

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. И. АБУГОВ

**О ВОСПЛАМЕНЕНИИ ГАЗОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАХ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБМЕНА С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 VII 1954)

1. Теория теплового воспламенения газов рассматривает условия воспламенения гомогенной газовой смеси, заключенной в сосуде постоянного объема*.

Обобщение тепловой теории путем рассмотрения воспламенения газов при различных формах энергетического обмена с окружающей средой (передачи тепла и совершения механической работы) позволяет расширить рамки применения теории к анализу процессов горения, особенно в технических установках, и создает новые возможности объяснения ряда явлений, наблюдающихся в сложных технических процессах горения, соображениями теплового характера.

2. Для возможности применения термодинамического метода к исследованию процессов воспламенения введем взамен процессов химического преобразования такой фиктивный внешний теплоподвод, который по своим энергетическим результатам был бы равноценен химическим реакциям.

С целью упрощения задачи исследования теплового воспламенения воспользуемся приближенным методом: будем рассматривать зависимость средней температуры реагирующей газовой смеси от времени без учета распределения температуры в пространстве. В качестве исходного уравнения возьмем уравнение 1 закона термодинамики $dU = dQ - p dV$. Считая газ идеальным и пренебрегая изменением его молекулярного состава вследствие химических реакций, преобразуем предыдущее уравнение к виду $dT = (dQ_{x.p.} - dQ_{ст}) \frac{1}{Mc_v} - (k - 1) d \ln V \cdot T$, где $dQ_{x.p.}$ и $dQ_{ст}$ — элементарные количества тепла, получаемого от химических реакций и отводимого в стенки, соответственно. Здесь U — внутренняя энергия; p — давление; V — объем; T — температура; c_v — теплоемкость; $k = c_p / c_v$; M — число молей газа.

Рассматривая реакции 1-го порядка и не учитывая выгорания реагирующего газа, имеем $\frac{1}{Mc_v} dQ_{x.p.} = q W d\tau$, где скорость химической реакции $W = K e^{-E/RT}$, причем K и E определяются экспериментальным путем и для данной смеси газов приближенно принимаются постоянными**;

$q = H_{см} / c_v$; $H_{см}$ — тепловой эффект реакции. Примем, что изменение объема камеры, в которой находится реагирующий газ, по времени определено условиями задачи, т. е. $V(\tau)$ задано***. Зависимость температуры реагирующего газа от вре-

* При $V = \text{const}$ энергетический обмен реагирующих газов с окружающей средой происходит только в форме передачи тепла.

** В тепловой теории учитывают только наиболее общие закономерности химической кинетики (экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры), не вникая в детали механизма химической реакции.

*** Например, кривошипный поршневой двигатель, прокручиваемый с постоянным числом оборотов от внешнего источника энергии.

мени при сделанных допущениях может быть выражена дифференциальным уравнением:

$$\frac{dT}{d\tau} = \left(qW - \frac{1}{Mc_v} \frac{dQ_{ст}}{d\tau} \right) - (k-1) \frac{d \ln V}{d\tau} T. \quad (1)$$

3. В зависимости от условий, в которых находится реагирующий газ, значимость той или другой формы энергетического взаимодействия его с окружающей средой может в сильной степени изменяться. Особый интерес представляет анализ условий воспламенения в двух крайних случаях:

1) $V = \text{const}$. Из уравнения (1), принимая приближенно $\frac{1}{Mc_v} \frac{dQ_{ст}}{d\tau} = \mu(T - T_{ст})^*$, получаем:

$$\frac{dT}{d\tau} = qW - \mu(T - T_{ст}). \quad (2)$$

Количественная теория теплового воспламенения газов при $V = \text{const}$ впервые была разработана Н. Н. Семеновым⁽¹⁾ и в дальнейшем развита О. М. Тодесом⁽²⁾ и Д. А. Франк-Каменецким⁽³⁾.

2) $dQ_{ст} = 0$. При этом энергетический обмен реагирующего газа с окружающей средой происходит в форме механической работы.

4. Во всех случаях изменения состояния газа с большими скоростями и совершением большой удельной работы ** допущение $dQ_{ст} = 0$ вполне приемлемо (так как при этом отношение $dQ_{ст}/pdV$ мало).

В случае $dQ_{ст} = 0$ получаем из уравнения (1)

$$\frac{dT}{d\tau} = \left[q \frac{W}{T} - (k-1) \frac{d \ln V}{d\tau} \right] T, \quad (3)$$

где $d \ln V / d\tau$ определяется заданной функцией $V(\tau)$. Примем, что эта функция является периодической и что энергетический обмен реагирующего газа с окружающей средой изменяется не только по величине, но и по знаку (т. е. будем рассматривать воспламенение в условиях быстрого сжатия — расширения).

В случае изэнтропического процесса изменения состояния газа (нерагирующий газ) из уравнения (3) получаем $\frac{dT}{d\tau} = -(k-1) \frac{d \ln V}{d\tau} T$ и, интегрируя, находим $T_s = \text{const} / V^{k-1}$. Интегральные кривые, соответствующие этому случаю (изэнтропические кривые), нанесены на рис. 1 пунктиром; при τ_0 , τ_2 и τ_4 имеем точки экстремумов (точки, соответствующие τ_0 и τ_4 , находятся за пределами графика) и при τ_1 и τ_3 — точки перегиба.

При наличии химических реакций из уравнения (3) получаем: $T = \frac{\text{const}}{V^{k-1}} e^{\int q \frac{W}{T} d\tau}$. Решение этого уравнения возможно только приближенным способом.

5. Исследуем уравнение (3), не интегрируя его, воспользовавшись методом графического изображения интегральных кривых, который дает хорошее общее представление о природе решения. С этой целью для заданной смеси газов (считая, что постоянные величины E , K и др. для нее известны) находим координаты точек экстремумов ($dT/d\tau = 0$) и точек перегиба ($d^2T/d\tau^2 = 0$). На рис. 1 приведен график $T - \tau$, на котором нанесены кривая точек экстремумов (демар-

* Коэффициент μ пропорционален поверхности стенок камеры и коэффициенту теплоотдачи от газа к стенкам; температуру стенок $T_{ст}$ считаем неизменной.

** Например, процессы воспламенения в пульсирующих двигателях различных типов, в том числе и в поршневых двигателях, воспламенение в скоростном потоке газа и т. д.

кационная линия I)* и кривая точек перегиба (демаркационная линия II), а также даны изэнтропические кривые T_s , соответствующие различным значениям начальной температуры T_0 . Относительное расположение изэнтропических кривых и демаркационных линий позволяет установить условия воспламенения.

При малой величине T_0 интегральная кривая $T(\tau)$ (линия I), практически совпадая на участках I и II с изэнтропической кривой, пересекает демаркационную линию II (меняет направление выпуклости) и далее, натолкнувшись на демаркационную линию I , поворачивает вниз. При этом получается небольшой разогрев $(T - T_s)^{**}$, и воспла-

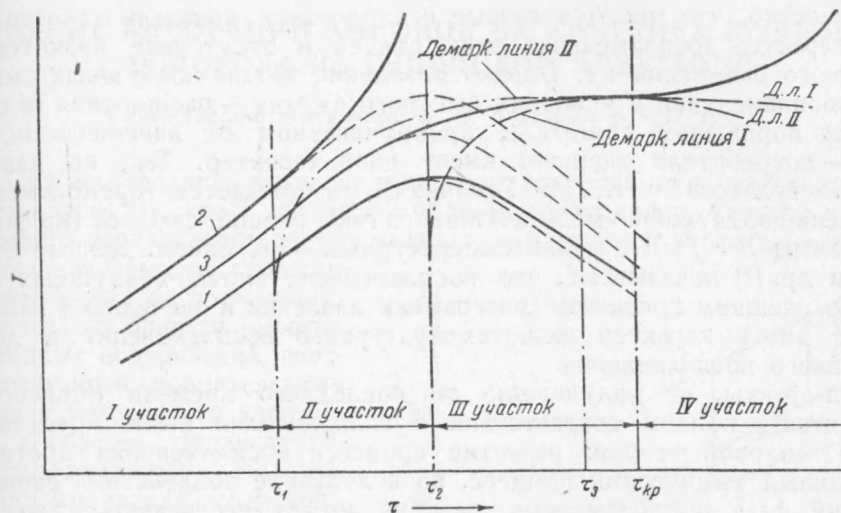


Рис. 1

менения фактически не происходит. При большой величине T_0 положение существенно меняется. Интегральная кривая (линия 2) проходит выше демаркационной линии II , при этом уже на участке I (или в начале участка II) имеет место заметный рост температуры вследствие химической реакции; в результате прогрессивного увеличения температуры и скорости химических реакций происходит воспламенение.

В промежуточном случае интегральная кривая может попасть в зону между демаркационными линиями I и II и, продвигаясь на участке III между ними (см. линию 3 на рис. 1) с относительно небольшим разогревом (вследствие отбора механической работы от реагирующего газа к окружающей среде), снова пересечь демаркационную линию II , в результате чего произойдет переход к режиму ускоренного повышения температуры, т. е. к воспламенению. Таким образом, условием воспламенения на участке III и примыкающем участке II является $d^2T/d\tau^2 \geq 0$. Критические условия воспламенения соответствуют концу участка III , для которого возможно получение максимального разогрева***.

6. Анализ особенностей кинетики процесса воспламенения на различных участках, обусловленных изменением условий энергетического обмена реагирующего газа с окружающей средой, позволяет объяснить

* О. М. Тодес (2) при исследовании теплового воспламенения в условиях $V = \text{const}$ пользовался демаркационной линией I (кривой точек экстремумов).

** Приближенно можно оценить разогрев, проводя к изэнтропической кривой касательную с наклоном $\tan \beta = (dT/d\tau)_{T_{2s}}$.

*** Граница между участками III и IV соответствует $\tau = \tau_{кр}$, при котором $d^2 \ln V/d\tau^2 = 0$. Поэтому при $\tau_{кр}$ пересекаются демаркационные линии I и II (демаркационная линия I , являвшаяся на участке III кривой точек максимумов, на участке IV становится кривой точек минимумов).

протекание процессов воспламенения и горения в технических установках, в частности в поршневых двигателях. Отметим своеобразную форму интегральных кривых на участке III, внешне сходную с двухстадийным воспламенением (линия 3 на рис. 1) или с низкотемпературным окислением* (линия 1 на рис. 1), но фактически получающуюся в результате воздействия внешних условий (энергетического обмена) на протекание химических реакций при неизменном их механизме (определяемом постоянными величинами E и K)**.

Для подтверждения этих результатов, вытекающих из тепловой теории, рассмотрим воспламенение метано-воздушных смесей.

Известно, что многочисленные исследования показали одностадийный характер воспламенения этих смесей и отсутствие низкотемпературного окисления их. Однако поведение метано-воздушных смесей при воспламенении в условиях быстрого сжатия — расширения (в опытах на поршневом двигателе, прокручиваемом от внешнего источника — потребителя энергии) имеет иной характер. Так, по данным Е. А. Чудакова и К. И. Генкина⁽⁴⁾, наблюдается предпламенное окисление воздушной смеси метанового газа, внешне сходное (по форме диаграммы $p = f(\tau)$) с низкотемпературным окислением. Данные Эгертона и др.⁽⁵⁾ показывают, что воспламенение метано-воздушных смесей по внешним признакам (диаграммам давления и свечению в камере) может иметь характер низкотемпературного воспламенения и двухстадийного воспламенения.

Эти факты, не получившие до последнего времени объяснения, находятся в полном соответствии с изложенными выше представлениями тепловой теории: развитие процесса воспламенения протекает как единый химический процесс, но вследствие воздействия внешних условий фаза предпламенных реакций может растягиваться во времени или же, при неблагоприятных внешних условиях, процесс может прерваться в этой фазе. В свете этого следует признать недостаточно обоснованными в методическом отношении работы^(6, 7), появившиеся в американских журналах, в которых на основании диаграмм давления (и регистрации излучения в работе⁽⁷⁾) устанавливается наличие двухстадийного воспламенения с различным механизмом химических реакций.

В заключение отметим, что проведение на поршневом двигателе кинетических опытов с широким использованием воздействия внешних условий на развитие окислительного процесса в сочетании с детальным анализом продуктов реакций дает химической кинетике новые экспериментальные средства и может позволить получить ценные данные по кинетике быстрых химических реакций.

Пользуюсь случаем выразить благодарность акад. Н. Н. Семенову за ценные замечания, высказанные при ознакомлении с работой.

Поступило
12 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, ЖРФХО, часть физ., 60, 4, 241 (1928); Усп. физ. наук, 23, 3, 251 (1940); 24, 4, 433 (1940). ² О. М. Тодес, ЖФХ, 4, 1, 71 (1933); 13, 7, 868 и 11, 1594 (1939); 14, 8, 1026 (1940). ³ Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 13, 6, 738 (1939); 20, 2, 139 (1946). ⁴ Е. А. Чудаков, К. И. Генкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 251, фиг. 7 (1953). ⁵ A. Egerton, N. P. W. Moore, W. T. Lin, Nature, 167, No. 4240, 191, Fig. 1—2 (1951). ⁶ W. J. Levedahl, F. L. Howard, J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 4, 301 (1951). ⁷ D. L. Pastell, SAE Quart. Trans., 4, 4, 571 (1950).

* Под 'низкотемпературным (холоднопламенным) окислением' понимается процесс с особыми кинетическими закономерностями, существенно отличающимися от закономерностей высокотемпературного окисления.

** Аналогичное протекание интегральных кривых вблизи границы воспламенения получается при изменении других факторов, зависящих от внешних условий, как то: начального давления, периода функции $V(\tau)$, отношения V_0/V_2 .