Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Л. Н. ХИТРИН и С. А. ГОЛЬДЕНБЕРГ

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ГРАНИЦЫ ЗАЖИГАНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В ПОТОКЕ

Известны попытки рассматривать явление концентрационных границ воспламенения газовых смесей как результат разрывных изменений в скоростях химических превращеней ([1-3]). Трактовка границ с точки зрения общих условий устойчивости статистических систем, способных к химическим превращениям, дана А. С. Предводителевым ([4]).

Применительно к высокотемпературным (пламенным) процессам горения существование границ и все их основные свойства могут быть получены и с чисто тепловой точки зрения, если отправляться от результатов расчета зажигания газовых смесей накаленным телом ([5]).

Как показано, общее выражение для определения критических характеристик зажигания накаленным телом в случае реакций второго порядка имеет вид:

$$\left(\frac{\mathrm{Nu}}{d}\right)^2\left(\frac{T_s-T_0}{T_0}\right)^2=\frac{2QRK_0'C_0^2}{\lambda E}e^{-E/RT_s}\left\{\left(\frac{T_к-T_s}{T_к-T_0}\right)^2+\right.$$
$$\left.+2\frac{(T_к-T_s)RT_s^2}{(T_к-T_0)^2E}+2\frac{(RT_s^2)^2}{(T_к-T_0)^2E^2}\right\}. \qquad (1)$$

Здесь: Nu — критерий Нуссельта; d — определяющий размер тела; T_s — его температура; T_0 — температура среды; $T_к$ — конечная температура горения; C_0 — концентрация горючего (моль/см³); λ — коэффициент теплопроводности; E — энергия активации; Q — теплота реакции (кал/моль горючего);

$$K_0'=K_0(1-N_а)(1-N_г)\frac{x(1-x)}{x}, \qquad (2)$$

где K_0 — константа скорости реакции; $N_а$ и $N_г$ — доли инертного газа в окисляющей среде (атмосфере) и в горючем; x — относительная доля горючего в смеси, включая инертную часть.

Действие накаленного тела сводится к созданию в газе около тела такой температуры $T=T_s$, при которой от тела, как от источника зажигания, начинает распространяться пламя. Очевидно, что потребная для этого температура T_s не может быть выше температуры пламени T_f. Если ввести эту величину в соотношение (1), то оно дает общее условие для критических (предельных) температур пламени и, следовательно, условие для расчета концентрационных границ зажигания накаленным телом.

Получение точных значений температур во фронте пламени требует специальных опытов. Принимая во внимание, что температура

T_f близка к конечной температуре горения $T_к$, которую можно рассчитать, т. е. $T_f \simeq T_к$, из (1) приближенно следует:

$$\frac{Nu}{d} = \left(\frac{T_к}{T_к - T_0}\right)^2 \frac{\rho_0 T_0}{\sqrt{\lambda}} \sqrt{4K_0(1-N_а)(1-N_г)\frac{QR^3}{M^2E^3}} \sqrt{x(1-x)}\, e^{-E/2RT_к}, \quad (3)$$

где M — молекулярный вес горючего.

Для заданных значений $N_а$ и $N_г$ и принимая во внимание, что $\rho_0 T_0 = \rho_н P \cdot 273$, где $\rho_н$—плотность при 273 °К и P — давление в атмосферах, выражение (3) можно записать проще *:

$$\frac{Nu}{d} = \left(\frac{T_к}{T_к - T_0}\right)^2 \frac{B}{\sqrt{\lambda}} P \sqrt{x(1-x)}\, e^{-E/2RT_к}. \quad (4)$$

Ввиду того, что $T_к$ связана с составом смеси, соотношения (3) и (4) дают искомую связь между концентрационными границами зажигания и следующими характеристиками системы: кинетическими константами B и E, формой и размером зажигателя, скоростью потока, начальной температурой и давлением смеси.

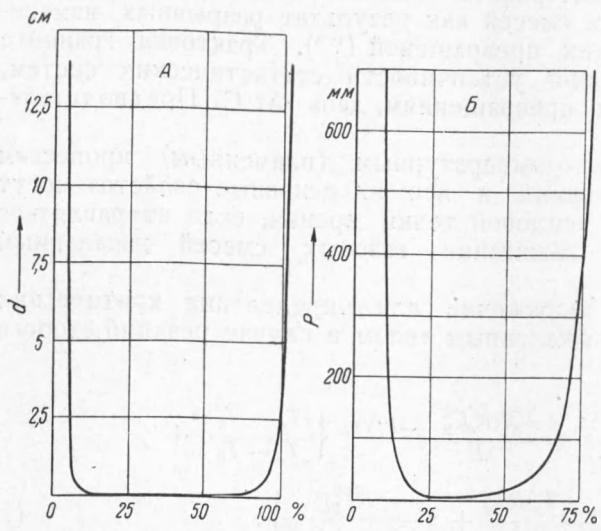


Рис. 1. A — светильный газ; $Б$ — водород, $d = 5$ мм

Для получения основных закономерностей изменения концентрационных границ зажигания, выражение (4) можно еще упростить, поскольку анализ показывает, что при возможном изменении $e^{-E/2RT_к}$ в тысячи раз, множитель $\frac{1}{\sqrt{\lambda}}\left(\frac{T_к}{T_к - T_0}\right)^2 \sqrt{x(1-x)}$ изменяется всего в несколько раз. Поэтому, полагая этот множитель постоянным, получим:

$$\frac{Nu}{d} = B_1 P e^{-E/2RT_к} \quad (5)$$

в качестве приближенного простейшего условия для концентрационных границ зажигания.

Интересны два случая процесса.

1. В покоящейся среде для сферического тела $Nu = 2$, и (5) дает

$$T_к = \frac{\frac{E}{2R}\lg e}{\lg\left[B_1 P \frac{d}{2}\right]}. \quad (6)$$

Тип граничных кривых в этом случае показан на рис. 1 в виде зависимости концентрационных границ от d и P (расчет сделан для случая светильного газа и водорода, константы для которых определены в [5]).

---

* K_0 полагаем не зависящей от давления.

Кривые показывают, что при увеличении диаметра, как и при увеличении P, границы достигают практически постоянных значений, отличных от 0 и 1*. Качественно картина в отношении влияния давления полностью согласуется с опытом ([7]).

2. В быстро движущейся среде, когда имеет место закон $\mathrm{Nu} = A \cdot \mathrm{Re}^{0.5}$ (внешний теплообмен),

$$T_к = \frac{\frac{E}{R} \lg e}{\lg \left[\left(\frac{B_1}{A} \right)^2 \frac{d}{W} \nu \right]}, \qquad (7)$$

где ν — кинематическая вязкость; W — скорость потока.

Характер зависимости границ зажигания от скорости потока для разных d показан на рис. 2 для пентана (исходные данные из ([5,6])). Кривые имеют типичный вид граничных кривых стабилизации пламени при помощи тел плохо обтекаемой формы ([8,9]). Существенно, что и в количественном отношении результаты расчета дают достаточно близкие к опыту значения критических скоростей.

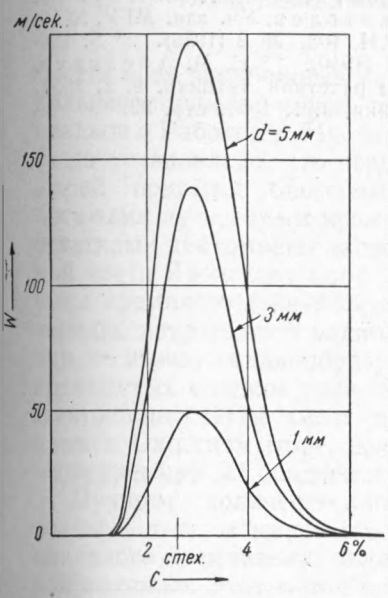


Рис. 2

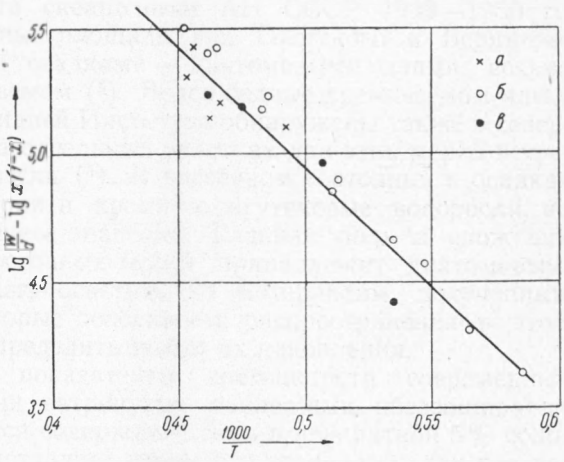


Рис. 3. Пропан (технический), сферический стабилизатор. *а* — диаметр 2,5 мм; *б* — 5,3 мм; *в* — 13,0 мм

Для получения точного количественного соответствия необходимо знание величин B и E для данного горючего газа. Эти значения могут быть получены при помощи соотношения (4) с использованием тех или иных опытных данных (влияние d, W, P), в частности, опытных данных по срыву пламени со стабилизаторов ([8]). Результаты расчета в этом случае приводят к линейной связи между $\lg \frac{W}{d} - \lg x(1-x)$ и $\frac{1}{T_к}$ в соответствии с соотношением (4) (см. рис. 3). Энергия активации для пропана оказывается равной $\sim 43\,000$. Это значение несколько выше определенных ранее для других горючих ([5]), что, возможно, связано с условием $T_f \simeq T_к$.

Таким образом, развитая тепловая теория концентрационных границ зажигания покоящихся и движущихся газовых смесей позволяет:

* Расчет для очень малых d, вообще говоря, неоправдан, так как при выводе соотношения (1) предполагалось, что толщина прилегающего к телу слоя газа, в котором идет реакция, много меньше d.

1) установить наличие типичных резко очерченных областей зажигания газовых смесей (границ распространения пламени), не связанных с предположением о разрывном характере изменения скоростей химических превращений; 2) определять надежные эффективные кинетические характеристики пламенных процессов в газовых смесях; 3) рассчитывать значения критических параметров зажигания в различных условиях (разные P, T_0, W и d), пользуясь лишь основными характеристиками горючей смеси.

Энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. [2] А. П. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, 1949. [3] Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, 1951. [4] А. С. Предводителев, Уч. зап. МГУ, № 10, 1951. [5] Л. Н. Хитрин, С. А. Гольденберг, ДАН, **103**, № 2 (1955). [6] S. Paterson, Phil. Mag., **28**, № 186, 1 (1939); **30**, № 203, 437 (1940). [7] Е. М. Абезгауз, Вестн. МГУ, № 10 (1946). [8] Г. Вильямс, Вопросы ракетной техники, в. 2, 1951, стр. 61. [9] Д. Лонгвелл, Вопросы ракетной техники, в. 1, 1951, стр. 82.