Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. АЛИЕВ, А. И. РОЗЛОВСКИЙ и Ю. Х. ШАУЛОВ

О НОРМАЛЬНЫХ СКОРОСТЯХ ПЛАМЕНИ АЦЕТИЛЕНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 X 1954)

Среди всех изучавшихся когда-либо горючих смесей ацетилено-кислородные оказались наиболее быстро горящими и потому представляют большой интерес. Первые измерения нормальной скорости их пламени производились Эльбе и Менстером (1) методом бунзеновской горелки. Х. А. Ракипова, Я. К. Трошин и К. И. Щелкин (2) подвергли справедливой критике результаты опытов Эльбе и Менстера, считая их заниженными в связи с использованием этими авторами горелок весьма малого диаметра.

Х. А. Ракипова, Я. К. Трошин и К. И. Щелкин провели ряд измерений скорости пламени ацетилено-кислородных смесей в интервале содержаний ацетилена от 22 до 76% C_2H_2 методом мыльного пузыря (3). Как известно, при этом непосредственное измерение дает скорость пламени в отношении неподвижных продуктов реакции u_f. Авторы получили своеобразную зависимость величины u_f от содержания ацетилена с двумя максимумами при 32,5 и 57% C_2H_2.

Такая особенность не наблюдается у других горючих смесей, имеющих, как правило, один максимум скорости вблизи стехиометрического состава. Мы сочли целесообразным проверить это обстоятельство и измерили скорости пламени в ацетилено-кислородных смесях при 25° С и начальном давлении 1 ата, фотографируя на вращающуюся пленку распространение сферического пламени в жесткой бомбе. В этих условиях начальная стадия горения (до 30—40% всего пути пламени) протекает при практически постоянном давлении и может быть использована для измерения скорости пламени.

Опыты проводились в сферической стальной бомбе с внутренним диаметром 22 см. Пламя фотографировалось через диаметральную щель шириной в 2 мм, закрытую окном из плексигласа. Смесь поджигалась в центре бомбы при пережигании тонкой манганиновой нити. Зажигание синхронизировалось с закрыванием объектива фоторегистра для отсечения свечения продуктов реакции. Смеси составлялись поочередным впуском компонентов в предварительно эвакуированную бомбу с дозировкой по их парциальным давлениям.

Газы брались из баллонов. Хотя баллонный ацетилен обычно мало загрязнен (4) (Щелкин и др. получали ацетилен из карбида кальция), в большей части опытов мы предварительно его очищали. Ацетон удалялся вымораживанием при —35—40°С, возможные примеси фосфористого и сернистого водорода — барботированием через растворы бихромата калия и сернокислой меди, так же как у Щелкина и сотр. Как видно из дальнейшего, очистка не вносит никаких изменений. То же относится к пользованию газами, полученными разновременно и с разных заводов.

Я. Б. Зельдовичем и А. И. Розловским ([5]), а затем Х. А. Ракиповой, Я. К. Трошиным и К. И. Щелкиным был обнаружен эффект ускорения быстрых сферических пламен и возникновения сферической детонации. Это явление было объяснено Я. Б. Зельдовичем и А. И. Розловским автотурбулизацией нормального горения, предсказанной Л. Д. Ландау ([6]).

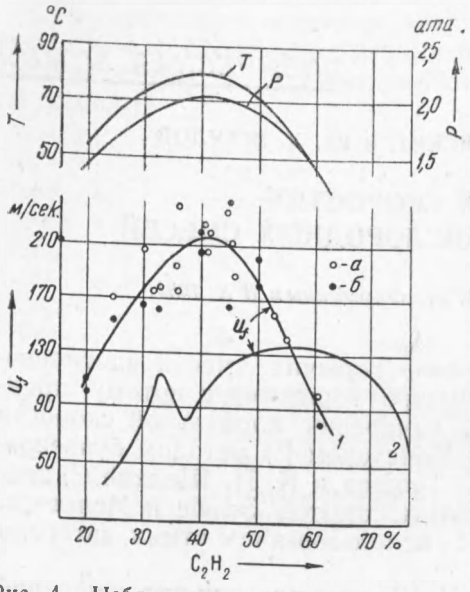


Рис. 1. Наблюдаемые скорости горения ацетилено-кислородных смесей и состояние исходной смеси в ударной волне. *а* — с очисткой, *б* — без очистки

Высказывания Щелкина и сотр. по этому поводу аналогичны, хотя и не вполне последовательны. В связи с явлением ускорения пламени Ракипова, Трошин и Щелкин приводят для каждого опыта минимальное — начальное, максимальное — конечное и среднее значения скорости пламени.

Хотя в наших опытах также наблюдалось ускорение пламени, мы приводим одни минимальные значения скорости, и не только потому, что в жесткой бомбе конечная стадия горения осложнена ростом давления. Величина максимальной скорости и в мыльном пузыре характеризует, помимо свойств горючей смеси, еще и случайную величину начальных размеров газового заряда и потому представляется нам несущественной. Наоборот, минимальная скорость присуща невозмущенному фронту пламени и является основной характеристикой горючей смеси. Результаты опытов приведены на рис. 1 (кривая *1*), на котором для сравнения нанесена так же кривая Ракиповой, Трошина и Щелкина (кривая *2*, без точек).

Как видно из рис. 1, наши опыты не только не подтверждают существования двух максимумов, но дают значительно бо́льшие скорости пламени. В пределах допустимого разброса точек зависимость скорости пламени от состава характеризуется обычной кривой с одним максимумом примерно при 42% C_2H_2. Полученные результаты заставляют нас усомниться в правильности экспериментальных данных Щелкина и сотр.

Для вычисления нормальной скорости u_n по заданному u_f необходимо определить изменение плотности ρ при сгорании. Состояние продуктов реакции мы вычисляли по методу Я. Б. Зельдовича и А. И. Полярного ([7]). При вычислении отношения плотностей газа до и после сгорания μ нужно учитывать, что исходная смесь заметно сжата и нагрета ударной волной впереди фронта пламени ввиду его значительной скорости. Давление P и температура T в ударной волне, вычисленные по найденным нами значениям u_f (усредненная кривая), приведены на рис. 1. Максимальное давление достигает 2 ата, температура 81 °C.

В расчетах мы пренебрегаем небольшим повышением давления во фронте пламени. Для наиболее быстро горящих смесей в наших опытах эта величина не превышает 3,5% общего давления. Следует также оговорить, что все расчеты выполнены для одномерного распространения ударной волны, которая в сферической задаче несколько слабее. При сравнении с данными Щелкина и сотр. это не вносит

расхождений, поскольку и они не учитывают трехмерного процесса.

На рис. 2, *1* представлены результаты наших вычислений температуры горения T_b и отношения плотностей μ. На рис. 3 даны значения нормальной скорости пламени, вычисленные по нашим u_f (усредненным) и μ (кривая *1*). Величины u_n очень велики; максимальная u_n в 1,7 раза превосходит соответствующее значение для водороднокислородных смесей, наиболее быстро горящих после ацетилено-кислородных. Из рис. 3 следует, что нормальная скорость пламени ацетилено-кислородных смесей достигает максимума у смеси $C_2H_2+2O_2$.

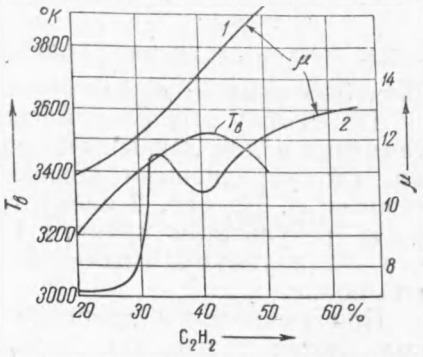


Рис. 2. Состояние продуктов сгорания

Для пересчета значений u_n к исходному состоянию несжатого газа необходимы сведения о влиянии температуры и давления на нормальную скорость исследуемых смесей. Таких данных у нас нет. Попытку Щелкина и сотр. воспользоваться для этой цели представлениями Пассауэра [8] и Даниеля [9] мы считаем неудачной.

Недостаточность уравнения Пассауэра для влияния температуры на u_n была подробно разъяснена Г. А. Барским и Я. Б. Зельдовичем [10]. Предполагаемая зависимость $u_n \sim \rho^{-1/2}$ в свете современных воззрений [11] должна отвечать первому порядку реакции (эффективному) в пламени, однако для такого утверждения нет никаких оснований.

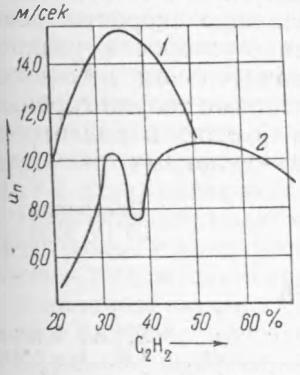


Рис. 3. Нормальные скорости пламени ацетилено-кислородных смесей

По своим экспериментальным значениям u_f Ракипова, Трошин и Щелкин вычисляют две характеристики скорости пламени (в наших обозначениях):

$$u_n' = \frac{u_f}{\pi}; \qquad u_n'' = u_n' \frac{P_2}{P_1},$$

где π — отношение объемов пламенной сферы с радиусом R в конце горения и мыльного пузыря с радиусом r до поджигания. Здесь и в дальнейшем индексы 2, 1 и b относятся к сжатой, исходной горючим смесям и продуктам реакции, соответственно. Величину π авторы определяют по своим фоторегистрациям: $\pi = (R/r)^3$. Величины u_n' и u_n'' авторы именуют «условными» нормальными скоростями пламени. Величина u_n'' характеризует, по их мнению, нормальную скорость, исправленную на неполное увеличение объема при сгорании в связи со сжатием смеси в ударной волне. Такая поправка, однако, неточна. Обозначая через η изменение числа молекул при сгорании, найдем:

$$u_f / u_n(T_2, P_2) = \eta \frac{T_b}{P_2}.$$

Поскольку величина R отвечает газам в состоянии P_2, T_b, а r — в состоянии P_1, T_1,

$$\left(\frac{R}{r}\right)^3 = \eta \frac{T_b P_1}{T_1 P_2} = \eta \frac{T_b}{T_2}\left(\frac{T_2}{T_1}\frac{P_1}{P_2}\right),$$

т. е. поправка к u_n' должна быть равна $\frac{T_1}{T_2}\frac{P_2}{P_1}$, а не $\frac{P_2}{P_1}$. Мы определяем непосредственно величину $\eta\frac{T_b}{T_2}$. Величины u_n'' представлены на рис. 3 (кривая *2*) для сравнения с нашими данными.

По смыслу вычислений Ракиповой, Трошина и Щелкина $\mu = \pi P_1 / P_2$. Значения μ для данных авторов, вычисленные при помощи их графиков (по усредненным кривым), приведены для сравнения на рис. 2 (кривая *2*). Из рис. 2 следует, что данные Щелкина и сотр. противоречат результатам прямого термодинамического расчета. Оговорим, что эти результаты слабо зависят от состояния исходной смеси в ударной волне.

При вычислении давления газа в ударной волне Щелкин и сотр. пользуются уравнением Бернулли. Вычисление по адиабате Гюгонио дает значительно больший прирост давления. Так, для максимального (по данным авторов) $u_f = 242$ м/сек при 62% C_2H_2 по Бернулли $P_2 - P_1 = 0{,}29$ ата, по адиабате Гюгонио — 1,23 ата. Следует также указать, что ни u_n', ни u_n'', вычисленные для участков ускоренного распространения, нельзя именовать нормальной скоростью горения. На этих участках пламя возмущено, и его распространение по определению не является нормальным.

В заключение добавим, что как видно из рис. 2, на участке от 32,5 до 37,5% C_2H_2 температура горения возрастает от 3250 до 3360 °К. На этом же участке величина u_n, по данным Щелкина с сотр., уменьшается от 10,3 до 7,4 м/сек, что отвечает падению скорости реакции в пламени в 2 раза ([11]). Сильное падение скорости реакции в пламени на участке повышения T_b при незначительном изменении состава трудно согласовать с основными положениями теории горения.

Выражаем благодарность Я. Н. Насирову за помощь в подготовке установки и Р. А. Рустамову за выполнение численных расчетов.

Институт физики и математики
Академии наук Азерб.ССР

Поступило
29 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. v. Elbe, M. Menster, J. Chem. Phys., **13**, 89 (1945). [2] Х. А. Ракипова, Я. К. Трошин, К. И. Щелкин, ЖТФ, **17**, 1397 (1947). [3] F. W. Stevens, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1897 (1926). [4] Н. Ньюлэнд, Р. Фогт, Химия ацетилена, 1947. [5] Я. Б. Зельдович, А. И. Розловский, ДАН, **57**, 365 (1947). [6] Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **14**, 240 (1944). [7] Я. Б. Зельдович, А. И. Полярный, Расчеты тепловых процессов при высоких температурах, 1947. [8] H. Passauer, Gas- u. Wasserfach, **73**, 313, 343, 369 (1910). [9] P. Daniel, Proc. Roy. Soc., **126**, 393 (1930). [10] Г. А. Барский, Я. Б. Зельдович, ЖФХ, **25**, 523 (1951). [11] Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, 1944.