конверсии конкурируют между собой. Для больших значений E преобладает γ -распад, в то время как для малых значений E основным процессом является внутренняя конверсия. Критическая энергия, относительно которой проводятся сравнения, зависит от атомного номера распадающегося ядра, возрастает с увеличением Z и зависит также от момента количества движения, уносимого излучением. Основные данные относительно γ -распада представлены на графике рис. 155.

Рис. 155. Зависимость периода полураспада от энергии в случае γ -распада (по работе [2]).

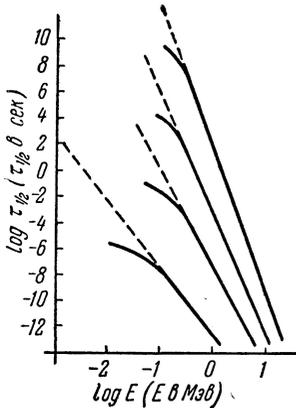
Как видно из графика, излучение составляет несколько дискретных групп, зависящих от момента количества движения. Для каждой группы имеется простая функциональная связь между постоянной γ -распада λ_γ и выделяемой энергией E . Для каждой отдельной группы также существует определенная зависимость постоянной распада внутренней конверсии λ_c от энергии E и заряда ядра Z . Полная постоянная распада ядра

$$\lambda = \lambda_\gamma + \lambda_c,$$

а период полураспада

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda_\gamma + \lambda_c}.$$

Прямые линии на графике рис. 155 дают зависимость постоянной γ -распада от энергии, а именно, на графике построена зависимость $0,693/\lambda_\gamma$ от энергии E .



Сплошные¹ линии представляют собой графики зависимости $\tau_{1/2}$ от E для случая $Z=35$. Для бóльших (мéньших) значений Z искривленные участки графика переходят в прямые линии (см. пунктир) при бóльших (мéньших) значениях E .

Одним из возможных топливных материалов являются ядра, находящиеся в возбужденных состояниях, времена жизни которых измеряются часами, днями или еще большими промежутками времени¹). Эти ядра, если они образуются в достаточном количестве, могут быть извлечены, накоплены, а затем использованы как ядерное горючее. Вопросы получения таких ядер кратко рассматриваются в следующем параграфе. В таблице 46 представлены некоторые типичные случаи ядер, испытывающих γ -распад или испускающих электроны внутренней конверсии с большим периодом полураспада.

Бета-распад. Процесс β -распада может быть представлен как

$$z()^A \rightarrow z+1()^A + e^- + \nu + E \tag{4.15}$$

в случае испускания электрона и как

$$z()^A \rightarrow z-1()^A + e^+ + \nu + E \tag{4.16}$$

в случае испускания позитрона. Символом ν обозначается нейтрино — частица, непосредственно не наблюдаемая и введенная Паули по соображениям, которые будут изложены ниже. Ядро, подверженное β -распаду, может находиться либо в возбужденном, либо в основном состоянии²), в то время как ядра — продукты реакции чаще всего образуются в возбужденном состоянии. При этом, если начальное ядро на графике зависимости Z от A (рис. 152) расположено вдали от линии устойчивости, то ядро, получающееся после β -распада, будет неустойчиво и последующий β -распад продолжится до тех пор, пока конечным продуктом не будет устойчивое ядро. Выделяющуюся при β -распаде энергию E можно определить из уравнения (4.5), куда подставляются массы ядер, а не массы атомов, как в уравнении (4.6). Для того чтобы из уравнения (4.5) получить уравнение (4.6) в случае электронного распада; необходимо к обеим частям уравнения (4.5) добавить массу Z электронов. Аналогичный прием применим в случае β^+ -распада, который представлен уравнением (4.16), но в результате такого преобразования в правой части уравнения появляются дополнительно две массы электрона. Поэтому энергия, выделяющаяся при β^+ -распаде, меньше, чем энергия, которая определяется уравнениями (4.6) и (4.7), на величину, равную двум электронным массам, или энергии ~ 1 Мэв.

Как уже указывалось, нейтрино никогда непосредственно не наблюдалось, наблюдаются только электрон распада и образующееся после β -распада ядро, которое имеет малую кинетическую энергию, в то время как электрон распада обладает кинетической энергией, значение которой изме-

Таблица 46

Гамма-распад

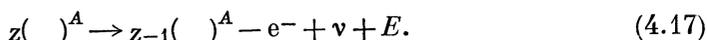
Ядро	Энергия, выделяющаяся при γ -распаде в Мэв	Период полураспада
$^{69}_{30}\text{Zn}^*$	0,4	14 часов
$^{72}_{32}\text{Ge}^*$	0,7	$3 \cdot 10^{-7}$ сек
$^{115}_{48}\text{Cd}^*$	0,5	2,3 дня
$^{119}_{50}\text{Sn}^*$	0,2	13 дней
$^{129}_{52}\text{Te}^*$	0,1	32 дня

¹) О ядрах, находящихся в возбужденных состояниях с достаточно большими временами жизни ($\tau > 10^{10}$ сек), которые могут изучаться экспериментально, говорят, что они находятся в изомерном состоянии относительно своего основного уровня. Такие ядра называются изомерами.

²) Когда ядра находятся в долго живущем изомерном возбужденном состоянии, процесс β -распада может успешно конкурировать с γ -распадом.

няется от нуля до выделяемой в реакции энергии E . Средняя кинетическая энергия электрона распада составляет около $1/2 E$. Калориметрические измерения подтверждают это значение. Чтобы объяснить кажущуюся потерю половины энергии или такую же потерю количества движения, Паули предположил существование нейтрино, которое уносит недостающую часть энергии распада, но при этом не взаимодействует с веществом. Эксперименты по наблюдению нейтрино указывают на то, что нейтрино может проходить миллионы километров в твердых веществах без потери энергии¹⁾. Для объяснения этого необходимо предположить, что нейтрино не имеет электрического заряда (этого также требует закон сохранения заряда в реакции), а его масса практически равна нулю. Если когда-нибудь будет открыт метод поглощения нейтрино, то возникнет новый источник энергии, поскольку значительная часть солнечной энергии приносится нейтрино.

Процесс, который тесно связан с β -распадом и конкурирует с ним, является k -захват. Этот процесс происходит при захвате k -орбитального электрона ядром при одновременном испускании нейтрино и может быть записан в форме



Переход $z()^A \rightarrow z-1()^A$ может быть осуществлен как при k -захвате, так и при испускании e^+ . Согласно приведенным выше соображениям, энергия, выделяемая при k -захвате, больше энергии, выделяемой при β^+ -распаде, на $1 Mэв$, так что, если масса $z-1()^A$ меньше массы $z()^A$ на значение, меньшее, чем $1 Mэв$, то возможен только k -захват.

Таблица 47

Процессы β -распада

Ядро	Радио-активность	Выделяемая энергия, $Mэв$	Период полураспада
$^0_1p^1$	β^-	0,76	$1/2$ часа
$^1_1H^3$	β^-	0,015	11 лет
$^4_2Be^7$	K	0,86	53 дня
$^6_6Si^{14}$	β^-	0,16	$5,7 \cdot 10^3$ лет
$^{11}_{11}Na^{24}$	β^-	1,4	14 часов
$^{15}_{15}P^{32}$	β^-	1,7	14 дней
$^{18}_8A^{85}$	β^+	4,4	1,8 сек
$^{27}_{13}Co^{61}$	β^-	1,3	1,8 часа
$^{37}_{37}Rb^{87}$	β^-	0,13	$6,3 \cdot 10^{10}$ лет
$^{91}_{91}Pa^{233}$	β^-	0,4	27 дней
$^{93}_{93}Np^{239}$	β^-	0,7	2,3 дня

Энергию, выделяемую при β -распаде, можно оценить при помощи полуэмпирической формулы (3.5) для энергии связи и уравнения (4.7). Имеются случаи, когда энергия (вследствие некоторых особенностей) во много раз меньше, чем $1 Mэв$, но никогда не наблюдалось, чтобы эта энергия была на много больше $1 Mэв$. Как и

при γ -распаде, процессы β -распада можно по некоторым соображениям разбить на несколько групп, однако эти группы в значительной степени перекрываются и не могут быть так четко разделены, как в случае γ -распада. В среднем скорость распада зависит от энергии в степени $7/2$. В таблице 47 представлены типичные примеры β -активных ядер, а также некоторые наиболее интересные ядра, претерпевающие β -распад, с большим периодом полураспада.

Деление ядер и потенциальный барьер. Спонтанное деление ядер, находящихся в основном состоянии, возможно, если полная масса осколков деления меньше, чем масса делящегося ядра, или, другими словами, если выделяющаяся в реакции энергия положительна. Этот критерий равносителен (см. уравнение (4.7)) возрастанию энергии связи для продуктов деления.

¹⁾ Недавно были зарегистрированы ядерные реакции, вызванные нейтрино из реактора.

Согласно графику, приведенному на рис. 154, спонтанное деление возможно для тяжелых элементов, поскольку энергия связи их осколков больше энергии связи делящегося ядра (на графике они расположены ближе к максимуму кривой энергии связи, чем делящееся тяжелое ядро). Если предположить, что ядро делится на два осколка с равным отношением Z/A , то реакция деления может быть записана так:

$$Z(A)^A \rightarrow xZ(x)^{xA} + (1-x)Z((1-x)^A) + E, \quad (4.18)$$

здесь x изменяется в пределах от 0 до 0,5. Ядра — продукты деления в основном располагаются ниже линии устойчивости (см. рис. 152) и, прежде чем перейти в стабильные ядра, претерпевают ряд последовательных β -распадов. Полная выделенная энергия реакции определяется соотношением

$$E_{\text{полн}} = E + E_{\beta}, \quad (4.19)$$

где E_{β} есть энергия β -распада, а E — энергия, выделяющаяся в процессе деления в форме кинетической энергии осколков.

Из уравнений (3.5), (4.7), (4.18) можно получить:

$$E = 14,6 A^{2/3} [1 - x^{2/3} - (1-x)^{2/3}] + 0,60 \frac{Z^2}{A^{1/3}} [1 - x^{5/3} - (1-x)^{5/3}]. \quad (4.20)$$

Определение максимума этого выражения относительно x показывает, что выделяющаяся энергия достигает максимального значения при делении на два равных осколка. При этом

$$E_{\text{max}} = E_{1/2} = 0,22 \frac{Z^2}{A^{1/3}} - 3,8 A^{2/3}. \quad (4.21)$$

Результаты определения энергии E в зависимости от x для ядер, встречающихся в природе, представлены на рис. 156 в форме изоэнергетических кривых. Видно, что ядра с Z , большим 40, в принципе неустойчивы и могут претерпевать спонтанное деление. Из факта существования ядер с $Z > 40$ должно следовать, что период полураспада $\tau_{1/2}$ таких ядер для спонтанного деления должен быть равен по крайней мере $\sim 10^9$ лет. Некоторые ядра с $Z > 40$ имеют такие периоды полураспада для спонтанного деления, которые легко могут быть измерены экспериментально. Примеры таких ядер, а также ядер искусственно полученных изотопов приведены в таблице 48. В последующем изложении дается объяснение медленной скорости спонтанного деления, а также указывается на причины, почему наиболее вероятными процессами расщепления ядер являются α -распад и деление.

Если в течение какого-либо процесса система должна пройти область, где потенциальная энергия больше полной энергии, то говорят об энергии активации E_a , определяемой просто как максимальная разность между потенциальной и полной энергией системы. Согласно классической механике такой процесс не может произойти, если недостающая энергия активации не будет получена извне. Квантовая механика, однако, допускает, чтобы система проходила через так называемый потенциальный барьер, подобно тому как электромагнитное излучение проникает сквозь достаточно тонкий кусок непрозрачного материала. Форма потенциального барьера для процессов, подчиняющихся уравнению (4.18), дана на рис. 157. Сплошная линия представляет

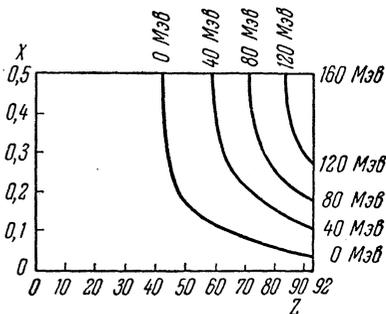


Рис. 156. Линии равных энергий для деления (по работе [1]).
1 — МэВ.

потенциальную энергию взаимодействия частей, на которые расщепляется ядро, в зависимости от расстояния между ними r ¹⁾. Для больших расстояний

Таблица 48

Процессы расщепления ядер

Ядро	Тип распада	Выделяемая энергия, Мэв	Период полураспада
$^{62}\text{Sm}^{148}$	α	2,0	$1,6 \cdot 10^{11}$ лет
$^{88}\text{Ra}^{226}$	α	4,8	$1,6 \cdot 10^2$ »
$^{90}\text{Th}^{232}$	α	4,2	$1,3 \cdot 10^{10}$ »
$^{92}\text{U}^{233}$	α	4,8	$1,6 \cdot 10^5$ »
$^{92}\text{U}^{235}$	α	4,5	$8,8 \cdot 10^8$ »
$^{92}\text{U}^{238}$	α	4,2	$4,5 \cdot 10^9$ »
$^{92}\text{U}^{238}$	деление	200	$3 \cdot 10^{15}$ »
$^{94}\text{Pu}^{239}$	α	5,2	$2,4 \cdot 10^4$ »

V есть просто кулоновский потенциал электростатического отталкивания

$$V = x(1-x) \frac{Z^2 e^2}{r}, \quad (4.22)$$

где e — электрический заряд. Как только расстояние достигает величины R , равной радиусу ядра, вступают в действие ядерные силы, которые и дают изображенную форму кривой потенциальной энергии взаимодействия. Горизонтальная пунктирная линия относится к полной, или выделяемой в

реакции, энергии E . Внутри области потенциального барьера треугольной формы, расположенного между R и R' , $E < V$ и энергия активации

$$E_a = V_{\max} - E, \quad (4.23)$$

где V_{\max} есть максимальное значение потенциальной энергии взаимодействия. Согласно замечаниям, которые имели место выше, E_a несколько меньше, чем V_{\max} , где

$$V_{\max} \cong x(1-x) \frac{Z^2 e^2}{R}. \quad (4.24)$$

В равенстве (4.24) расстояние R можно рассматривать как сумму радиусов осколков, на которые расщепляется ядро. Для α -распада ($xZ=2$) значение V_{\max} изменяется от ~ 12 Мэв для $Z=40$ до ~ 22 Мэв для $Z=92$. При делении $V_{\max} \cong 180$ Мэв для ядер, расположенных вблизи урана.

Согласно квантовой механике вероятность проникновения через потенциальный барьер для бомбардирующей частицы с энергией E равна

$$p_p \cong e^{-\frac{2}{\hbar} (2m)^{1/2} \sqrt{(V-E)^{1/2} (R'-R)}}, \quad (4.25)$$

где m есть масса бомбардирующей частицы, $\sqrt{(V-E)^{1/2}}$ — среднее значение квадратного корня из разности $V-E$ и \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π . Так как наименьший осколок деления сталкивается внутри ядра с потенциальным барьером $1/\tau_0$ раз в секунду (где $1/\tau_0 \sim 10^{-21} - 10^{-22}$ сек), то вероятность деления в единицу времени²⁾ (см. уравнение (4.12)) может быть приближенно представлена в виде

$$\lambda \cong \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{2}{\hbar} (2xM)^{1/2} \sqrt{(V-E)^{1/2} (R'-R)}}, \quad (4.26)$$

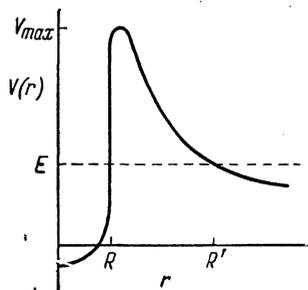


Рис. 157. Потенциальный барьер.

¹⁾ Это справедливо в том случае, когда один из продуктов расщепления весьма мал, как при α -распаде. Когда же оба осколка имеют большие размеры, как в случае деления, дело обстоит сложнее и включает необходимость рассмотрения деформации формы ядра и осколков деления.

²⁾ См. предыдущее примечание.

где M есть масса частиц, участвующих в реакции. Из уравнения (4.26) видно, что λ имеет большое значение, когда произведение

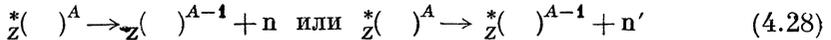
$$x^{1/2} [(V - E)^{1/2} (R' - R)]$$

мало. Первый множитель этого произведения указывает на то, что расщепление с участием легких осколков более вероятно, поскольку легкому осколку проще проникнуть через потенциальный барьер. Примером может служить α -распад. Ne^4 является самым легким ядром, для которого спонтанное расщепление возможно (выделяющаяся при этом энергия положительна). Второй множитель указывает, что возможно деление ядер на тяжелые осколки, поскольку ширина потенциального барьера уменьшается, когда x стремится к 0,5. Например, для ядер, расположенных вблизи урана, значение энергии активации уменьшается от ~ 29 Мэв для α -распада до ~ 6 Мэв для деления. Из графика рис. 157 можно видеть, что ширина потенциального барьера $R' - R$ резко сужается при уменьшении энергии активации. В случае α -распада уравнение (4.26) предсказывает наблюдаемые скорости α -распада в интервале нескольких порядков и объясняет столь широкое изменение времен α -распада. Кроме этого, уравнение (4.26) объясняет невозможность существования ядер, более тяжелых, чем уран, а также кажущуюся устойчивость тяжелых ядер, встречающихся в природе. Например, для α -распада ${}_{80}\text{Hg}^{200}$ можно получить, что $\tau = 1/\lambda \cong 10^{35}$ лет.

Так как значение вероятности проникновения p_p стремится к единице, когда E_a стремится к нулю, то скорость деления может быть во много раз увеличена, если ядру передать некоторую энергию возбуждения. Так, процесс



посредством которого возбужденное ядро испытывает деление, может происходить за время $\tau \cong \tau_0$, если энергия возбуждения достаточно велика. Это справедливо также и в случае α -распада. Конкурирующими процессами для деления являются процессы испускания γ -лучей и нейтронов. Последнее имеет место, если энергия возбуждения больше, чем энергия связи нейтрона в ядре. Этот процесс можно представить в виде



в зависимости от того, находится ли ядро-продукт в основном или в возбужденном состоянии. Полная постоянная λ равна сумме постоянных распада, так что

$$\lambda = \lambda_f + \lambda_\alpha + \lambda_n + \lambda_{n'} + \lambda_\gamma. \quad (4.29)$$

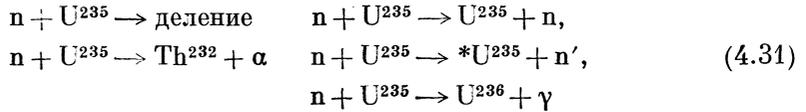
Вероятность того, что ядро распадается в результате процесса k (любой из процессов f, α, n, n', γ), равна

$$p_k = \frac{\lambda_k}{\lambda}. \quad (4.30)$$

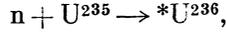
Бор и Уилер [3] вычислили эти вероятности для ядра U^{236} . На графике рис. 158 представлены полученные ими результаты в виде зависимости $1/\lambda_k$ от энергии возбуждения, которая указывает, каким образом меняются (возрастают или уменьшаются) вероятности различных процессов в зависимости от изменения энергии возбуждения. Можно ожидать, что ядра, близкие к U^{236} , ведут себя подобным образом. При энергии возбуждения, намного большей, чем рассмотренная, становятся энергетически возможными другие типы реакций, такие, как реакции с образованием звезд, когда ядро расщепляется на множество осколков.

Реакции столкновения. Сечение ядерной реакции. Основные особенности реакции столкновения можно понять при помощи модели состав-

ного ядра. Понятие о составном ядре впервые было введено Бором. Согласно этой модели реакции



рассматриваются как последовательность двух независимых реакций. Первая реакция — образование составного ядра



где энергия возбуждения равна сумме кинетической энергии бомбардирующего нейтрона и энергии связи нейтрона в ядре. Затем составное ядро через короткий промежуток времени распадается посредством одного из вышеупомянутых процессов f , α , n , n' , γ с соответствующей вероятностью, каждая из которых качественно представлена на рис. 158. Скорость любой реакции (4.31) согласно модели составного ядра определяется скоростью образования промежуточного ядра, умноженной на вероятность (4.30) процесса распада составного ядра.

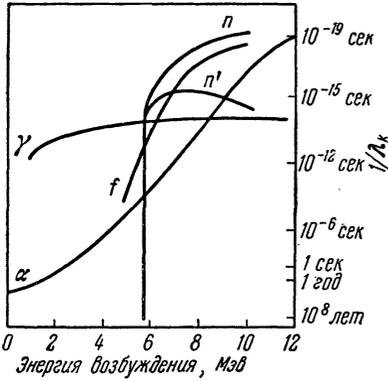


Рис. 158. Скорости распада возбужденного ядра U^{236} (по работе [3]).

Для бинарных столкновений, когда в реакции принимают участие два различных типа ядер, скорость реакции пропорциональна концентрации соответствующих ядер, их относительной скорости и некоторой величине, имеющей размерность площади и называемой сечением реакции. Эта величина обычно обозначается σ . Если ядра, испытывающие столк-

новения, имеют концентрации C_1 и C_2 , измеряемые числом ядер в 1 см^3 , и если $F(v)dv$ есть вероятность того, что их относительная скорость находится в интервале $v, v+dv$, то число реакций, происходящих в 1 см^3 за 1 сек , равно

$$\mathcal{R} = C_1 C_2 \int_0^{\infty} v \sigma(v) F(v) dv, \quad (4.32)$$

где $\sigma(v)$ есть сечение рассматриваемой реакции. В общем случае $\sigma(v)$ есть функция относительных скоростей. Если для одних и тех же ядер может происходить одновременно несколько типов реакций, то сечение каждой из них представляется в виде

$$\sigma_k = p_k \sigma_c, \quad (4.33)$$

где σ_c есть сечение образования составного ядра, а p_k — вероятность k -й реакции. Сечение σ_c равно сумме сечений каждой отдельной реакции и называется полным сечением. Выделяющаяся в 1 см^3 мощность равна

$$\frac{P}{V} = E \mathcal{R}, \quad (4.34)$$

где E есть энергия, освобождающаяся в одной реакции. Когда уравнение (4.32) применяют к смеси реагирующих веществ, находящихся в термическом равновесии при одной и той же температуре T (термоядерные реакции),

то $F(v)$ представляет распределение относительных скоростей, соответствующее максвелловскому распределению скоростей реагирующих ядер. Простая интерпретация сечения как площади, которую занимают ядра вещества мишени, может быть получена применением уравнения (4.32) к тому случаю, когда относительная скорость имеет определенное значение. Такое положение существует в экспериментах, когда пучок ядер вещества 1 бомбардирует мишень, содержащую ядра вещества 2, причем бомбардирующие частицы имеют скорость v . Скорость реакции определяется равенством

$$\mathcal{R} = C_1 C_2 v \sigma(v) = C_1 v \Sigma. \quad (4.35)$$

Ее можно рассматривать как произведение плотности потока $C_1 v$ на

$$\Sigma = C_2 \sigma(v). \quad (4.36)$$

Таким образом, величину Σ можно представить как площадь, которую занимают ядра вещества мишени, находящиеся в 1 см^3 , а сечение σ , следовательно, можно считать как эффективную площадь, приходящуюся на одно ядро вещества мишени. Величина, обратная Σ , есть

$$l = \frac{1}{\Sigma} = \frac{1}{C_2 \sigma(v)} \quad (4.37)$$

и имеет размерность длины. Эта величина равна среднему расстоянию, которое должно пройти ядро вещества 1 (обладающее скоростью v) в вещество 2, прежде чем произойдет реакция. Сечение реакции иногда по порядку величины сравнимо с действительной величиной поперечного сечения атомного ядра радиуса R , которая согласно уравнению (3.4) составляет:

$$\pi R^2 \sim 10^{-24} \text{ см}^2 = 1 \text{ барн}. \quad (4.38)$$

Так как атомная концентрация в твердых и жидких веществах по порядку величины равна 10^{23} 1/см^3 , то средняя длина свободного пробега, соответствующая сечению $\sigma \cong 1 \text{ барн}$, есть $l \cong 10 \text{ см}$. Как уже отмечалось, вероятность тройных и большего числа столкновений настолько мала, что их можно не учитывать. Для доказательства этого достаточно привести следующее простое рассуждение. Для тройных соударений необходимо, чтобы ядра 1 и 2 столкнулись в некотором эффективном объеме $\tau_{\text{эфф}}$ ядра 3. Скорость такой реакции по порядку величины равна скорости бинарной реакции, умноженной на эффективный объем, который занимают ядра третьего реагирующего вещества, находящиеся в 1 см^3 , или $C_3 \tau_{\text{эфф}}$. Так как самое большое значение (в обычных условиях) для C_3 составляет $\sim 10^{23} \text{ 1/см}^3$, а $\tau_{\text{эфф}}$ ненамного больше, чем фактический объем ядра, т. е. $\sim 10^{-36} \text{ см}^3$, то $C_3 \tau_{\text{эфф}} = 10^{-13}$.

Если уравнение (4.32) применить к случаю двух жидких реагирующих веществ при обычных концентрациях, $C_1 \cong C_2 \cong 10^{23}$, с сечением реакции $\sim 1 \text{ барн}$ и средней относительной скоростью ядер $v \cong 10^5 \text{ см/сек}$, что соответствует тепловому движению при комнатной температуре, то получим, что число реакций в 1 см^3 за 1 сек равно $\mathcal{R} = 10^{27} \text{ 1/см}^3 \text{ сек}$. Предполагая, что в каждой такой реакции освобождается энергия $E \cong 1 \text{ Мэв}$, мы получаем для мощности, выделяемой в единице объема, значение $P/V \cong 10^{14} \text{ вт/см}^3$. Это астрономическое число означает, что экзотермические реакции с ядрами, встречающимися в природе, либо не происходят, либо сечения реакций при скоростях ядер, соответствующих комнатной температуре, значительно меньше величин, которых можно было бы ожидать, исходя из действительных размеров ядер. Так как имеется множество известных экзотермических реакций, то остается предполагать, что сечения реакций малы. Причина этого становится ясной, если обратиться к рис. 157. Необходимость проникновения через потенциальный барьер уменьшает сечение реакции по сравнению с его значением, соответствующим реальным размерам ядер, пропорционально веро-

ятности проникновения, которая определяется уравнением (4.25). Как показывает рассмотрение, относящееся к уравнению (4.26), эта вероятность имеет очень большое значение. Энергия активации, являющаяся мерой вероятности проникновения, равна

$$E_a = V_{\max} - E_k, \quad (4.39)$$

где E_k есть кинетическая энергия сталкивающихся ядер¹⁾, а

$$V_{\max} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_1 + R_2}, \quad (4.40)$$

где Z_1, Z_2, R_1, R_2 суть атомные номера и радиусы ядер. Зависимость высоты потенциального барьера V_{\max} от атомного номера Z_2 для протона и α -частицы представлена на рис. 159. При построении кривых были использованы значения радиусов ядер, вычисленные из уравнения (3.4).

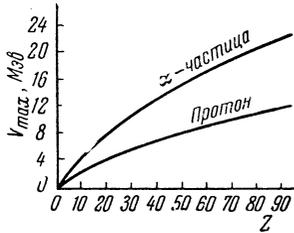


Рис. 159. Высота потенциального барьера для протона и α -частицы в зависимости от Z .

Типы реакций. Из предыдущего изложения становится ясным, что основная роль при получении энергии принадлежит реакциям, в которые входят легкие элементы (малое значение V_{\max}), и реакциям, в которые в качестве одного из реагентов входит нейтрон. Так как нейтрон электрически нейтрален, то не существует потенциального барьера, который мешал бы проникновению нейтрона в ядро как легкое, так и тяжелое.

В таблице 49 даны некоторые известные экзотермические реакции на легких элементах, а также приводятся значения выделяющейся в реакции энергии E , высоты потенциального барьера V_{\max} и температуры T_{\max} , при которой средняя тепловая

Таблица 49

Экзотермические реакции на легких элементах

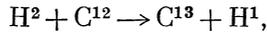
Реакция	E , Мэв	V_{\max} , Мэв	T_{\max} , 10^{10} °К
$H^1 + H^1 \rightarrow H^2 + e^+ + \nu$	0,41	0,48	0,6
$H^1 + H^2 \rightarrow H^3 + \gamma$	6,2	0,42	0,5
$H^1 + B^{10} \rightarrow C^{11} + \gamma$	8,6	1,5	2
$H^1 + C^{12} \rightarrow N^{13} + \gamma$	2,0	1,8	2
$H^1 + Li^6 \rightarrow He^3 + He^4$	3,9	1,0	1
$H^1 + Li^7 \rightarrow 2He^4$	17,3	1,0	1
$H^1 + N^{15} \rightarrow C^{12} + He^4$	4,9	1,9	2
$H^2 + H^2 \rightarrow He^3 + n$	3,3	0,38	0,4
$H^2 + H^2 \rightarrow H^3 + H^1$	4,0	0,38	0,4
$H^2 + H^3 \rightarrow He^4 + n$	17,6	0,36	0,4
$H^2 + Li^6 \rightarrow 2He^4$	22,1	0,93	1
$H^2 + C^{12} \rightarrow C^{13} + H^1$	2,7	1,6	2
$H^3 + H^3 \rightarrow He^4 + 2n$	11,4	0,33	0,4
$He^4 + Li^7 \rightarrow B^{11} + \gamma$	8,5	1,6	2
$He^4 + Be^9 \rightarrow C^{13} + \gamma$	10,5	2,1	2
$He^4 + B^{10} \rightarrow C^{13} + H^1$	4,0	2,6	3

энергия равна V_{\max} . Эта температура определяется из условия

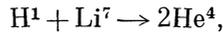
$$kT_{\max} \cong V_{\max}, \quad (4.41)$$

¹⁾ Различие между процессом расщепления и процессом слияния ядер, рассматриваемым здесь, заключается лишь в направлении прохождения потенциального барьера. В уравнении (4.23) предполагается, что выделяемая энергия точно равна кинетической энергии осколков.

где k есть постоянная Больцмана. Реакции типа $X+Y \rightarrow Z$ + частицы, отличные от нуклонов, в которых вступающие в реакцию ядра образуют более тяжелое ядро, называются реакциями слияния; для легких ядер можно ожидать, что такие реакции имеют экзотермический характер (конечный эффект реакции состоит в перемещении по кривой рис. 154 вправо, ближе к максимальной энергии связи). Другие из перечисленных реакций могут быть названы реакциями слияния «по существу», например реакция



эквивалентная поглощению нейтрона, или циклические реакции, например реакция



имеющая особое преимущество благодаря способности создавать циклический процесс, состоящий из четырех этапов.

В таблице 50 приведены наиболее важные реакции на нейтронах.

Таблица 50

Реакции, вызываемые нейтронами

Тип реакции	Пример	Мэв	Примечания
n, γ	$n + {}_Z X^A \rightarrow {}_Z X^{A+1} + \gamma$	~6—8	X—любое ядро
n, n	$n + {}_Z X^A \rightarrow {}_Z X^A + n$	0	X—любое ядро
n, n'	$n + {}_Z X^A \rightarrow {}_Z^* X^A + n'$	-U	U—энергии возбуждения X—тяжелое ядро
n, 2n	$n + Be^9 \rightarrow Be^8 + 2n$	-1,7	Всегда эндотермична
	$n + C^{12} \rightarrow C^{11} + 2n$	-17,5	
n, p	$n + N^{14} \rightarrow C^{14} + H^1$	0,56	Может быть экзотермической или эндотермической
n, α	$n + Li^6 \rightarrow H^3 + He^4$	4,7	Может быть экзотермической или эндотермической
n, f	$n + U^{233} \rightarrow$ деление	200	Реакция происходит на медленных нейтронах
	$n + U^{235} \rightarrow$ деление		
	$n + Pu^{239} \rightarrow$ деление		
	$n + U^{238} \rightarrow$ деление	200	Необходимая кинетическая энергия нейтрона ~1 Мэв

Согласно идее составного ядра первый этап любой реакции, вызываемой нейтронами, можно записать в виде



Энергия возбуждения U_c составного ядра равна

$$U_c = B + E_k, \quad (4.43)$$

где E_k есть кинетическая энергия бомбардирующего нейтрона, а B — энергия связи нейтрона в составном ядре. Энергия связи нейтрона B не совпадает с энергией связи на одну частицу (рис. 154), так как величина E_b/A усреднена по всем нейтронам и протонам ¹⁾. Только для плоского участка кривой,

¹⁾ Линия устойчивости представляет равновесное соотношение между Z протонами и $A-Z$ нейтронами; кулоновское отталкивание протонов уравновешивается кажущимся отталкиванием, вызванным непарными нейтронами. Поэтому для ядер, встречающихся в природе, можно было бы ожидать, что средняя энергия связи на один протон будет такая же, как и энергия связи на один нейтрон, при этом каждая из них равна усредненному по всем элементам значению E_b/A .

изображенной на рис. 154, при $A \sim 60$, $B = E_b/A$. В случае легких элементов, когда к ядру добавляется частица, средняя энергия связи возрастает и можно было бы ожидать, что B будет несколько больше, чем E_b/A , за исключением слишком легких элементов, для которых большое значение имеет структура оболочки. В случае тяжелых элементов, наоборот, энергия связи B для присоединенного нейтрона меньше, чем E_b/A . Для тяжелых элементов с $A \cong 238$ значение B уменьшается до 6 Мэв . Следующая ступень реакции состоит в распаде составного ядра, который осуществляется посредством одной из перечисленных реакций с вероятностью, зависящей от конкретных особенностей ядер и величины энергии возбуждения U_c .

Для малой кинетической энергии бомбардирующей частицы, т. е. при $E_k \ll 1 \text{ Мэв}$, основными реакциями для большинства элементов являются реакции типа n , γ и p , n ; последние преобладают в случае легких элементов. При упругом рассеянии кинетическая энергия продуктов реакции равна кинетической энергии ядер, вступивших в реакцию, и состояние ядра X не изменяется. Единственным результатом такой реакции является передача кинетической энергии бомбардирующего нейтрона ядру мишени, в результате чего нейтроны приходят в тепловое равновесие с ядрами вещества мишени. В реакции захвата нейтрона возбужденное ядро переходит в свое основное состояние, испуская γ -квант. Этот распад может происходить как в одну ступень, прямым переходом на основной уровень, так и в несколько этапов с испусканием каскада γ -квантов. Полная энергия излучения в этом случае равна U_c . Для малых значений E_k энергия U_c равна B . Процесс n , γ может стать источником новых топливных материалов. Так как в этой реакции образуются ядра с избыточным числом нейтронов, то они в большинстве случаев радиоактивны и распадаются, испуская β^- . Другая возможность заключается в том, что во время каскадного процесса образующиеся ядра могут оказаться в состоянии, в котором время жизни велико.

В случае легких элементов при малой кинетической энергии бомбардирующей частицы возможны также реакции типа n , p и n , α . То, что эти реакции имеют место только для легких элементов, обязано потенциальному барьеру, препятствующему эмиссии заряженных частиц от составного ядра. Реакции типа n , p и n , α могут происходить только тогда, когда выделяемая энергия E ненамного меньше V_{max} . В результате реакции n , p обычно образуются β^- -активные ядра.

Реакция деления может происходить при энергии возбуждения, близкой к энергии активации или превышающей ее. Это возможно лишь в случае тяжелых элементов, для которых значение энергии активации деления уменьшается до $\sim 6 \text{ Мэв}$. Вследствие этого деление на медленных нейтронах (низкое значение E_k) возможно только в том случае, если $B \geq 6 \text{ Мэв}$, что справедливо для ядер U^{233} , U^{235} , ${}_{94}\text{Pu}^{239}$, но не имеет места для U^{238} . Для деления U^{238} кинетическая энергия бомбардирующего нейтрона ¹⁾ должна быть равна величине $6 \text{ Мэв} - B$ или превышать ее. Такой процесс называется делением на быстрых нейтронах. Характерной особенностью процесса деления, имеющей очень важное значение, является испускание возбужденными осколками в среднем 2,5 нейтрона. Это более чем достаточно для того, чтобы была возможна цепная реакция. Осколки деления имеют избыток нейтронов и образуются в сильно возбужденном состоянии, что приводит к испусканию двух нейтронов — по одному из каждого осколка деления. В 50% случаев ядро, получающееся после испускания нейтрона, все еще достаточно возбуждено и дополнительно испускает один нейтрон. В 0,75% случаев нейтрон испускает-

¹⁾ Такое различие в величинах B обусловлено так называемыми четно-нечетными эффектами. Так как ядра — продукты в уравнении (4.42) имеют четные значения A и четные значения Z , то в случае ядер U^{233} , U^{235} , Pu^{239} энергия связи (3.5) больше, чем для ядра U^{238} .

ся после β^- -распада одного из продуктов деления при переходе его в стабильное ядро. Такие нейтроны называются запаздывающими.

Если энергия бомбардирующего нейтрона возрастает до 1 Мэв , то совместно с процессом деления становятся возможными реакции типа p , n' и n , $2n$. В случае неупругого рассеяния (n , n') кинетическая энергия испускаемого нейтрона всегда меньше кинетической энергии бомбардирующего, а ядро — продукт образуется в возбужденном состоянии. Этот процесс успешно конкурирует с реакциями (n , $2n$) только в случае тяжелых ядер и всегда эндотермичен на величину энергии, равной энергии возбуждения ядра в конечном состоянии. Неупругое рассеяние является основным методом замедления быстрых нейтронов с кинетической энергией в несколько Мэв до значений энергии ниже 1 Мэв . Если кинетическая энергия бомбардирующего нейтрона достаточно велика, так что в результате реакции образуется сильно возбужденное ядро, способное дополнительно испустить нейтрон, то имеет место процесс n , $2n$.

Эта реакция еще более эндотермична, чем реакция неупругого рассеяния (n , n'). Реакция n , $2n$ происходит также и на некоторых легких ядрах, однако в этом случае она протекает без образования составного ядра. Реакция по-прежнему должна быть эндотермичной. Процесс n , $2n$, поскольку он не является основным и носит эндотермический характер, не ведет к образованию цепной реакции. Возникающие в результате этого процесса нейтроны не обладают энергией, необходимой для поддержания цепной реакции подобного типа.

Энергетическая зависимость сечений реакций. Как уже указывалось, сечение любой реакции σ есть функция относительных скоростей взаимодействующих ядер, или, другими словами, функция кинетической энергии бомбардирующей частицы. Точный вид функции зависит от типа реакции, конкретных взаимодействующих ядер, расположения возбужденных уровней составного ядра и т. д. Общий характер кривых, приведенных на рис. 160, следует из экспериментальных результатов и является приемлемым с теоретической точки зрения. Такие специфические эффекты, как резонанс, не рассматриваются, хотя они могут иметь весьма большое значение в некоторых отдельных реакциях.

1. Для достаточно большой кинетической энергии бомбардирующей частицы E_k (от одного до нескольких Мэв , в зависимости от процесса) полное сечение приближается по порядку величины к значению $\sigma_c \cong \pi R^2 \cong 1 \text{ барн}$.

2. Для меньших значений E_k сечение может превышать эту величину в случае экзотермической реакции, вызванной нейтронами. Причиной такого увеличения сечения является то, что нейтрон может попасть в бомбардируемое ядро, даже если он не направлен точно в ядро. Это объясняется наличием ядерных сил притяжения между нейтроном и ядром. Эффект сильно возрастает, когда кинетическая энергия бомбардирующего нейтрона стремится к нулю. Из этого правила исключаются реакции упругого рассеяния (n , $2n$), так как те же самые силы, которые притягивают нейтрон, удерживают его в ядре.

3. Для реакций с заряженными частицами, указанных в таблице 49, короткодействующие ядерные силы притяжения перекрываются электроста-

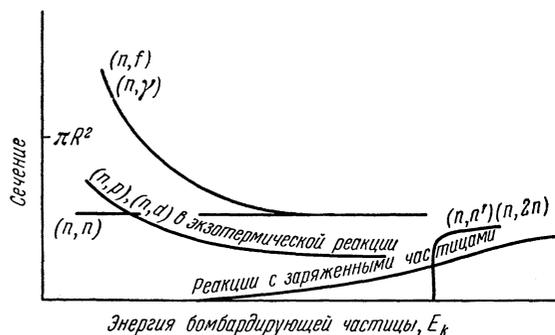


Рис. 160. Зависимость сечений различных процессов от энергии.

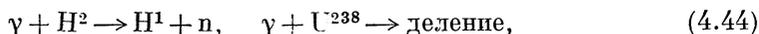
тическими силами отталкивания, которые образуют потенциальный барьер. Сечение таких реакций уменьшается в p_p раз, где p_p есть вероятность проникновения через потенциальный барьер для бомбардирующей частицы. Согласно уравнению (4.25) эта вероятность стремится к единице, когда кинетическая энергия бомбардирующей частицы приближается к V_{\max} . Только для таких энергий величина сечения реакций с заряженными частицами становится равной πR^2 .

4. Как в реакциях с нейтронами, так и в реакциях с заряженными частицами существует потенциальный барьер для выхода электрически заряженных частиц — продуктов реакции из составного ядра. Это уменьшает сечение в p_p' раз — пропорционально вероятности проникновения через потенциальный барьер. Для элементов, делящихся на медленных нейтронах, этот эффект не имеет большого значения, поскольку энергия связи нейтрона достаточно велика и превосходит величину потенциального барьера. Однако вероятность p_p' становится ничтожно малой в случае деления ядра U^{238} медленными нейтронами, что предупреждает такое деление. Существование потенциального барьера уменьшает также сечение n , p - и n , α -реакций, допуская их только для некоторых легких ядер. В реакциях с легкими элементами, указанных в таблице 49, выделяющаяся энергия превосходит величину V_{\max} , а значение p_p' имеет порядок единицы. Сечение этих реакций также определяется вероятностью p_p .

5. Для эндотермических реакций сечение равно нулю до тех пор, пока кинетическая энергия бомбардирующей частицы не превысит значение — E . Только при этом условии реакция становится энергетически возможной. Когда энергия превышает величину — E , сечение реакции возрастает, а затем изменяется так же, как и сечение экзотермической реакции, подчиняясь вышеуказанным закономерностям.

Наиболее важным выводом является то, что значение сечений для нейтронных реакций составляет несколько барн и выше, особенно в области малых кинетических энергий бомбардирующего нейтрона, в то время как сечение реакций для легких ядер имеет величину нескольких барн лишь в области высоких энергий, а затем уменьшается до весьма малых значений для энергий, соответствующих обычным температурам. Как следует из вычислений, приведенных на стр. 529, скорость реакции в этих условиях при сечении в 1 барн и атомных концентрациях $C \cong 10^{23}$ 1/см³, которые имеют место в твердых веществах, имеет очень большую величину $R \cong 10^{27}$ 1/см³ сек. Для того чтобы скорость нейтронной реакции была равна 10^{13} 1/см³ сек, что обеспечило бы выделение удельной мощности $\frac{P}{V} \cong 1$ вт/см³, при энергии 1 Мэв, освобождающейся в каждой элементарной реакции, необходим поток нейтронов $C_n v \cong 10^{14}$ 1/см²·сек. Для осуществления реакций на легких элементах требуется достаточно высокая энергия бомбардирующих частиц, которая обеспечила бы значение эффективного сечения $\sim 10^{-14}$ барн¹). Совокупность всех этих условий имеет место в цепных реакциях, термоядерных реакциях, а также в ускорителях. Эти вопросы будут рассмотрены в следующем параграфе.

Другие типы реакций. К реакциям, которые еще не рассматривались, относятся: 1) реакции, вызываемые γ -лучами, например такие, как



носящие соответственно названия реакций фоторасщепления и фотоделения; 2) реакции при очень высоких энергиях, такие, как образование мезонов

¹) При этих энергиях скорость частицы увеличивается в 10 раз и поэтому сечение может быть меньше 10^{-14} барн.

и звезд (уравнение (4.27)), которые имеют место в космических лучах, а также могут быть получены при помощи ускорителей, дающих частицы большой энергии; 3) реакции неядерных взаимодействий, например взаимодействий между ядрами и орбитальными электронами среды, через которую движутся ядра.

Реакции, вызываемые γ -лучами, не имеют значения как источники энергии. Они имеют сравнительно малые сечения ($\sigma \cong 10^{-3}$ барн) и обычно требуют фотонов с энергией ~ 2 Мэв для эндотермического фоторасщепления дейтрона (энергия связи H^2) и ~ 6 Мэв для фотоделения (необходимая энергия активации). Для того чтобы получать в значительных количествах энергию от таких фотореакций, необходимо было бы потребовать недостижимых плотностей излучения.

Реакции, которые происходят при очень высоких энергиях, несмотря на их фундаментальное значение и несомненный интерес, также, по-видимому, не могут служить источниками энергии. Существующие ограниченные данные об этих реакциях недостаточны для возможности осуществления цепной реакции при высоких энергиях. Но даже если бы цепная реакция подобного типа и была возможна, то неупругие процессы непременно вызвали бы замедление частиц и нарушили бы цепную реакцию, как только она возникнет.

Неядерные взаимодействия имеют первостепенное значение, поскольку они непосредственно конкурируют с реакциями, в которых происходит выделение энергии, а также потому, что они определяют форму, в которой выделяется эта энергия. Нейтрон, проходя через вещество, не испытывает воздействия со стороны атомных электронов¹⁾ и движется по прямой линии с постоянной скоростью, пока не столкнется с ядром. С другой стороны, протон, α -частица или любая другая заряженная частица испытывают очень сильное воздействие со стороны атомных электронов среды. Эти заряженные частицы быстро теряют энергию, ионизируя атомы вещества вдоль своего пути. Расстояние X , которое проходят эти частицы, прежде чем прийти в тепловое равновесие со средой, называемое пробегом частицы в веществе, дается следующей приближенной формулой:

$$X(E_i) = \frac{3,2 \cdot 10^{-3}}{\rho} \frac{E_i^{3/2}}{Z^2 A^{1/2}} \text{ см}, \quad (4.45)$$

где E_i есть кинетическая энергия движущейся частицы в Мэв, Z — заряд движущейся частицы, A — ее массовое число и ρ — плотность вещества среды (g/cm^3). Так, например, протон с энергией в 1 Мэв имеет пробег 10^{-3} см в веществе с плотностью $3,2$ г/см³. В этом же веществе α -частица с той же энергией имеет пробег 10^{-4} см. Время замедления в таких процессах составляет всего лишь 10^{-12} сек.

Так как для ядерной реакции с заряженными частицами требуется достаточно высокая кинетическая энергия бомбардирующих частиц, чтобы преодолеть потенциальный барьер, то отсюда следует, что процесс потери энергии на ионизацию во много раз уменьшает вероятность таких реакций. Пусть $l(E_i)$ есть средняя длина пробега в случае реакции с энергией частиц E_i , а s — вероятность того, что реакция произойдет прежде, чем бомбардирующая частица потеряет свою кинетическую энергию и придет в тепловое равновесие со средой. Тогда для осуществления реакции необходимо выполнение условия

$$s < \frac{X(E_i)}{l(E_i)}. \quad (4.46)$$

¹⁾ Имеется лишь слабое взаимодействие вследствие того, что и нейтрон, и электрон обладают магнитным моментом.

Сечение реакции уменьшается, когда бомбардирующая частица испытывает замедление. Применяя уравнение (4.46) для α -частиц с энергией 5 Мэв и считая $l \cong 10 \text{ см}$, что соответствует сечению $\sim 1 \text{ барн}$, получаем $s < 10^{-3}/10 = 10^{-4}$. Таким образом, менее чем одна из 10^4 α -частиц вызывает ядерную реакцию за время замедления. Остальные частицы приходят в тепловое равновесие со средой и могут привести к ядерной реакции лишь при достаточно высокой температуре. Следующий вывод состоит в том, что выделяющаяся в реакции энергия (в форме кинетической энергии ядер) быстро превращается в тепло в месте ее выделения. Если ядерная реакция происходит в газообразной среде, то превращение энергии в тепло вследствие малой плотности среды происходит на значительно большем пути. Превращение энергии в тепло представляет собой сложный процесс, включающий последующую ионизацию электронами отдачи, рекомбинацию, повторную ионизацию и т. д.

Энергия в форме электронов также переходит в тепло за довольно короткий промежуток времени, но на большей длине пробега. Очень грубая формула для оценки пробега электрона в веществе имеет вид

$$X(E_i) = \frac{E_i}{2q} \text{ см}, \quad (4.47)$$

где E_i есть кинетическая энергия электронов в Мэв , а q — плотность вещества в г/см^3 . Так, электрон с энергией в 1 Мэв имеет пробег в алюминии, равный $0,2 \text{ см}$, поэтому защита от электронов не представляет сложной задачи.

Серьезные затруднения возникают при защите от быстрых нейтронов и γ -лучей высокой энергии, поскольку они обладают большой проникающей способностью. Единственное решение проблемы защиты от излучения в этом случае состоит в применении достаточно больших количеств материала защиты, хотя выбор некоторых специальных веществ может существенно облегчить эту задачу. Так, например, при защите от быстрых нейтронов выгодно применять материалы, обладающие большим сечением неупругого рассеяния. Такие вещества быстро замедляют нейтроны до скоростей, при которых дальнейшая защита от нейтронного излучения представляет уже более легкую задачу.

§ 5. Обобщения и выводы. Ограниченная распространенность естественных существующих в природе ядер с $Z \leq 92$, а также расположение этих ядер только в определенной области вдоль линии устойчивости (рис. 152) непосредственно вытекают из энергетических соображений. Экспериментальные и теоретические результаты указывают на то, что устойчивость ядер, измеряемая энергией связи на один нуклон (рис. 154), возрастает и достигает максимального значения, когда массовое число возрастает до $A \cong 60$, а затем уменьшается для более тяжелых ядер. Из этого следует (рис. 156), что все ядра с $Z > 40$ в принципе неустойчивы к делению на меньшие и более легкие ядра, а самые легкие ядра в свою очередь неустойчивы к процессу слияния и формирования более тяжелых ядер. Объяснение общей для этих ядер кажущейся устойчивости заключается в том, что скорость реакций деления и слияния вследствие большой энергии активации для преодоления электростатического потенциального барьера столь мала, что они практически не могут быть обнаружены экспериментально (рис. 157 и уравнение (4.25)). Для самых тяжелых ядер, встречающихся в природе, которые замыкают ряд устойчивых ядер, скорость реакции спонтанного деления и α -распада достаточно велика и эти процессы могут быть легко наблюдаемы экспериментально. Период полураспада для тяжелых ядер с $Z < 92$ сравним с возрастом вселенной и составляет величину $\sim 10^9$ лет (таблица 48). Для ядер $Z > 92$ периоды полураспада малы по сравнению с возрастом вселенной, что объясняет отсутствие таких ядер

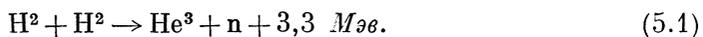
в природе. Все ядра, за исключением тех, которые расположены вблизи значения массового числа $A \cong 60$, могут считаться находящимися в состоянии метастабильного равновесия и заключают в себе огромные запасы энергии. Энергия, выделяемая в реакциях деления и слияния, в 10^6 — 10^8 раз больше энергии химических реакций и очень быстро превращается в тепло.

Ниже рассматриваются возможности, позволяющие избежать или преодолеть потенциальные барьеры и открыть, таким образом, доступ к этому резервуару энергии. Рассматриваются также возможности получения естественных ядер в возбужденном состоянии и искусственных ядер, так как последние, если они обладают большим периодом полураспада, могут быть использованы в качестве топлив. Ядра, находящиеся в возбужденном состоянии, выделяют энергию в форме γ -лучей. Искусственно полученные ядра обычно не располагаются на линии устойчивости и посредством β -распада переходят в естественные ядра той же массы.

Энергия легких элементов. Термоядерные реакции. Из реакций слияния наибольшие шансы осуществления имеют те, которые происходят между легкими элементами, вследствие того, что легкие элементы имеют наименьший потенциальный барьер. Одна из основных задач при получении энергии в этих реакциях состоит в необходимости достижения определенного значения сечения реакции. Создать же нужную плотность взаимодействующих ядер нетрудно, поскольку реакции происходят с ядрами, естественно существующими в природе (4.32). Из оценок, приведенных на стр. 534, следует, что для получения достаточной величины удельной мощности $\sim 1 \text{ вт/см}^3$ значение эффективного сечения должно быть равно всего лишь 10^{-14} барн.

Такое низкое значение для сечения относится к энергиям взаимодействующих ядер $\sim 0,1 \text{ Мэв}$, что может быть легко достигнуто при помощи ускорителей. Так, при ускорении ядер до энергий порядка V_{max} (таблица 49 и рис. 160) сечение становится равным нескольким барн. Однако имеются два основных препятствия для применения ускорителей в целях получения энергий из реакций слияния. Первое и самое основное состоит в условии (4.46). Хотя ускорители, которые могут быть построены, имеют такие пучки заряженных частиц, что коэффициент полезного действия ускорителя достигает 30% и выше, только одна из нескольких тысяч ускоренных частиц произведет реакцию, которая даст выигрыш в энергии. Остальные бомбардирующие частицы потеряют свою энергию на нагрев мишени и придут в тепловое равновесие с веществом мишени. Второе препятствие связано с ограничением плотности частиц в пучке. Токи пучков заряженных частиц, получаемые в современных ускорителях, не превышают нескольких миллиампер, что соответствует мощности в несколько киловатт; того же порядка будет и энергия, выделяющаяся в реакции слияния, даже если предположить, что все ускоренные частицы будут вызывать такие реакции.

Таким образом, остается единственная возможность осуществления реакции слияния при обычных плотностях реагирующих ядер, а именно, путем значительного увеличения температуры, так чтобы эффективное сечение взаимодействия составляло не менее 10^{-14} барн. Так как столь высокие температуры в обычных условиях не имеют места, то возникают проблемы, заключающиеся в том, чтобы сначала вызвать реакцию слияния, а затем иметь возможность поддерживать на определенном уровне ее температуру. Для примера рассмотрим одну из самых быстрых реакций на легких элементах



В этом случае высота потенциального барьера имеет одно из самых низких значений, а следовательно, и температура, требующаяся для осуществления этой реакции, ниже, чем для других реакций. В таблице 51 представлены

результаты расчета реакции (5.1) ¹⁾. В первом столбце этой таблицы приведен ряд значений температуры дейтерия. Во втором столбце даны значения эффективных сечений, определенных согласно уравнению (4.32) в виде

$$\mathcal{R} = C_1 \cdot C_2 \bar{v} \sigma_{\text{эфф}}, \quad (5.2)$$

где

$$\bar{v} \cong \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

есть средняя тепловая скорость ядер дейтерия при температуре T , °К. Если положить $C_1 = C_2 = 10^{23}$ 1/см³, что соответствует плотности дейтерия $\rho = 1$ г/см³, то из уравнений (5.2) и (5.3) получаем:

Таблица 51

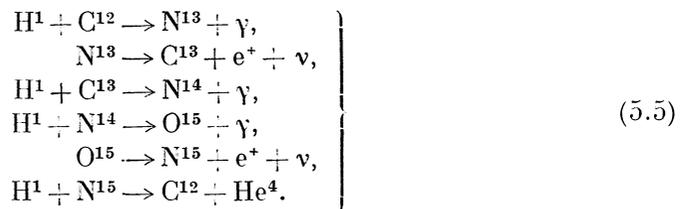
Термоядерная реакция на дейтерии

$$\mathcal{R} = 10^{49} T^{1/2} \sigma_{\text{эфф}}. \quad (5.4)$$

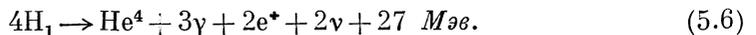
T , °К	$\sigma_{\text{эфф}}$, барн	\mathcal{R} , число реакций в 1 см ³ в 1 сек	P/V , вт/см ³
10 ⁵	2 · 10 ⁻³⁶	6 · 10 ⁻⁸	3 · 10 ⁻²⁰
5 · 10 ⁵	10 ⁻²³	6 · 10 ⁵	3 · 10 ⁻⁷
10 ⁶	2 · 10 ⁻¹⁴	2 · 10 ¹⁵	10 ³
3 · 10 ⁶	10 ⁻⁹	2 · 10 ²⁰	10 ⁸
10 ⁷	6 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ²⁵	10 ¹³

В третьем столбце таблицы дано число \mathcal{R} реакций, происходящих в 1 см³ за 1 сек, а в четвертом приведены значения выделяемой удельной мощности, $P/V = E\mathcal{R}$, где $E = 3,3$ Мэв — энергия, выделяемая в каждой элементарной реакции слияния ядер дейтерия.

Как мы видим, для получения полезной мощности необходима температура, близкая к 10⁶ °К. Решение проблемы контроля и поддержания столь высоких температур потребует от человечества больших усилий. В то же время внутри звезд с их огромными массами и силами тяготения существуют еще более высокие температуры, в действительности поддерживающиеся термоядерными реакциями. При условиях $T \cong 10^7$ °К и $\rho \cong 10^2$ г/см³, которые имеют место в центре таких звезд, как Солнце, реакция (5.1) происходила бы так быстро, что дейтерий был бы израсходован в течение нескольких минут. Поэтому реакции на дейтерии не могут быть источником солнечной энергии, хотя, возможно, они имели место в ранний период истории Солнца. Реакция, которая, по всей вероятности, происходит на звездах, более горячих, чем Солнце, была открыта Вейцзером и Бете и названа CN-циклом. Эта реакция протекает следующим образом:



Окончательный результат этой цепи реакций состоит в превращении водорода в гелий и может быть записан в виде



При этом около 2 Мэв, или 8% от полной выделяемой энергии, уносится нейтрино. Для Солнца и подобных ему или более холодных звезд источником

¹⁾ Эти вычисления были проведены Р. А. Альфером и опубликованы в работе [1] на стр. 267.

энергии может быть некаталитическая реакция слияния четырех нуклонов с образованием ядра гелия. Начальным процессом такого непосредственного слияния служит реакция



указанная в таблице 49.

Энергия, выделяемая в реакциях, вызываемых нейтронами. Цепная реакция деления. Неудачные попытки осуществления реакций с заряженными частицами даже в наиболее благоприятных случаях легких ядер оставляют возможность использовать для энергетических целей только реакции, вызванные нейтронами (таблица 50). Для нейтрона не существует потенциального барьера и сечения нейтронных реакций могут достигать нескольких барн или еще более высоких значений. Следовательно, задача заключается в получении высокой плотности нейтронов, которые могут вызвать желаемую реакцию. Число реакций, происходящих в 1 см^3 за 1 сек , равно

$$\mathcal{R} = C_n \bar{C} \bar{\sigma}, \quad (5.8)$$

где C_n есть число нейтронов в 1 см^3 , \bar{C} — число реагирующих ядер в 1 см^3 , \bar{v} — средняя скорость нейтронов и $\bar{\sigma}$ — сечение реакции, усредненное по спектру скоростей нейтронов. Подставляя значения $C \cong 10^{23}$, $\sigma \cong 10^{-24} \text{ см}^2$ и полагая, что выделяемая в каждой индивидуальной реакции энергия равна $\sim 1 \text{ Мэв}$, получаем величину удельной мощности (уравнение (4.34))

$$\frac{P}{V} = 1,6 \cdot 10^{-14} C_n \bar{v} \text{ вт/см}^3 \quad (5.9)$$

и число реакций в 1 см^3 за 1 сек

$$\mathcal{R} = 0,1 C_n \bar{v}, \quad (5.10)$$

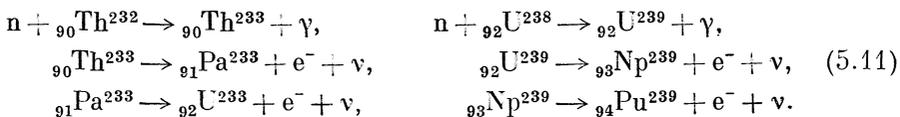
где произведение $C_n \bar{v}$ есть поток нейтронов, измеряемый числом нейтронов, проходящих через 1 см^2 за 1 сек . Для того чтобы удельная выделяемая мощность была равна $\sim 1 \text{ вт/см}^3$, требуется поток нейтронов $\sim 10^{14}$. Для обычных тепловых скоростей $\bar{v} \cong 10^5 \text{ см/сек}$ такой поток соответствует плотности нейтронов $C_n \sim 10^9 \text{ 1/см}^3$. Для поддержания этого значения плотности нейтронов необходимо, чтобы скорость их образования была равна скорости исчезновения \mathcal{R} , а именно, $\sim 10^{13} \text{ 1/см}^3 \text{ сек}$. Бета-распад нейтронов в протоны не оказывает существенного влияния на плотность нейтронов, так как период полураспада нейтрона имеет порядок $1/2$ часа и значительно превышает время жизни нейтрона в ядерных реакциях. Это время по порядку величины равно средней длине пробега нейтрона (уравнение (4.37)), $l \cong 10 \text{ см}$, деленной на его скорость, $\sim 10^5 \text{ см/сек}$, и составляет $\sim 10^{-4} \text{ сек}$. Таким образом, только незначительная часть нейтронов, равная отношению $10^{-4} \frac{\text{сек}}{1/2 \text{ часа}}$, подвергается β -распаду.

Как указывалось, для успешного использования ядерной энергии, выделяющейся в нейтронных реакциях, в каждой элементарной реакции должно образовываться более одного нейтрона. Эндотермическая реакция типа p, γ исключается из рассмотрения, так как γ -квант имеет малую вероятность образовать хотя бы один нейтрон (см. стр. 535). Реакция типа p, p не дает выигрыша энергии и служит только для замедления нейтронов. Если вещество, в котором движется нейтрон, имеет малый средний атомный вес и сравнительно слабо поглощает нейтроны, то реакция типа p, p приведет к замедлению этого нейтрона до тепловой скорости. Эндотермическая реакция неулучшего рассеяния не увеличивает числа нейтронов и не дает выигрыша энергии. Реакция типа $p, 2n$, хотя и увеличивает число нейтронов, но является эндотермической и не может образовать цепного процесса. Получающиеся в результате этой реакции нейтроны не имеют достаточной энергии для

поддержания реакции. Единственной оставшейся реакцией является реакция деления, которая в действительности и привела к успешному осуществлению цепной реакции.

Из всех ядер с $Z > 40$, для которых принципиально возможно деление, только самые тяжелые ядра имеют достаточно низкую энергию активации, чтобы могло осуществиться деление нейтронами, обладающими не очень большой энергией. Из них ядра U^{233} , U^{235} и Pu^{239} делятся слабыми (тепловыми) нейтронами, в то время как для деления U^{238} и других ядер, расположенных по соседству с ним в периодической системе элементов, необходимы нейтроны с энергией ~ 1 Мэв. Среди тяжелых элементов, встречающихся в природе, U^{235} представляет единственный изотоп, который испытывает деление на медленных нейтронах. Существование достаточно больших количеств U^{235} имеет первостепенное значение для реакций деления. Если бы период полураспада для α -распада U^{235} был лишь в три раза меньше, чем действительный период полураспада, составляющий $\sim 9 \cdot 10^8$ лет, то концентрация U^{235} по сравнению с U^{238} была бы совершенно ничтожной и их отношение было бы равно $1/10^6$ вместо существующего $1/140$. Вторым важным обстоятельством является то, что возбужденные осколки деления испускают в среднем 2,5 нейтрона на каждый акт деления, что более чем достаточно для поддержания цепной реакции. Однако даже в том случае, когда среднее число нейтронов, получающихся при делении одного ядра, равно 2,5, успешное осуществление цепной реакции не является обязательным результатом. В естественной смеси изотопов урана цепная реакция не поддерживается вследствие захвата избыточных нейтронов ядрами U^{238} . Цепная реакция деления может быть осуществлена только в U^{235} , получаемом путем разделения изотопов, или же в смеси природного урана с соответствующим замедлителем, имеющим низкий атомный вес. В первом случае уменьшается нежелательный захват нейтронов, а во втором случае преимущество достигается вследствие изменения сечения в зависимости от энергии нейтрона.

Имеются два обстоятельства, которые восполняют малую концентрацию U^{235} . Первое — это сочетание большого сечения (~ 500 барн) для деления на медленных нейтронах и большой энергии (~ 200 Мэв), выделяющейся на один акт деления¹⁾, что соответствует выделению мощности при $3 \cdot 10^{10}$ актов деления в секунду, равной 1 вт. Уравнения (5.9) и (5.10), выведенные в предположении $C \cong 10^{23}$, $\sigma \cong 1$ барн и $E \cong 1$ Мэв, продолжают оставаться правильными при действительных значениях величин σ и E для концентрации $C \cong 10^{18}$ $1/см^3 = (1/200) (1/500) \cdot 10^{23}$. Такая концентрация атомов U^{235} соответствует разбавлению естественного урана в 1000 раз. Второе, более важное компенсирующее обстоятельство заключается в том, что цепная реакция деления U^{235} позволяет освободить энергию, заключенную в распространенном изотопе урана U^{238} и в еще более распространенном изотопе тория Th^{232} . Если эти элементы поместить в реактор, который работает на уране U^{235} , то будут иметь место следующие реакции:



В этих реакциях U^{238} и Th^{232} переходят в легко расщепляющиеся элементы Pu^{239} и U^{233} . Хотя эти ядра и распадаются с испусканием α -частиц, однако

¹⁾ Из этих 200 Мэв около 160 Мэв составляют кинетическую энергию осколков (рис. 156), несколько Мэв уносится γ -квантами и нейтронами, которые испускаются возбужденными осколками непосредственно после деления, и около 20 Мэв приходится на долю β -частиц и γ -квантов, испускаемых при переходе осколков в стабильные ядра.

их период полураспада (см. таблицу 48) во много раз превышает время существования цивилизации.

Основное свойство ядерных реакторов состоит в том, что нейтронный поток и выделяемая мощность могут поддерживаться на любом заданном уровне. Предельное значение выделяемой удельной мощности не определяется внутренними процессами, протекающими в реакторе, а зависит главным образом от прочности материала, способов отвода тепла и других, связанных с этим проблем. Кроме того, одной из сложных задач является контроль работы реактора. При этом большое значение имеют запаздывающие нейтроны, которые испускаются возбужденными осколками деления. Если бы в реакции деления не возникали запаздывающие нейтроны, то проблемы пуска реактора и регулирование его мощности были бы столь сложными, что едва ли могли бы быть решены.

Применение искусственно получаемых ядер в качестве источников энергии. Применение в качестве источников энергии искусственно получаемых ядер, а также ядер, находящихся в возбужденном состоянии, не выгодно по двум причинам. Первая из них связана с процессом образования таких ядер. Так как ускорители малоэффективны для осуществления ядерных реакций, то искусственные ядра в достаточном количестве могут быть получены только в результате нейтронных реакций внутри реактора. Этот процесс связан с потерей по крайней мере одного нейтрона на каждое искусственно получаемое ядро. Потерянный нейтрон с большей выгодой мог бы вызвать реакцию деления и, таким образом, дать дополнительный выигрыш в энергии или образовать более ценное, легко делящееся ядро. Это невыгодное обстоятельство имеет место во всех случаях получения искусственных ядер, за исключением процесса деления. Продукты деления являются наиболее экономичными из искусственных ядер, так как они образуются при наименьших затратах энергии и в наибольших количествах, в каждой реакции деления образуются два таких ядра. Кроме того, оказывается возможным их извлечение из делящегося материала. Другие искусственные ядра можно получать только в относительно небольших количествах.

Вторая причина неэффективности искусственно получаемых ядер заключается в невозможности контролировать процесс выделения энергии. Согласно уравнению (4.11) выделяемая мощность P полностью определяется средним временем жизни ядра τ , энергией, освобождаемой в каждой элементарной реакции E , и количеством материала. Частичный контроль выделяемой в реакции мощности P возможно осуществить, смешивая вещества с разными значениями времени τ и энергии E и варьируя количества этих веществ. Таким способом можно изменять зависимость P от времени, обеспечивая необходимые характеристики. В случае смеси правая часть уравнения (4.11) должна быть заменена соответствующей суммой членов. Это как раз имеет место для продуктов деления, так как ядро может делиться различными способами, а каждый осколок деления испускает несколько α -частиц и γ -квантов ¹⁾ за время перехода в устойчивое ядро. Мощность $P_{гр}$, выделяемая смесью топливных элементов, пропорциональна мощности реактора P_r , в котором эти продукты образовались, и определяется формулой Уэй и Вигнера [4] ²⁾

$$P_{\beta} = 0,07 P_r [t^{-0,2} - (t_1 + t_1^* T)^{-0,2}], \quad (5.12)$$

¹⁾ В процессе β -распада часто образуются ядра в возбужденном состоянии, которые испускают γ -кванты.

²⁾ Уэй и Вигнер вывели эту формулу, рассматривая продукты деления как некоторый статистический ансамбль. Период полураспада каждого продукта берется в зависимости от энергии связи из приближенного эмпирического соотношения. Энергия связи определяется полуэмпирической формулой как функция заряда. Распределение заряда основывается на экспериментальных результатах.

где t и T выражены в секундах. Смысл уравнения (5.12) лучше всего выяснить на примере. Реактор с удельной мощностью $P_{\Gamma}=1$ *вт/см³* запущен на чистом уране и работает в течение 10 дней. После этого уран извлекают из реактора и из него выделяют продукты деления. Тогда мощность, выделяемая этими продуктами деления через один день после извлечения урана из котла, составит:

$$P_{\Gamma p} = 0,07 [(\sim 10^5)^{-0,2} - (\sim 10^6)^{-0,2}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ вт/см}^3.$$

Наиболее подходящей реакцией для получения других искусственных ядер является реакция захвата нейтрона n, γ , которая часто приводит к испусканию e^- и образованию конечного ядра в возбужденном состоянии. Например, радиоактивные ядра Na^{24} , P^{32} и Zn^{69} , указанные в таблицах 46 и 47, образуются в результате захвата нейтрона соответственно ядрами Na^{23} , P^{31} и Zn^{68} . Выделение радиоактивных изотопов из облученного образца представляет собой серьезную проблему, так как эти изотопы химически неразличимы с веществом образца. Тем не менее химические методы выделения [2] возможны. Они заключаются в разрушении химических связей в молекулах, содержащих радиоактивные ядра. Трудности, связанные с выделением радиоактивных изотопов, не возникают в случае получения их в n, p -реакциях. Однако такие реакции встречаются редко. Исключение представляет собой реакция



в результате которой образуется радиоактивное ядро C^{14} . Активность C^{14} (таблица 47) позволяет детально изучать основные биологические процессы методом меченых атомов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА И БИБЛИОГРАФИЯ

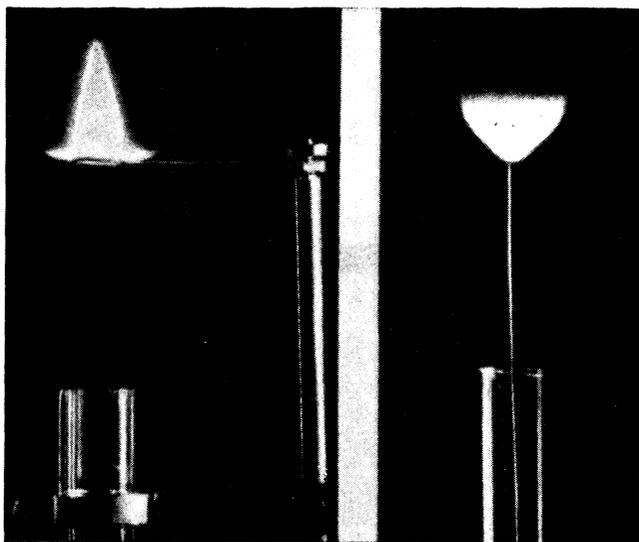
Цитированная литература

1. Gamow G., Critchfield C. L., Theory of Atomic Nucleus and Nuclear Energy-Sources, Oxford Univ. Press, 1949.
2. Segre E., Helmholtz A. C., Revs. Mod. Phys. 21, 271 (1949).
3. Bohr N., Wheeler J. A., Phys. Rev. 56, 426 (1939).
4. Way K., Wigner E. P., Phys. Rev. 73, 1318 (1948).

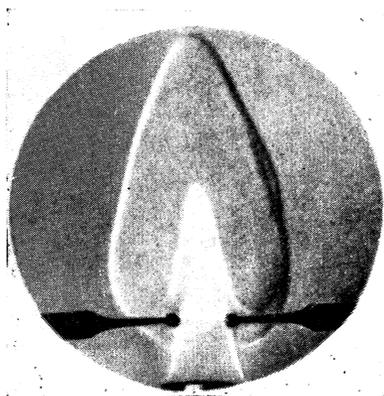
Библиография

- Gamow G., Atomic Energy in Cosmic and Human Life, Macmillan, 1946.
 Goodman C. D. et al., The Science and Engineering of Nuclear Power, vol. I and II, Addison-Wesley, 1947, 1948.
 Lapp R. E., Andrews H. L., Nuclear Radiation Physics, Prentice-Hall, 1948.
 Murray R. L., Introduction to Nuclear Engineering, Prentice-Hall, 1954.
 Ridenour R. L., Modern Physics for the Engineer, McGraw-Hill, 1954.
 Stephens W. E., Nuclear Fission and Atomic Energy, The Science Press, Lancaster, Pa., 1948.
 Stephenson R., Introduction to Nuclear Engineering, McGraw-Hill, 1954.
 Stranathan J. D., The «Particles» of Modern Physics, Blaciston, 1942.

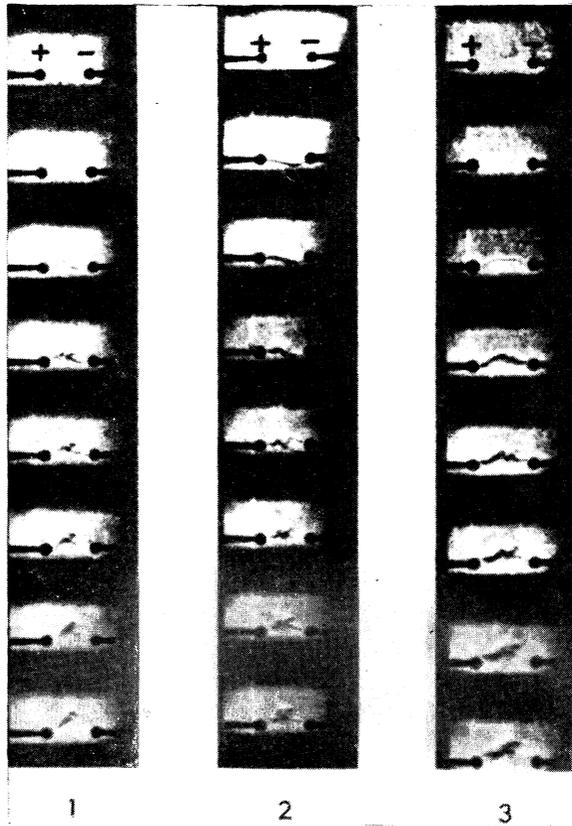
ФОТОГРАФИИ



Фотография 1. Стабилизация пламен на проволоках.

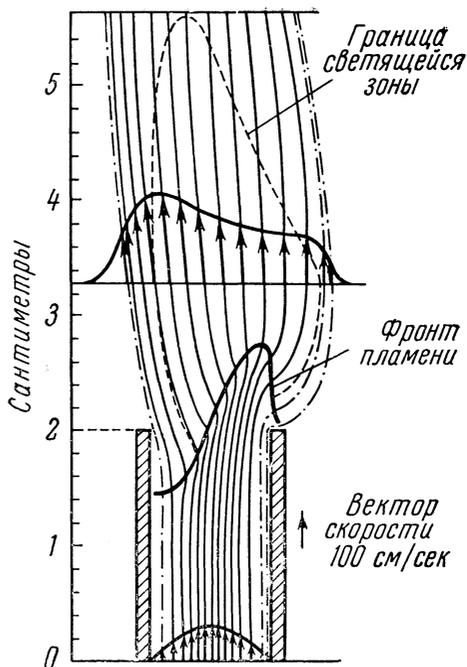
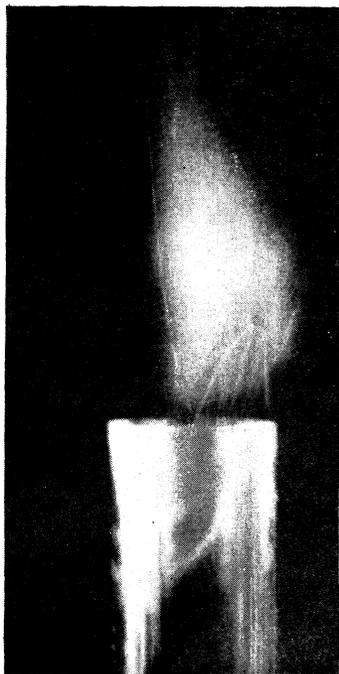


Фотография 2. Шлирен-фотография еще не полностью развившегося пламени (Дери). Фотография сделана при открытом затворе. Шарики электродов диаметром 1,6 мм находились на расстоянии 5,5 мм друг от друга. Внутренний диаметр горелки — 8 мм. На этом снимке можно различить последовательно полученные изображения: 1) поджигающего разряда, который, подобно мостику, перекинут между электродами; 2) мгновенную шлирен-фотографию, полученную с помощью искрового освещения; 3) пламени, постепенно достигшего устойчивой конфигурации (двойной конус, как бы сломанный электродами).

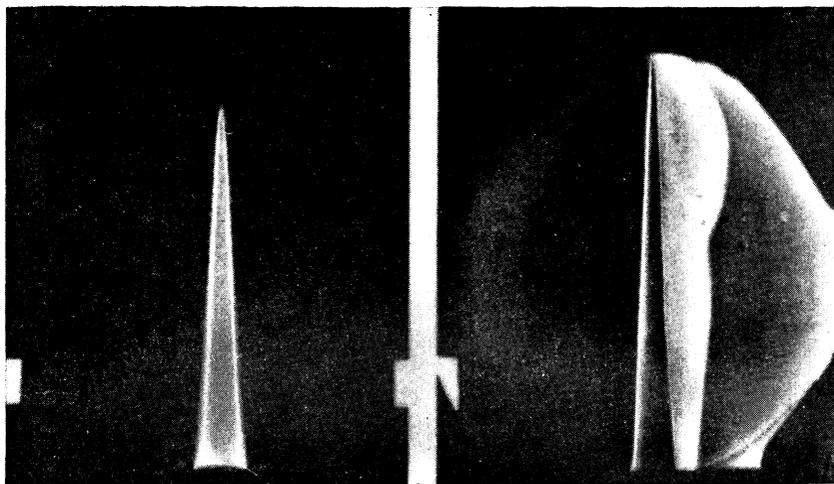


Фотография 3. Шлирен-фотографии ранних стадий распространения пламени от искры. Электроды расположены в потоке метана и воздуха при атмосферном давлении. Этот ламинарный поток, средняя скорость которого составляет 160 см/сек , вытекает из расположенной под электродами трубки диаметром 8 мм . Расстояние между электродами 6 мм . На концы электродов насажены шарики диаметром $1,6 \text{ мм}$, изготовленные из нержавеющей стали. Фотографии получены с помощью кинокамеры Фастакс на пленке шириной 8 мм .

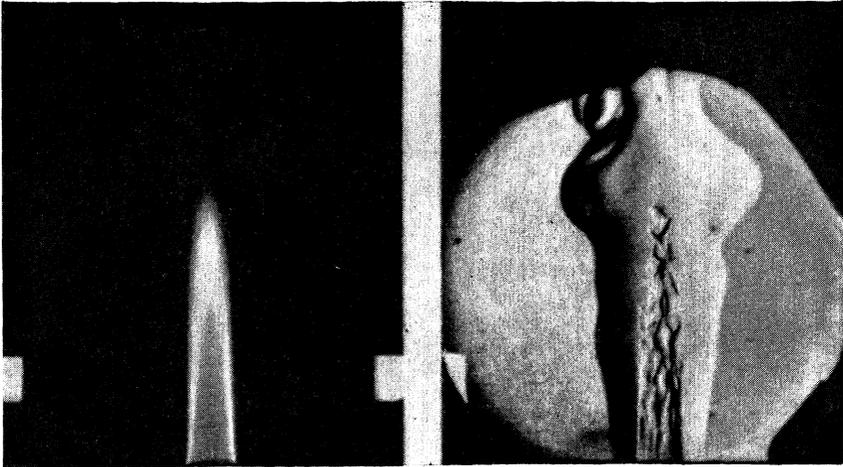
Серия	1	2	3
Метан, %	8,5	8,5	10,8
Энергия искры, $\cdot \cdot$ <i>мджс</i>	$\cong 0,7$	$\cong 0,7$	$\cong 1,1$
Время экспозиции кадра, <i>мсек</i>	0,185	0,100	0,085
Время смены кад- ров, <i>мсек</i>	0,095	0,050	0,045



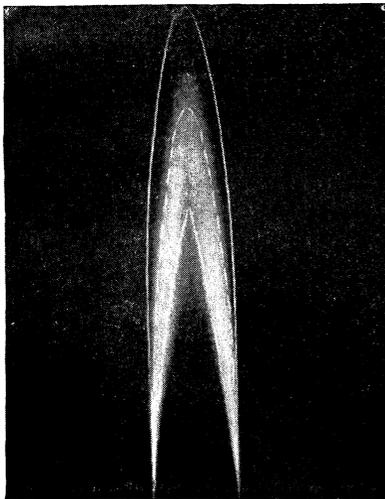
Фотография 4. Пламя смеси природного газа с воздухом, частично ушедшее внутрь горелки. Расход газа лишь немного превышает критический расход для прорыва пламени. Состав смеси: 8,1% природного газа и воздух; расход газа $52 \text{ см}^3/\text{сек}$; внутренний диаметр трубки $1,068 \text{ см}$. Слева — фотография пламени, на которой видны следы трассирующих частиц в центральной вертикальной плоскости. Справа изображены линии тока и распределение скоростей течения. Линии тока, проведенные сплошными линиями, расположены так, что потоки массы между любыми двумя соседними линиями одинаковы.



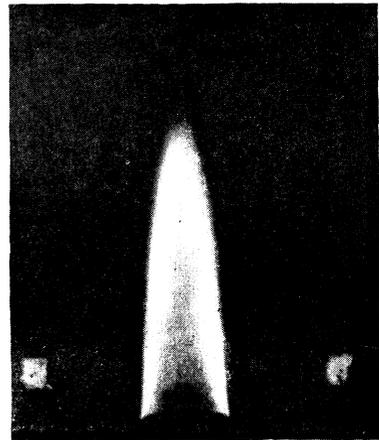
Фотография 5. Ламинарное бунзеновское пламя. Слева — обычная фотография (с большой экспозицией); справа — мгновенная шлирен-фотография. Диаметр горелки 1,43 см. Скорость потока 346 см/сек, $Re=3200$. Расстояние между кромками отметчиков 10 см.



Фотография 6. Турбулентное бунзеновское пламя. Слева — обычная фотография (с большой экспозицией); справа — мгновенная шлирен-фотография. Диаметр горелки 1,43 см. Скорость потока 496 см/сек, $Re=4600$. Расстояние между кромками отметчиков 10 см.



Фотография 7. Фотография пламени, на которой нанесено приближенное очертание средней поверхности пламени. Этот метод применялся Боллинджером и Вильямсом для определения скорости турбулентного горения.



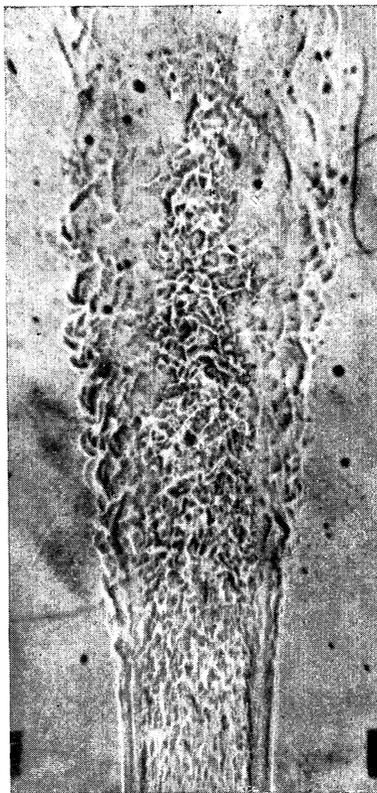
Фотография 8. Фотография турбулентного пламени смеси природного газа с воздухом (с большой экспозицией). Диаметр горелки 3,15 см. Скорость потока $u=490$ см/сек, $Re=10\ 000$. Расстояние между отметчиками 10 см.



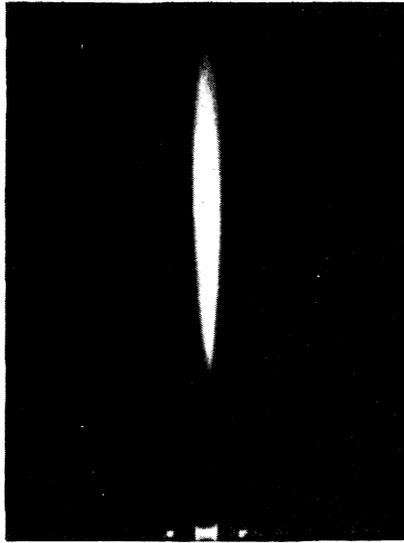
Фотография 9. Мгновенная шпирен-фотография турбулентного пламени смеси природного газа с воздухом. Диаметр горелки 3,15 см. Скорость потока $u = 490$ см/сек, $Re = 10\ 000$.



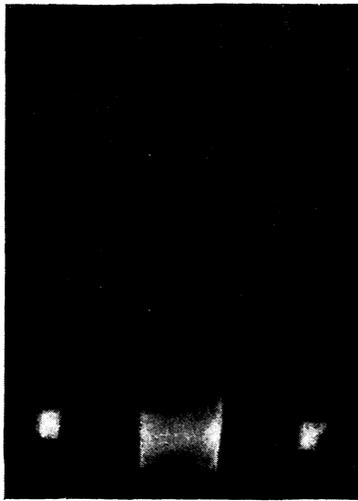
Фотография 10. Фотография пламени (негатив), применявшаяся для измерения скорости турбулентного горения.



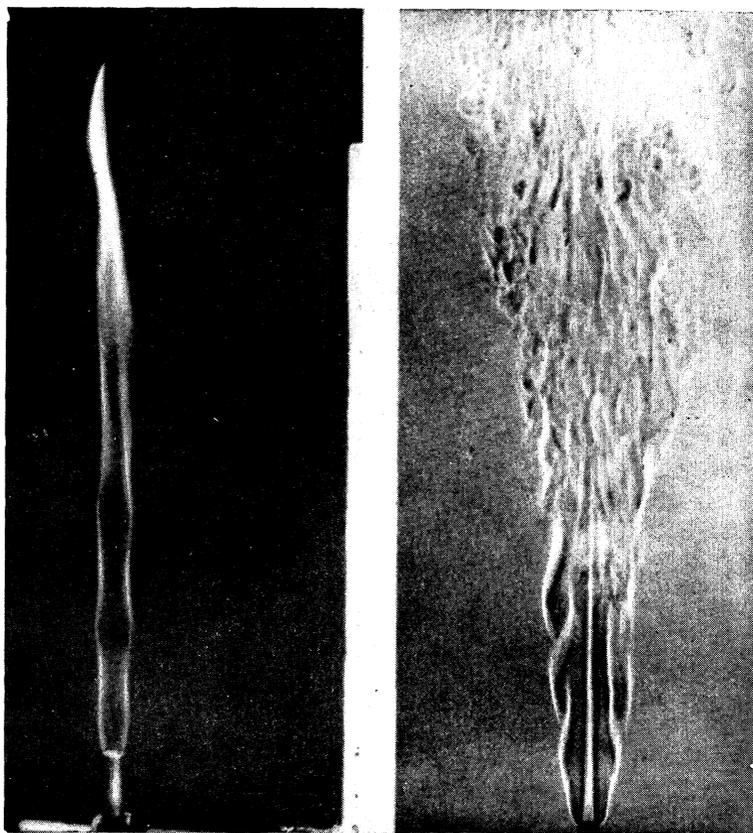
Фотография 11. Теневое изображение пламени смеси природного газа с воздухом. $Re=35\ 000$. Радиус горелки $R=1,58$ см. Обратите внимание на конфигурацию поверхности, разграничивающей горячие продукты сгорания от холодного воздуха, которая указывает на высокую интенсивность турбулентности газообразных продуктов сгорания. Расстояние между кромками метчиков 10 см.



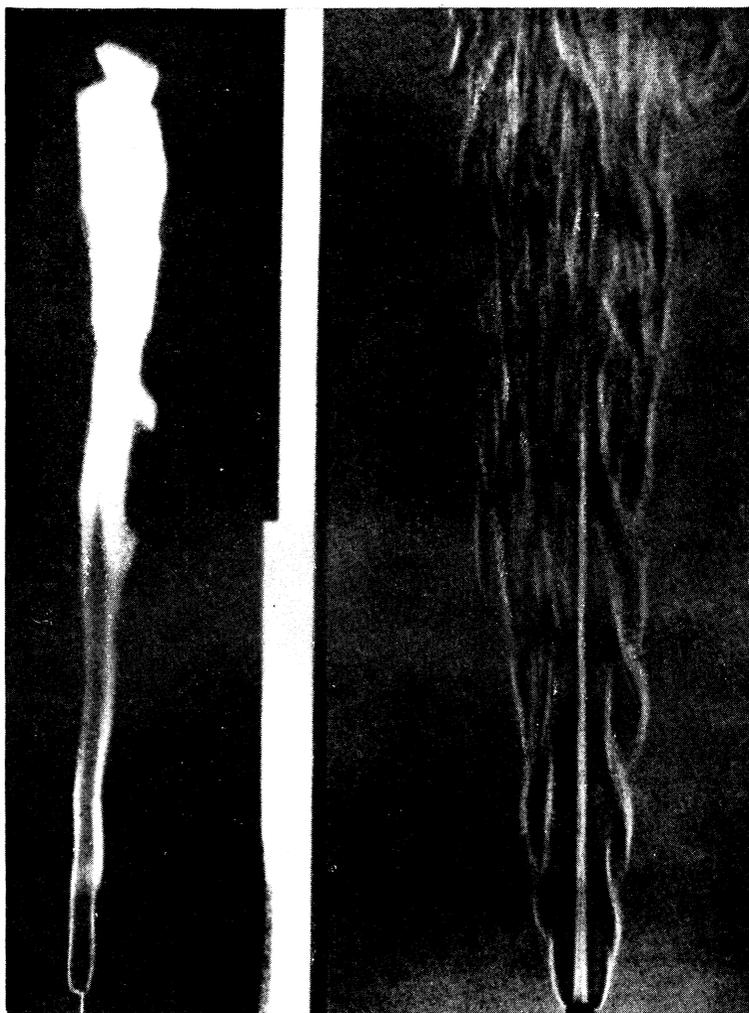
Фотография 12. Пламя бунзеновского типа стехиометрической смеси природного газа с воздухом, вытекающей из горелки с большой скоростью. Радиус горелки $R=1,58$ см. Скорость истечения 4900 см/сек, $Re=100\ 000$. Расстояние между отметчиками 10 см. Обратите внимание на полное отсутствие связи между нижней и верхней частями пламени.



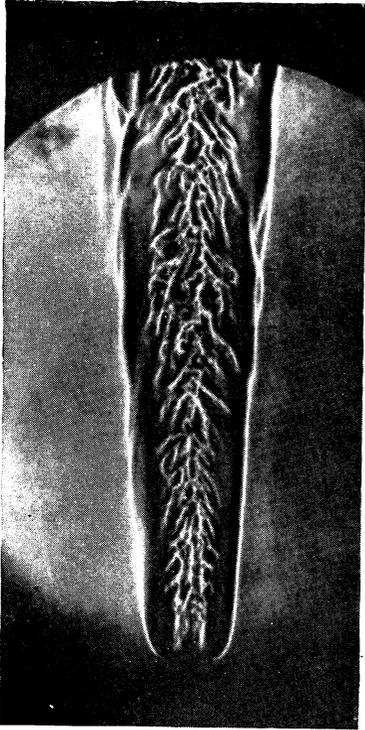
Фотография 13. Пламя в высокоскоростной струе стехиометрической смеси природного газа с воздухом. Радиус горелки $1,58$ см. Скорость потока 6360 см/сек, $Re=130\ 000$. Расстояние между кромками отметок 10 см. Пламя стабилизировано с помощью дежурного кольцевого пламени. Обратите внимание на то, что процесс распространения пламени в стехиометрической смеси полностью обрывается вблизи выходного сечения горелки.



Фотография 14. Обычная (слева) и тeneвая (справа) фотографии ламинарного диффузионного пламени (50%-ный городской газ). Диаметр трубки ~ 10 мм. Скорость газа в трубке 2,75 м/сек.



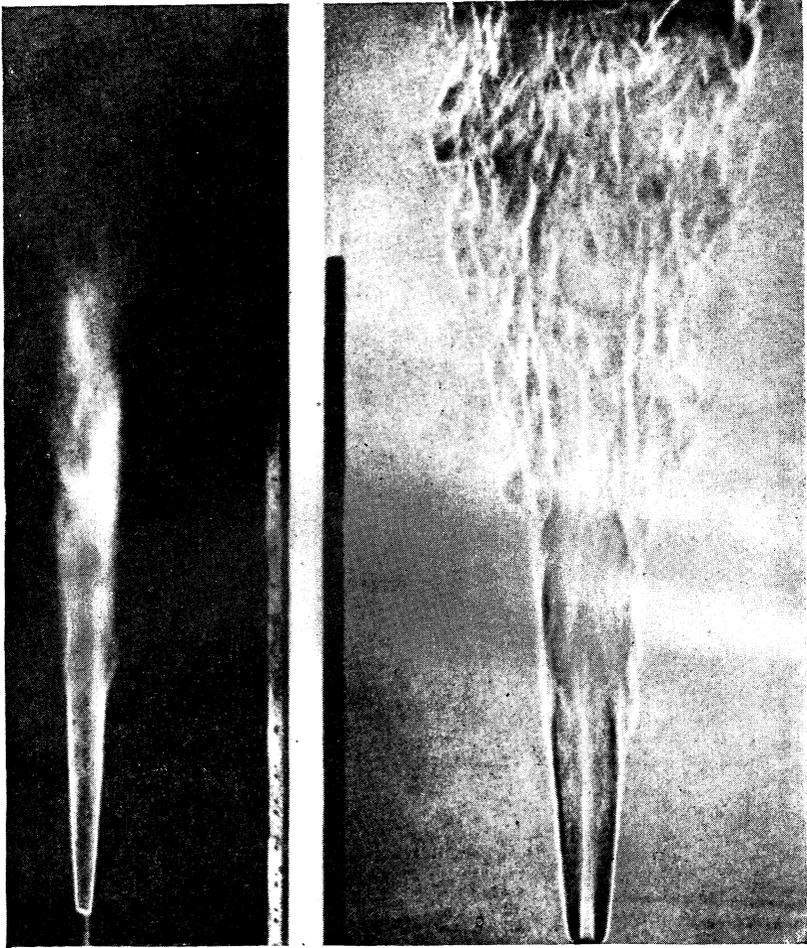
Фотография 15. Обычная (слева) и тeneвая (справа) фотографии ламинарного диффузионного пламени (100%-ный ньюаркский городской газ). Диаметр трубки 10 мм. Скорость газа в трубке 3,81 м/сек.



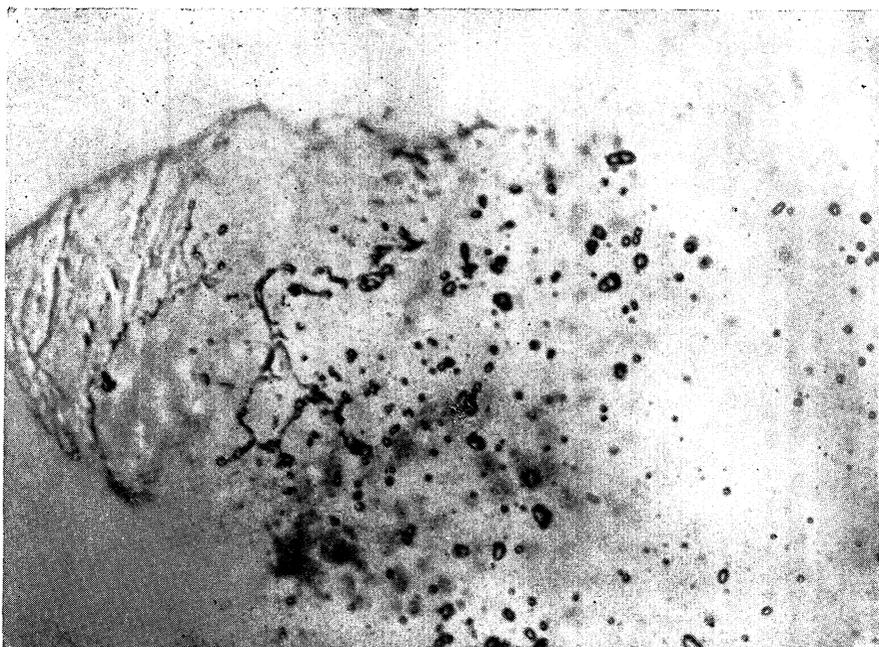
Фотография 16. Теневая фотография турбулентного диффузионного пламени (100%-ный ньюаркский городской газ). Диаметр трубки ~10 мм. Скорость газа в трубке 15,8 м/сек.



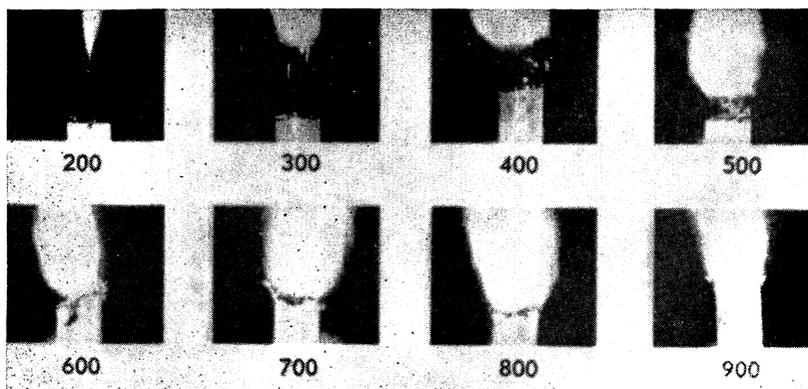
Фотография 17. Теневая фотография бутанового диффузионного пламени. Диаметр трубки ~10 мм. Число Рейнольдса, вычисленное по диаметру трубки, 8640.



Фотография 18. Обычная (слева) и теньевая (справа) фотографии турбулентного диффузионного пламени (50%-ный ньюаркский городской газ). Диаметр трубки 10 мм. Скорость газа в трубке 20 м/сек.



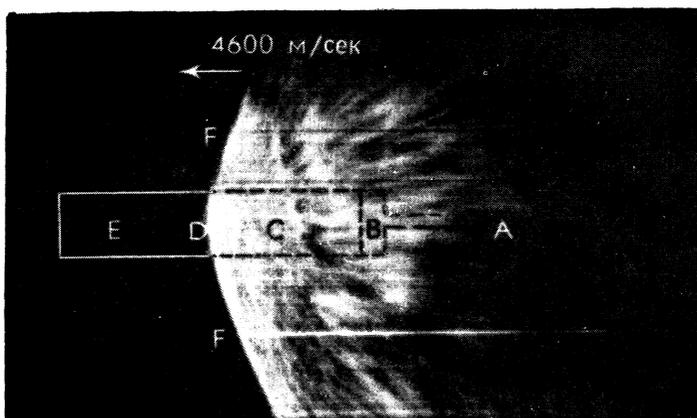
Фотография 19. Фотография струи, вытекающей из форсунки вихревого типа. Падение давления приблизительно $0,136 \text{ кг/см}^2$; расход $8,16 \text{ г/сек}$; жидкость — керосин.



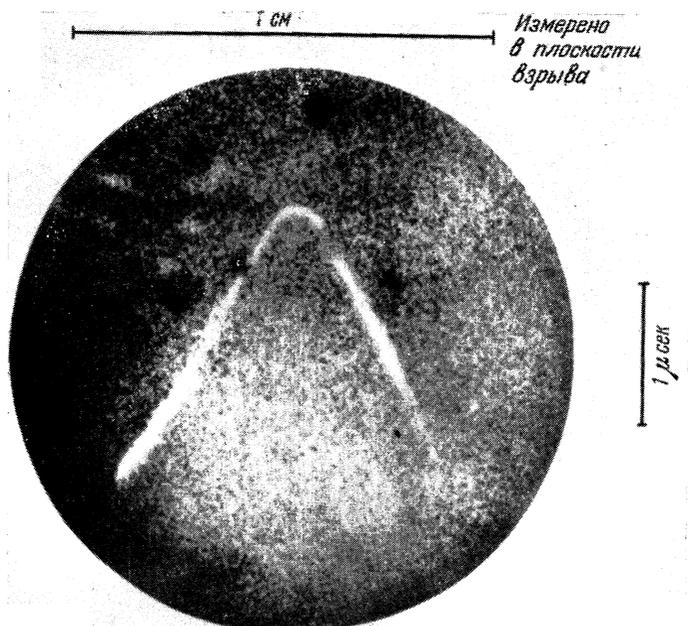
Фотография 20. Стержни двухкомпонентного топлива, сгорающие в азоте при различных давлениях (кг/см^2). Боковые поверхности стержней покрыты хлорвинилом, для того чтобы горение происходило только с торцовой поверхности стержней (из работы [44]).



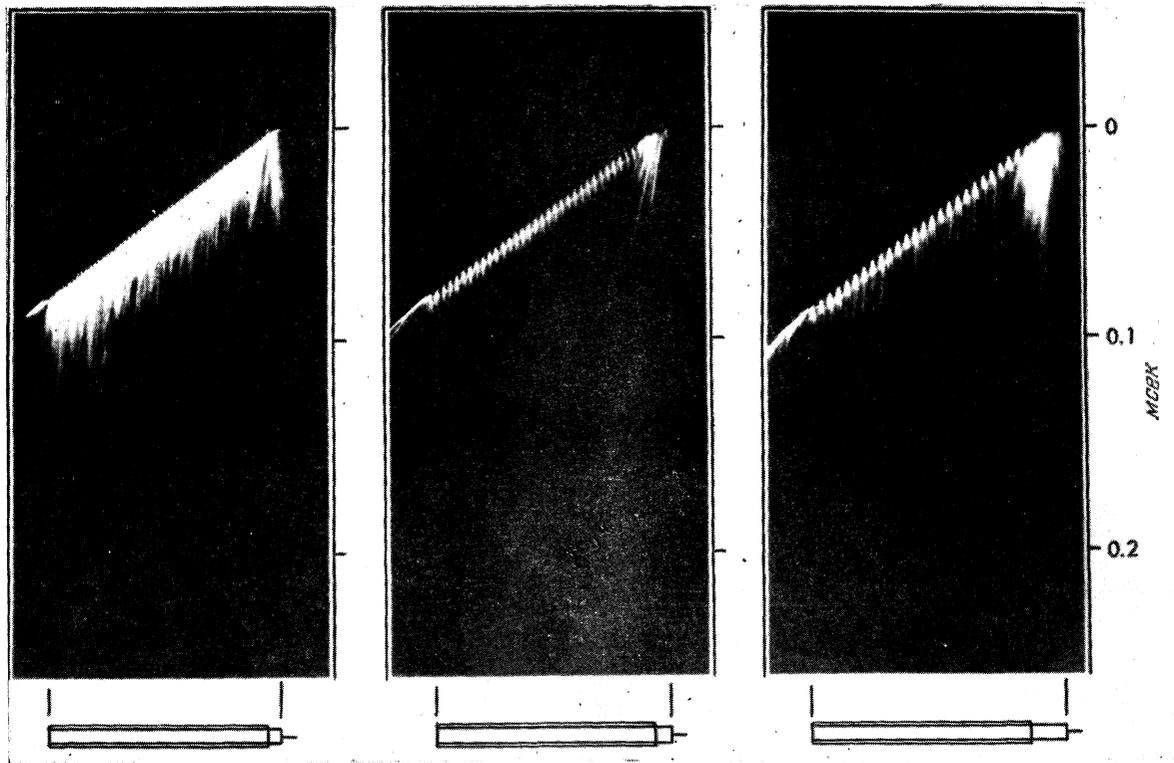
Фотография 21. Постепенное потухание заряда тротила. Обратите внимание на два участка, где скорость остается приблизительно постоянной: первый соответствует большой скорости (3800 м/сек), второй — низкой скорости (1800 м/сек) [21].



Фотография 22. Детонационная Волна в бруске тротила [14].



Фотография 23. След, образующийся при взрыве азиды свинца. Размер этой фотографии равен $\frac{7}{8}$ размера картины, наблюдаемой на флуоресцирующем экране. На ней видно развитие детонации на длине 4 мм по обе стороны от точки инициирования [21].



Фотография 24. Фотографическая регистрация скорости распространения детонационной волны, которая производилась через серию мелких отверстий, просверленных в непрозрачной оболочке [21].