

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. ПОЛЯКОВ и Я. В. ЖИГАИЛО

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЗРЫВНОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 7 VI 1950)

В нескольких исследованиях (2-3), посвященных изучению механизма образования окислов азота при взрывном горении газовых смесей метана с кислородом в присутствии азота, мы получили результаты, приведшие к постановке вопроса о перерождении цепного механизма в тепловой с ростом давления и размеров реакционных сосудов.

Было установлено, что выход окиси азота с ростом давления и размеров сосудов, сначала растет до значений порядка 1,5-2,0%, а затем падает до 0,4-0,5%, т. е. до выходов, характерных для давлений порядка атмосферного и больших реакторов.

Такую зависимость выхода окиси азота от давления и размеров сосуда трудно объяснить при помощи цепной (4) или тепловой теории (5) взрыва. Эта зависимость, по нашему мнению, неизбежна в связи с перерождением путем тройных столкновений цепного механизма в тепловой, чему содействует повышение и увеличение размеров реакционных сосудов.

Азот участвует в тройных столкновениях, диссоциирует при этом на атомы и превращается в окись азота, что ведет с ростом давления и размеров сосуда к увеличению выхода этого продукта.

Однако это увеличение связано с пределом и с падением выхода окислов азота, в связи с началом превалирования теплового механизма, для которого характерны более низкие выходы окиси азота.

Д. Ф. Франк-Каменецкий (6) считает, что указанная выше зависимость выхода окиси азота от диаметра характерна только для горючих смесей промежуточного состава. Такие смеси, по Франк-Каменецкому, в малых сосудах ведут себя как бедные горючие смеси, у которых выход NO растет с диаметром сосуда, а в больших сосудах они ведут себя как богатые горючие смеси, т. е. выход NO проходит через максимум и начинает падать. Надо признать, что допущение влияния диаметра сосуда на свойства состава горючей смеси вряд ли удовле-

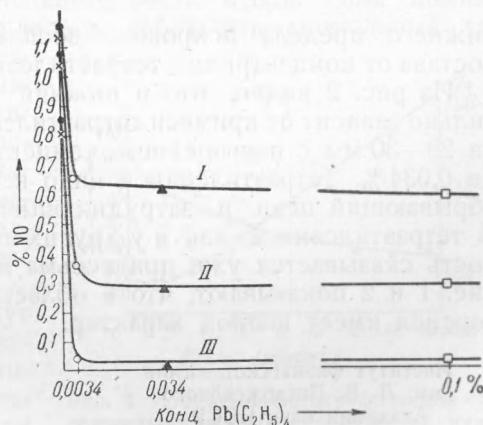


Рис. 1. Зависимость выхода окиси азота от концентрации тетраэтилсвинца при давлениях: I — 300, II — 200, III — 100 мм

теоретично; к тому же оно ничем не доказано. Нами же установлено наличие оптимального выхода в зависимости от диаметра для горючих смесей любого состава.

Ниже будет показана часть полученных в нашей лаборатории новых опытных данных, подтверждающих правильность точки зрения о перерождении цепного механизма в тепловой. Методика исследования в свое время⁽¹⁾ была описана; это будет также сделано в статье, посвященной изложению всех полученных до сих пор данных.

На рис. 1 показана зависимость выхода окиси азота от концентрации примеси тетраэтилсвинца при взрывном горении водорода. Состав смеси был: H_2 —38 %, O_2 —40 %, N_2 —22 %.

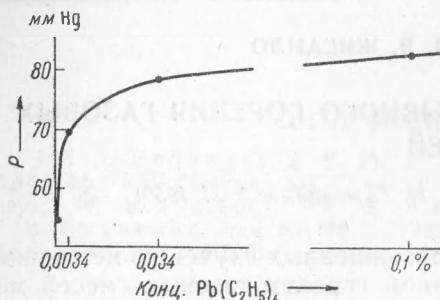


Рис. 2. Зависимость нижнего предела искрового воспламенения горючей смеси водорода (38 %), кислорода (40 %) и азота (22 %) от концентрации тетраэтилсвинца

Из рис. 1 видно, что выход окиси азота весьма сильно зависит от концентрации паров тетраэтилсвинца. Особенно велика эта зависимость при наиболее низких давлениях, при которых цепной механизм лучше развит.

Тетраэтилсвинец как активный ингибитор, повидимому, участвует в обрывающих цепи тройных столкновениях, ведущих к образованию NO с участием азота, и таким путем снижает вероятность образования этого продукта.

На рис. 2 показана зависимость нижнего предела искрового воспламенения горючей смеси того же состава от концентрации тетраэтилсвинца.

Из рис. 2 видно, что и нижний предел воспламенения довольно сильно зависит от примеси тетраэтилсвинца. Нижний предел повышается на 20—30 мм с повышением концентрации тетраэтилсвинца с 0,0034 до 0,034 %. Тетраэтилсвинец явно ведет себя как активный ингибитор, обрывающий цепи и затрудняющий воспламенение горючей смеси. У тетраэтилсвинца, как и у других ингибиторов, наибольшая эффективность оказывается уже при весьма малых его концентрациях. Кривые рис. 1 и 2 показывают, что в области невысоких давлений взрывное горение имеет цепной характер.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук СССР

Поступило
3 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. В. Поляков, А. Г. Элькенбард и Р. И. Генкина, ЖФХ, 13, 464 (1939).
- 2 М. В. Поляков и Р. И. Генкина, ЖФХ, 13, 1411 (1939).
- 3 М. В. Поляков, Л. А. Костюченко и Д. С. Носенко, ЖФХ, 18, 115 (1944).
- 4 Н. Н. Семенов, Цепные реакции, М., 1934.
- 5 Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, М., 1947.
- 6 Д. А. Франк-Каменецкий, Acta Physicochim. URSS, 22, 27 (1947).
- 7 Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, Изд. И. Л., М., 1948.