

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. В. ЗЕЛЬДОВИЧ, Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

К ТЕОРИИ РАВНОМЕРНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 5 IV 1938)

Все существующие теории распространения пламени (1, 2, 3, 4), за исключением теории Льюиса и Эльбе (5), совершенно не учитывают реальной кинетики химического процесса; в них принимается, что до некоторой фиксированной «температуры воспламенения» реакция совершенно не идет; выше этой температуры скорость реакций или принимается постоянной, как в теории Нуссельта, или же, как в наиболее совершенной теории Даниэля, задается в явном виде как функция времени.

Попытки «усовершенствования» понятия температуры воспламенения, определенной таким образом, были недавно подвергнуты достаточно убедительной критике Иостом (6). В действительности скорость реакции является функцией не от времени, но от температуры и концентраций реагирующих веществ; зависимость ее от времени или от расстояния от фронта пламени может быть получена только после интегрирования уравнения распространения и должна содержать в частности искомую скорость распространения; поэтому и при составлении дифференциального уравнения распространения пламени скорость реакции должна задаваться как функция температуры и концентраций. При этом однако существенным образом меняется математическая сторона вопроса.

Если в теориях Даниэля и его предшественников приходилось иметь дело с линейными уравнениями второго порядка, то при подстановке любого реального вида зависимости кинетики от температуры и концентраций уравнения теплопроводности и диффузии неизбежно становятся нелинейными. При этом характер этой нелинейности и все аналитические свойства уравнения становятся зависящими от вида кинетики, так что об общем решении не может быть и речи.

Можно однако предложить общий способ решения этих уравнений, в котором указанные недостатки устраняются, и кроме того чрезвычайно упрощаются граничные условия. Для этого примем за независимую переменную в уравнении теплопроводности температуру, а в уравнении диффузии—концентрацию, а за искомые функции—производные этих величин по координате x . Это есть не что иное, как обычный метод понижения порядка для уравнений, не содержащих x ; очевидно, что отсутствие этой величины в уравнении есть существенное свойство последнего в силу полной произвольности положения точки $x=0$.

После указанного преобразования, перейдя к безразмерным переменным, приведем стационарные уравнения теплопроводности и диффузии для случая равномерного распространения пламени к виду:

$$\eta \frac{d\eta}{d\theta} - \eta + \lambda_1 f(\theta, \nu) - \mu \varphi(\theta) = 0, \quad (1)$$

$$\zeta \frac{d\zeta}{d\nu} - \zeta + \lambda_2 f(\theta, \nu) = 0, \quad (2)$$

где θ —безразмерная температура, ν —безразмерная концентрация конечных продуктов реакции, $\eta = \xi \frac{d\theta}{dx}$; $\zeta = \xi \frac{d\nu}{dx}$, ξ —величина размерности длины, составленная из констант, входящих в уравнение, и λ_1, λ_2 и μ —безразмерные параметры, составленные из констант, входящих в уравнение (в том числе и скорости распространения). Величина $f(\theta, \nu)$ есть скорость химической реакции как функция от температуры и концентраций реагирующих веществ; $\varphi(\theta)$ есть интенсивность теплоотвода во вне, зависящая только от температуры.

Мы пришли таким образом к нелинейным уравнениям первого порядка, которыми должна заниматься истинная теория распространения пламени в отличие от теории Даниэля, имевшей дело с линейными уравнениями второго порядка. Зато чрезвычайно упрощаются граничные условия; при соответствующем определении переменных θ и ν они примут вид: при θ и ν , равных нулю и единице, η и ζ равны нулю. Значения параметров λ и μ , при которых можно удовлетворить этим граничным условиям, дадут возможные значения скорости стационарного распространения.

В общем случае мы будем иметь одно уравнение (1) и несколько уравнений (2)—число их будет на единицу меньше числа веществ, участвующих в реакции, при отсутствии постороннего инертного газа в смеси, и равно числу этих веществ в его присутствии. В ряде отдельных случаев число уравнений может быть сильно уменьшено.

Так, в идеализированном случае реакции нулевого порядка, не реализуемом впрочем повидимому в действительности, мы будем иметь только уравнение (1). В случае адиабатического теплового распространения пламени член $\mu \varphi(\theta)$, выражающий теплоотдачу, равен нулю. Если при этом реакция не автокатализируется промежуточными продуктами и вообще скорость ее может быть однозначно определена как функция от концентраций веществ, связанных между собой определенными стехиометрическими соотношениями, то в том приближении, в котором можно принять коэффициенты диффузии всех этих веществ одинаковыми и равными коэффициенту теплопроводности смеси, можно всегда определить θ и ν так, чтобы $\lambda_1 = \lambda_2$, после чего уравнения (1) и (2), а также их граничные условия сделаются тождественными. Следовательно, в этом случае опять-таки можно ограничиться решением только одного уравнения (1); в полученных результатах будем иметь $\theta = \nu$, т. е. поле температур подобно полю концентраций. Наконец в случае изотермического диффузионного распространения пламени при автокаталитической кинетике уравнение (1) выпадает и остается только (2). Во всех остальных случаях нужно решать полную систему уравнений (1), (2).

Употребленные только что термины «тепловое» и «диффузионное» распространение в виду имевших место в литературе (⁵, ⁶) по этому вопросу недоразумений нуждаются в разъяснении. В случае реакций с неавтокаталитической кинетикой причиной вступления в реакцию свежего газа является нагревание его теплом, выделяющимся при реакции; поэтому такое распространение мы и называем тепловым. Это вовсе не значит, что в зоне пламени не происходит диффузия; как мы видели, в простейших

случаях поле концентраций подобно полю температур, т. е. диффузионный поток столь же мощен, сколь и тепловой.

В случае реакций с автокаталитической кинетикой вступление в реакцию свежего газа может являться следствием каталитического действия активных продуктов, возникающих в зоне пламени; при этом возможно распространение пламени с ничтожным разогревом и даже вовсе без всякого разогрева (холодные пламена); именно этот случай мы и называем диффузионным распространением.

Для некоторых простейших случаев решения уравнений (1), (2) могут быть найдены в аналитическом виде или могут быть даны приближенные предельные формулы, дающие скорость распространения в функции от параметров в тех случаях, когда одними из этих параметров в сравнении с другими можно пренебречь. Такие предельные формулы были получены нами, пользуясь изложенным методом, для теплового распространения пламени при реакции нулевого порядка и для адиабатического распространения при реакции первого и второго порядка, для больших значений параметра $\theta_m = \frac{E(T_m - T_0)}{RT_m^2}$ (E — энергия активации). Для того чтобы можно было говорить о стационарном распространении пламени, нужно, чтобы скорость реакции при начальной температуре T_0 была весьма мала, чтобы ей можно было пренебречь, в противном случае в любой точке пространства, независимо от распространения пламени, через некоторое время исходная смесь должна прореагировать. Закон Аррениуса, математически говоря, нигде не дает обращения скорости в нуль; поэтому и решения уравнения (1), строго удовлетворяющего граничным условиям, не существует. Но по свойствам этого закона скорость при низких температурах становится чрезвычайно малой, что позволяет нам найти принципиально приближенное, но практически сколь угодно точное решение, положив ее равной нулю. Далее, пользуясь тем, что скорость реакции чрезвычайно резко падает с температурой, мы можем разбить область интегрирования уравнения (1) на зоны; в зоне, близкой к T_m , можем считать член, содержащий скорость реакции, весьма большим, в зоне же, близкой к T_0 , напротив, пренебречь им. Эти приближения соответствуют, как удалось показать, отбрасыванию высших отрицательных степеней приведенного выше безразмерного параметра. Дальнейшего упрощения расчета можно достигнуть, если разложить величину $\frac{E}{RT}$, стоящую в экспоненте закона Аррениуса, в ряд по степеням $\frac{T_m - T}{T_m}$ и опустить степени выше первой, что законно, поскольку, как только что указано, скорость реакции заметна только при температурах, близких к T_m .

В результате было получено следующее выражение для скорости распространения пламени:

$$W = \sqrt{2 \cdot p! \frac{\kappa}{\tau_m} \frac{1}{\theta_m^{p-1}}},$$

где W — линейная скорость распространения пламени, κ — температуропроводность газовой смеси, τ_m — время изотермической реакции при максимальной температуре T_m и начальных концентрациях реагирующих веществ (обратная величина относительной скорости реакции); p — порядок реакции; значение параметра θ_m приведено выше. При этом скорость реакции задана как: $-\frac{dv}{dt} = \frac{v^p}{\tau(T)}$; $\tau(T) = \tau_\infty e^{-\frac{E}{RT}}$; $v = \frac{n}{n_0}$, n — концентрация реагирующего вещества.

Здесь мы пренебрегали зависимостью физических констант (плотности и температуропроводности) от температуры, а также изменением объема

при реакции. Однако нетрудно уточнить полученные результаты, учтя указанные зависимости; тогда скорость распространения пламени по отношению к исходной смеси будет отличаться от скорости по отношению к продуктам горения.

Для изотермического диффузионного распространения пламени при автокатализе первого порядка решение уравнения (2) дает: $W = 2\sqrt{\phi D}$, где D —коэффициент диффузии, а ϕ —коэффициент саморазгона (величина, обратная характеристическому времени саморазгона). Здесь скорость реакции задана как $-\frac{dv}{dt} = \phi v(1-v)$. Эта формула была получена ранее Тодесом и Скаловым, однако методы, примененные ими, отнюдь не могут считаться строгими, чем вероятно и объясняется, что указанные авторы не сочли возможным опубликовать свои результаты.

Для случая автокатализа второго порядка («взаимодействие цепей»), сопровождающегося реакцией уничтожения активных центров, получаются пределы распространения и скорость, уменьшающаяся до нуля при приближении к пределу:

$$W = (1 - 2a)\sqrt{\frac{\phi D}{2}},$$

где a —отношение скорости уничтожения активных центров к скорости реакции; формула имеет смысл только при $a < 1/2$; значение $a = 1/2$ дает предел распространения. Здесь скорость реакции задана как: $\frac{dv}{dt} = \phi v^2(1-v) - a\phi v(1-v)$, v —безразмерная концентрация конечного продукта.

Для случаев, имеющих реальное значение, кинетика процесса и условия теплоотдачи столь сложны, что не может быть речи о решении уравнений (1), (2) в общем виде. Однако для каждого частного случая эти решения и искомые значения скорости могут быть найдены посредством численного интегрирования. В указании этого общего метода и приведении уравнений к виду, наиболее удобному для интегрирования, и заключается все содержание общей теории равномерного распространения пламени.

Отметим, что в уравнения (1), (2), а следовательно и в выражение для скорости, входят кроме температуропроводности смеси и коэффициентов диффузии только величины, определяющие скорость и тепловой эффект реакции, но не входит играющая столь существенную роль в предыдущих теориях, но в действительности не имеющая реального смысла величина «температура теплового самовоспламенения смеси в данном сосуде не имеет никакого отношения к тому понятию температуры воспламенения, которое существовало до сих пор в теории распространения пламени.

В заключение рассмотрим работу Льюиса и Эльбе⁽⁵⁾, которые пытались рассчитать скорость распространения пламени с учетом реальной кинетики реакции. В начале работы авторы заявляют, что хотят рассмотреть диффузионное распространение пламени с поджиганием активными центрами—свободными атомами или радикалами. Однако, так как они учитывают только диффузию начальных и конечных продуктов, но не промежуточных, являющихся в данном случае активными центрами (атомы кислорода), то естественно, что в действительности работа никакого отношения к диффузионному распространению не имеет, а представляет собой попытку построить тепловую теорию распространения пламени для одной частной реакции—распада озона. Для упрощения задачи авторы вводят целый ряд совершенно произвольных, ничем не мотивированных допущений:

так, они задают совершенно произвольно распределение температур в зоне пламени, пренебрегают первым членом в уравнении (2) и вторым членом в уравнении (1), вследствие чего последнее совершенно выпадает, и т. д. Тем не менее полученные результаты, пока они написаны в общем виде, не столь далеки от правильных. Произведенное Льюисом и Эльбе сопоставление их теории с экспериментальными данными дает расхождение не более чем в 5 раз, что указанные авторы считают хорошим согласием. Следует однако заметить, что кинетику реакции они считают определяемой скоростью реакции озона с атомным кислородом, считая концентрацию последнего малой. В действительности же простой подсчет показывает, что при температурах фронта пламени с 1 атм озона должно находиться в равновесии по 10 атм атомного и молекулярного кислорода. Таким образом кинетические формулы, вполне пригодные при обычных температурах, при температурах, столь высоких, теряют всякий смысл.

Физико-химическая лаборатория
Академии Наук СССР. Ленинград.

Поступило
5 IV 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Mallard et Le Chatelier, Ann. de Mines, 4, 296 (1883). ² Jouguet, C. R., 156, 872 (1913); 168, 820 (1919). ³ Nusselt, ZS. d. Vereins Deutsch. Ingen., 59, 872 (1915). ⁴ Daniell, Proc. Roy. Soc., 126, A, 393 (1930). ⁵ Lewis a. Elbe, Journ. Chem. Phys., 2, 537 (1934). ⁶ Jost u. Müffling, ZS. phys. Chem., A, 181, 208 (1937).