

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

К. И. ЩЕЛКИН

**К ТЕОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ДЕТОНАЦИИ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ
В ТРУБАХ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 4 IV 1939)

Давно известно (1, 2), что возникновению детонации в горючих газовых смесях при зажигании их электрической искрой в трубах предшествует ускоренное распространение пламени. В данной статье мы попытаемся выяснить механизм этого ускорения. Необходимость такой работы очевидна, так как несмотря на продолжительную историю и практическую важность работ по исследованию возникновения детонации в газах, нет еще не только теории, но и достаточно правдоподобной картины этого процесса. Сейчас экспериментально исследовано влияние изменения целого ряда условий на величину расстояния от зажигания до места возникновения детонации (3-10). К сожалению во всех случаях обращалось внимание лишь на регистрацию этой длины, а время от зажигания до возникновения детонации не регистрировалось. Поэтому трудно утверждать что-либо вполне определенное об изменении ускорения пламени с изменением условий опыта. Так как нас в связи с поставленной задачей усиленно интересовал вопрос о влиянии давления на возникновение детонации, мы измерили для ряда давлений расстояния от искры до места ее возникновения и соответствующее время от момента зажигания до момента возникновения детонации.

Опыты проводились со смесью $C_5H_{12} + 8O_2 + 3N_2$ в стеклянной трубе длиной 175 см и диаметром 16 мм (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Начальное давление, мм Hg	Расстояние до детона- ции L , см	Время t , сек.	L/t , м/сек.
365	66	1.93	342
450	52.8	1.88	431
800	49	1.023	478

Как видно из табл. 1, с увеличением начального давления детонация возникает ближе к искре. Сокращается и время от момента зажигания до момента возникновения детонации, причем так, что отношение $\frac{L}{t}$ растет. Легко видеть, что это возможно лишь в том единственном случае, когда рост начального давления увеличивает у с к о р е н и е пламени в пред-

Таблица 2

Смесь	Предельные концентрации в % горючего $P_0=1$ атм.	Ссылка	Скорость нормального распространения пламени, см/сек.	Ссылка	$Re = \frac{\delta r v}{\eta}$
H_2 +воздух	28	13	200	18	1 150
	35.5		270		1 430
H_2 +кислород	23	13	180	18	1 070
	85		440		1 150
C_2H_2 +воздух	6.5	15	100	19	680
	15		60		420
CO+кислород	60	16	95	17	640
	72		100		670
CH_4 +кислород	10	16	240	20	1 600
	60		—		—

детонационном периоде. Даже если бы отношение $\frac{L}{t}$ не менялось с давлением, то сокращение времени до возникновения детонации указывало бы на увеличение ускорения пламени с давлением. В самом деле, для случая например равномерно-ускоренного движения из отношения $\frac{L}{t} = g \frac{t}{2}$ видно, что рост (или сохранение постоянного значения) с одновременным уменьшением t возможен лишь за счет увеличения g .

Рост ускорения пламени при возникновении детонации с ростом давления весьма поразителен, если учесть, что повышение начального давления не увеличивает скорости нормального распространения пламени (11, 12). Этот факт заставляет думать, что ускорение пламени перед детонацией объясняется не изменением скорости нормального распространения пламени, а происходит за счет изменения с давлением каких-то других свойств газовой смеси.

Имеются и другие примеры, когда возникновению детонации способствуют причины, никак не влияющие на скорость нормального распространения пламени (фундаментальную скорость). Лаффитт (6) обнаружил, что если внутреннюю поверхность трубы покрыть песком ($d=1-3$ мм), то в такой трубе при прочих равных условиях детонация возникает значительно ближе к искре, чем в чистой. Мы тоже неоднократно убеждались в том, что наличие шероховатостей, выступов и вообще всякого рода неровностей в трубе значительно способствует возникновению детонации. Шероховатости снижают также и предельное давление, при котором еще возможно возникновение детонации от искрового зажигания (13). Все эти факты, взятые вместе, привели нас к заключению, что причиной ускорения пламени в преддетонационном периоде является возникновение и развитие турбулентности того потока газа, который возникает в трубе перед фронтом распространяющегося пламени из-за расширения горящих газов. С турбулизацией этого потока картина распространения пламени должна резко измениться.

Из-за пульсаций струи горящих газов врываются в свежий газ. Фронт пламени становится косматым, его поверхность резко возрастает, и вследствие этого растет линейная скорость распространения. Ускоряющееся пламя, как это наблюдали Пеймен и Титмен (14), посылает вперед волны

сжатия, которые, догоняя друг друга, соединяются в мощную волну, ингибирующую детонацию. Не все детали предлагаемого механизма возникновения детонации ясны, многое придется еще уточнить и изменить. Однако уже сейчас с этой точки зрения весьма просто объясняются все приведенные выше факты. Шероховатости увеличения давления способствуют установлению турбулентности и тем увеличивают ускорение распространения пламени и содействуют возникновению детонации. Пользуясь таким представлением о возникновении детонации, легко объяснить влияние и других параметров на этот процесс. Однако такого рода качественные рассуждения естественно могут показаться мало убедительными. Для подтверждения теории или гипотезы требуются количественные совпадения вычислений с опытом. В дальнейшем мы сделаем некоторые попытки выполнить такие вычисления.

Из предположения, высказанного выше, следует, что при концентрациях горючего, когда в смеси, подожженной искрой или пламенем, перестает возникать детонация [эти концентрации иногда ⁽¹³⁾ называют «взрывными пределами»], числа Рейнольдса, отнесенные к потоку свежего газа впереди фронта пламени в начале распространения, должны переходить через критическое значение. Вне этих концентраций—там, где детонация не возникает, они должны быть меньше критических, внутри—больше.

В первом грубом приближении скорость движения частиц свежего газа вблизи фронта пламени будет порядка скорости распространения пламени. При этом мы делаем ошибку, величина которой по сравнению с единицей примерно равна $\frac{T_0 n_0}{T_1 n_1}$, где T_0 и T_1 —начальная температура и температура пламени, n_0 и n_1 —количества молей до и после сгорания. В грубом приближении критерий Рейнольдса мы можем определить как $Re = \frac{rv}{\nu}$, где r —радиус трубы, ν —кинематическая вязкость, а v —скорость движения пламени относительно газа в начале распространения. Вместо этой скорости мы будем подставлять хорошо известные и более определенные нормальные (фундаментальные) скорости распространения пламени, а затем вводить требуемую поправку.

Значения вязкостей приведены в табл. 3

Таблица 3			
Г а з	$\eta \cdot 10^7$	Г а з	$\eta \cdot 10^7$
Воздух . . .	1 820	O ₂	2 010
H ₂	870	CH ₄	1 080
C ₂ H ₂	1 000	CO	1 740

В табл. 2 приведены результаты вычислений чисел Рейнольдса, отнесенных к потоку свежего газа в начале распространения пламени при тех предельных концентрациях горючего, вне которых в трубе с искровым зажиганием детонация перестает возникать. Вычисления приведены для всех тех случаев, когда удалось найти в литературе предельные концентрации и скорости нормального распространения пламени при этих концентрациях.

Вязкости смесей приближенно вычислялись, как линейные функции вязкостей составляющих газов. Скорости распространения у предельных концентраций определялись графической интерполяцией экспериментальных данных. Повышенное Re для метана по сравнению с другими газами объясняется тем, что для вычисления была взята не нормальная скорость распространения, а скорость «равномерного движения» (uniform movement), которая выше нормальной. Для верхнего предела в этой смеси Re не удалось вычислить из-за дефектности данных по скоростям распростра-

нения [по Ривину и Соколику (¹⁶) 60% смесь CH₄ с кислородом детонирует, а по Пеймену (²⁰) в этой смеси пламя вовсе не распространяется].

Если учесть, что скорость движения пламени в трубе примерно раза в два выше фундаментальной (нормальной), то вычисленные *Re* соответственно возрастут до 1 300—2 300 и будут лежать слегка выше критических значений (*Re*_{кр} ~ 1 000—1 100). Вне предельных концентраций *Re* ниже критических, внутри—значительно выше и иногда достигают десятков тысяч. Результаты вычислений следует считать весьма удовлетворительными и хорошо подтверждающими нашу гипотезу, особенно если учесть, что исходные данные брались нами из различных источников.

Кроме вычисления *Re* у предельных концентраций можно вычислить и минимальные давления, при которых еще возможно возникновение детонации в трубе при разных составах смеси. С понижением начального давления из-за падения плотности *Re* уменьшается. В конце концов *Re* достигает критического значения. Давление, при котором наблюдается переход *Re* к значениям меньше критических, есть минимальное давление, при котором возможно самопроизвольное возникновение детонации от зажигания слабым источником (искра, пламя).

В табл. 4 приведены экспериментальные значения минимальных давлений для смесей CH₄ (¹⁶, ²⁰) и H₂ (¹⁸, ²¹) с кислородом и вычисленные по формуле, выведенной на основании высказанных выше соображений:

$$P = Re_{кр} \cdot \frac{760 \eta}{v r \cdot \delta_0} \text{ мм Hg,}$$

где *v*—скорость распространения пламени в трубе, которая, как уже указывалось выше, для ряда кислородных смесей не зависит от начального давления. Было принято, что эта независимость сохраняется и для кислородных смесей CH₄ и H₂. Для вычисления давлений мы пользовались не нормальными скоростями, а скоростями распространения в трубе, об изменении которых с концентрацией имеются более полные данные (²⁰, ²¹).

Значения *Re*_{кр} брались равными *Re* при атмосферном давлении у нижней границы (по концентрации) возникновения детонации, δ_0 —плотность при 760 мм Hg и 17°, *r*=1 см, η —вязкость (см. табл. 3).

Т а б л и ц а 4

CH ₄ + кислород			H ₂ + кислород		
% CH ₄	<i>P</i> _{min} вычисленное в мм Hg	<i>P</i> _{min} экспериментальное в мм Hg	% H ₂	<i>P</i> _{min} вычисленное в мм Hg	<i>P</i> _{min} экспериментальное в мм Hg
10	760	760	23	760	760
15.5	253	213	24.2	678	678
21.6	80	70	29.5	488	312
27	46	57	33.8	372	250
33	33	70	39.2	282	205
40	61	114	48.5	215	143
45.6	381	187	52.6	198	113
53.4	2 270	~ 400	77.5	328	300
			80	487	400
			81.6	600	510

Как и раньше, для метана на верхнем пределе наблюдается резкое отклонение вычисленных значений от экспериментальных. О причине этого мы писали выше.

Вычисленные значения довольно хорошо совпадают с экспериментальными. Лучшего совпадения трудно ожидать, так как данные по предельным давлениям и по скоростям распространения получены разными авторами в условиях, только лишь весьма приблизительно сравнимых.

В заключение отметим еще один факт, подтверждающий предложенный выше механизм возникновения детонации. Пользуясь диаграммой, представляющей скорости нормального распространения пламени для воздушных смесей разных газов и паров⁽¹⁹⁾, можно заранее сказать, в каких случаях вероятнее всего можно получить детонацию при искровом воспламенении. Если расположить газы в нисходящем порядке по склонности к детонации, то оказывается, что первым после водорода и ацетилена вследствие сравнительно высоких скоростей распространения пламени в смесях его с воздухом идет этилен. Как нам сообщил М. А. Ривин, ему удалось наблюдать возникновение детонации от искры в 6.5% воздушной смеси этилена в трубе диаметром 17 мм при начальном давлении 4 атм. Последующие вычисления показали, что детонация возникает примерно при тех условиях, когда Re , вычисленный принятым нами способом, переходит через критическое значение. Из-за отсутствия закона изменения скорости нормального распространения пламени в воздушной смеси этилена с давлением расчет чрезвычайно приближителен, и мы его поэтому не приводим.

Из всего приведенного выше следует, что предложенная нами гипотеза подтверждается и попутно дает возможность вычислить, пользуясь значениями нормальных скоростей распространения, предельные концентрации и минимальные давления, при которых возникает детонация от искрового зажигания в трубах.

Напоминаем, что минимальные давления можно вычислить по формуле

$$P = Re_{кр} \frac{760 \eta}{vr\delta_0} \text{ мм Hg}$$

лишь тогда, когда есть уверенность в том, что скорость распространения пламени не зависит от давления. В противном случае мы должны учитывать эту зависимость.

Кроме того следует еще раз напомнить, что изложенное выше относится к зажиганию слабым источником (искра, пламя). В случае зажигания готовой детонационной волной детонация возникает сразу, без предварительного самоускорения пламени, и пределы в этом случае определяются совсем другими обстоятельствами.

Институт химической физики.

Поступило
7 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Dixon, Phil. Trans. Roy. Soc. A., **200**, 315 (1903). ² Литературу см. Bone a. Townend, Flame and Combustion in Gases, London (1927). ³ Laffitte, C. R., **186**, 951 (1928). ⁴ Dumanois a. Laffitte, C. R., **183**, 284 (1926). ⁵ Egerton a. Gates, Proc. Roy. Soc., **114**, 137 (1927); **114**, 152 (1927). ⁶ Laffitte, C. R., **176**, 1392 (1923). ⁷ Laffitte, Ann. Phys., **10**, IV, 587 (1925). ⁸ Sokolik a. Shtsholkin, Sow. Phys., **4**, 795 (1933). ⁹ Щелкин и Соколик, ЖФХ, **10**, 479 (1937). ¹⁰ Щелкин и Соколик, ЖФХ, **10**, 484 (1937). ¹¹ Stevens, NASA, 372 (1930). ¹² Колодцев и Хитрин, ЖТФ, **7** (1937). ¹³ Ривин и Соколик, ЖФХ, **7**, 572 (1936). ¹⁴ Райман а. Тизман, Proc. Roy. Soc., **152**, 418 (1935). ¹⁵ Брескер, Ривин и Соколик, ЖФХ, **10**, 688 (1937). ¹⁶ Ривин и Соколик, ЖФХ, **10**, 688 (1937). ¹⁷ Stevens, Journ. Am. Chem. Soc., **48**, 1896 (1926). ¹⁸ Михельсон, Собрание сочинений, т. I. ¹⁹ Lindner, Entzündung und Verbrennung von Gas und Brennstoffdampfgemischen, Berlin (1931). ²⁰ Райман, Trans. Chem. Soc., **117**, 48 (1920). ²¹ Bone a. Townend, Flame and Comb., London (1927).