

По абсолютной величине в лучшем согласии с результатами опытов находится расчет, выполненный для среднего значения коэффициента кинематической вязкости.

Зависимость времени горения частиц от температуры воздуха при постоянной скорости потока представлена на рис. 3.

Как видим, с ростом температуры воздуха время горения частицы возрастает. Этот интересный результат связан с уменьшением величины критерия Рейнольдса (с ростом температуры увеличивается коэффициент кинематической вязкости воздуха), тогда как эффективная температура горения остается практически неизменной.

На рис. 4 дана зависимость времени горения от обменного содержания кислорода с азотом¹. Расчетные зависимости качественно хорошо согласуются с результатами опытов. В том случае, когда расчет проведен для среднего значения коэффициента кинематической вязкости, наблюдается несколько лучшее количественное согласие экспериментальных и расчетных значений времени горения.

*Поступила в редакцию
4/IV 1970*

ЛИТЕРАТУРА

1. D. B. Spalding. Fuel, 1953, 32, 2.
2. Ф. А. Агафонова, М. А. Гуревич, Е. Ф. Тарасова. Условия устойчивости горения единичных капель жидкого топлива. Третье Всесоюзное совещание по теории горения, т. II. М., 1960.
3. Л. А. Клячко, А. В. Кудрявцев. ПМТФ, 1963, 6.
4. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3.
5. N. Frössling. Gerl. Beitr. Geophys., 1938, 52, 1.
6. А. П. Сокольский, Ф. А. Тимофеева. В сб. «Исследование процессов горения натурального топлива». М.—Л., Госэнергоиздат, 1948.

УДК 536.46

О МЕХАНИЗМЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*В. С. Бабкин, А. В. Вьюн
(Новосибирск)*

Скорость распространения ламинарного пламени при цепном механизме реакции зависит от температуры и концентрации активных центров в зоне пламени. Именно в результате цепного механизма реакции и значительной концентрации активных центров происходит сдвиг максимальной скорости пламени по отношению к максимуму тепловыделения, соответствующему стехиометрическому составу. В воздушных углеводородных пламенах, как известно, максимум скорости расположен в области богатых смесей, где и максимум равновесной концентрации атомов водорода. Эти факты с учетом высокой диффундирующей способ-

¹ Экспериментальные точки для горения в воздухе ($m_{\text{ок}\infty} = 0,21$) получены путем осреднения результатов многих измерений.

ности атомов водорода согласуются с предположением об их доминирующей роли в распространении пламени.

В работе [1] показано, что изменение нормальной скорости в зависимости от давления и других параметров можно поставить в соответствие с изменением равновесной концентрации активных центров. С ростом давления и уменьшением скорости пламени происходит соответствующее понижение относительной концентрации атомов Н, О и радикала ОН.

В отличие от кислородных пламен и как следствие слабой диссоциации

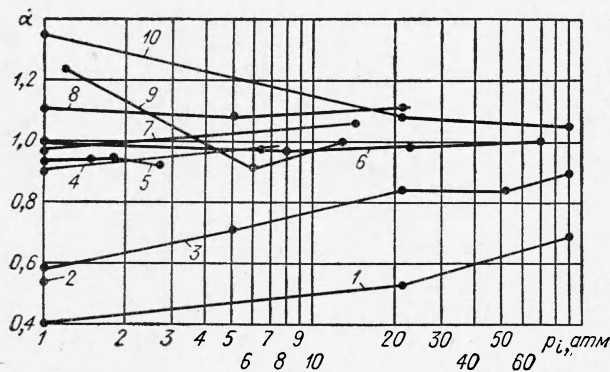


Рис. 1. Зависимость коэффициента избытка окислителя при максимальной скорости пламени от давления.

7 — $\text{H}_2\text{—O}_2$ [4]; 8 — $\text{H}_2\text{—NO}$ [2]; 9 — $\text{H}_2\text{—NO}$ [5]; 10 — $\text{CH}_4\text{—O}_2$ [2].
 $\text{CH}_4\text{—воздух}$ [4]; 5 — $\text{C}_2\text{H}_2\text{—воздух}$ [4]; 6 — $\text{CH}_4\text{—воздух}$ [1];
 7 — $\text{H}_2\text{—O}_2$ [4]; 8 — $\text{H}_2\text{—NO}$ [2]; 9 — $\text{H}_2\text{—NO}$ [5]; 10 — $\text{CH}_4\text{—O}_2$ [2].

в воздушных (низкотемпературных) пламенах это понижение особенно сильное. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый на рис. 1 сдвиг максимальной скорости пламени с ростом давления в сторону стехиометрии обусловлен соответствующим понижением равновесной концентрации активных центров и уменьшением их роли в распространении пламени. Однако сопоставление положений максимума скорости воз-

душных и кислородных пламен при атмосферном давлении (например, пламена H_2 и CO , рис. 1) показывает, что, несмотря на более высокие значения равновесных концентраций активных центров в кислородных пламенах, сдвиг максимума наблюдается у воздушных пламен. Особенно существенное различие у водородных пламен. В настоящее время установлено, что концентрация активных центров в пламенах превышает равновесную. Можно предположить, что максимум концентрации в зависимости от состава смеси не будет совпадать с максимумом равновесной концентрации в продуктах сгорания, поскольку последняя в большей степени зависит от температуры, тогда как реальная — от конкретного механизма реакции. С повышением температуры возрастающую роль начинают играть реакции диссоциации и другие, идущие с большей энергией активации, что приводит к выравниванию действительной и равновесной концентраций. Такое сглаживание разницы между концентрациями отмечено в работах [6, 7, 8]. В этом смысле кислородные (высокотемпературные) пламена являются более равновесными, т. е. с меньшей разницей между действительной и равновесной концентрациями, и обладают, следовательно, меньшим сдвигом максимума скорости пламени.

Характерно, что в системе $\text{H}_2 + \text{NO}$, где предполагается отсутствие разветвленно-цепного механизма реакции [9], наблюдается незначительный сдвиг максимума скорости во всем исследованном диапазоне давлений (см. рис. 1).

Таким образом, можно заключить, что сдвиг максимума скорости углеводородных пламен, пламен H_2 и CO обусловлен главным образом неравновесной концентрацией активных центров. А смещение максимума с ростом давления является следствием уменьшения роли активных центров по сравнению с термическим фактором.

Характер зависимости скорости пламени от концентрации активных центров может быть выявлен с помощью небольших добавок галоидов, механизм действия которых согласно широко распространенному мнению состоит в уменьшении концентрации атомов и радикалов в результате обрыва цепей [10, 11]. Такие данные в области повышенных давлений авторам не известны.

Эксперимент и обсуждение. Были поставлены опыты по влиянию брома на нормальную скорость 8,5%-ного метановоздушного пламени в диапазоне 1—70 атм. Опыты проводились в сферической бомбе с центральным зажиганием. Нормальная скорость определялась методом начального участка [1]. Для приготовления смеси с бромом использовались ампулы с определенной навеской, которые разбивались в бомбе специальным приспособлением. Степень однородности смеси не контролировалась. Однако косвенные наблюдения — совпадение расчетной и действительной концентрации кислорода в смеси, воспроизводимость результатов по видимой скорости пламени без добавок брома в пределах 3% — позволяют предположить удовлетворительное смешение в условиях настоящих экспериментов, учитывая также, что бром вводился первым из компонентов. Результаты опытов в виде зависимости отношения нормальной скорости с добавкой ингибитора к скорости без добавки ψ от мольной доли брома в смеси f приведены на рис. 2. Без добавки ингибитора начальным давлениям 1,23 и 70 атм соответствуют следующие значения скорости пламени: 49,2; 17,9 и 10,5 см/сек.

Для характеристики эффективности ингибитора введем величину $\psi = -\frac{d\varphi}{df}$, которая показывает темп снижения скорости пламени

при изменении концентрации добавки. Особенность приведенных на рис. 2 результатов состоит в том, что при малых добавках порядка 0,001 эффективность ингибитора растет с давлением в диапазоне 1—23 атм, тогда как при сравнительно большой добавке порядка 0,01 эффективность падает, причем при давлениях 23 и 70 атм в диапазоне $f = 0,006—0,01$ скорость пламени остается практически постоянной.

Незначительные изменения термодинамических свойств газов с введением брома позволяют приписать наблюдаемый эффект снижения скорости пламени уменьшению скорости химической реакции с соответствующим уменьшением концентрации активных центров согласно приведенному выше характеру действия галоидов в пламени углеводородов. Следовательно, сильное влияние небольших добавок брома свидетельствует о радикально-цепном механизме реакций пламени в исследованном диапазоне давлений.

При анализе действия ингибиторов типа галоидов, кроме ранее сделанного предположения о понижении концентрации активных центров, дополнительно предположим смещение максимума концентрации активных центров в область высоких температур в результате более эффективного протекания реакций ингибирования в низкотемпературной части зоны пламени. Сдвиг максимума согласуется с наблюдаемым увеличением суммарной энергии активации ингибированных пла-

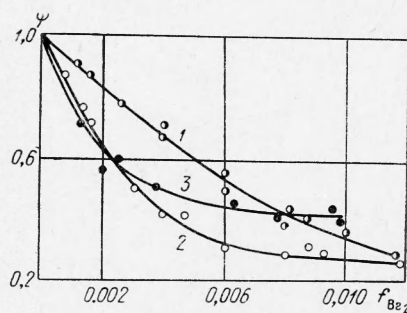


Рис. 2. Влияние добавок брома на относительную скорость пламени при различных давлениях, атм.
1 — 1, 2 — 23, 3 — 70.

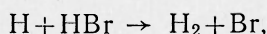
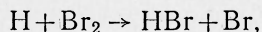
мен [12], что, с другой стороны, указывает на сосредоточение основной реакции вблизи области с максимальной температурой пламени.

Нижней границей понижения максимума активных центров является равновесная концентрация атомов и радикалов в продуктах сгорания, определяемая не реакционной способностью смеси, а прежде всего реальной температурой, увеличение которой, как уже отмечалось, приводит к сокращению разницы между действительной и равновесной концентрациями. Именно поэтому высокотемпературные (например, кислородные) пламена ингибируются хуже воздушных [13]. Необходимость разбавления горючей смеси инертным компонентом в целях более глубокой флегматизации объясняется не простым уменьшением концентрации кислорода [13], что иногда формально и правильно, а понижением температуры и уровня равновесной концентрации активных центров.

Процесс приближения к равновесию носит естественно асимптотический характер, что находит свое отражение в многочисленных работах по исследованию зависимости скорости пламени от добавки ингибитора, а также в опытах настоящей работы (см. рис. 2). Всегда первые добавки ингибитора действуют сильнее последующих, т. е. эффективность ингибитора (величина ψ) тем сильнее, чем выше действительная концентрация активных центров над равновесной. Сдвиг максимальной скорости водородного пламени в сторону стехиометрии при добавке $C_2F_4Br_2$ и C_2H_5Br [12] в свете сказанного следует рассматривать как уменьшение роли прежде всего атомов водорода и усиление роли температуры в ингибированном пламени.

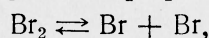
С точки зрения рассмотренного механизма ингибирования небольшая добавка брома, уменьшая скорость реакции и в конечном счете скорость пламени, выступает в роли своеобразного индикатора на неравновесную концентрацию активных центров. Уменьшение эффективности брома с ростом давления в области $f > 0,002$ может означать, что пламя приближается к равновесному состоянию, которое и достигается при 70 атм с добавкой брома около 0,5% и $\phi = 0,4$. При 23 атм и $f \simeq 0,0$ пламя также почти равновесное, тогда как при 1 атм равновесие далеко еще не достигнуто. Установление плато при 70 атм при величине ϕ большей, чем при 23 атм, где скорость почти вышла на плато, может свидетельствовать о том, что в неингибированном пламени при 70 атм разница между действительной и равновесной концентрациями активных центров меньше, чем в пламени при 23 атм, т. е. пламя при 70 атм является более равновесным. Основная причина этого состоит, видимо, в более значительной роли реакций рекомбинации, которые не только понижают уровень равновесной концентрации активных центров в продуктах сгорания, но и действительной. Поэтому при более высоких давлениях следует ожидать дальнейшего увеличения величины ϕ , при которой скорость пламени перестает зависеть от добавки брома.

Что касается области малых добавок, то увеличение величины ψ с ростом давления, по-видимому, отражает более эффективное протекание реакций с участием брома, таких как



ведущих к уменьшению концентрации активных центров, в данном случае атомов водорода, и которым противодействуют обратные реакции с атомарным бромом. В этом проявляется двойственная роль брома как ингибирующего (прямые реакции) и промотирующего (обратные реакции) агента. Любые действия, направленные на увеличение концентрации Br_2 , HBr , возможно и других молекулярных соединений брома, по сравнению

с концентрацией Br, приведут к ускорению прямых реакций и более эффективному ингибированию. Роль давления и состоит в выполнении этой функции, если предположить установление равновесия атомов брома в зоне пламени по обратимой реакции [14],



которая приводит с повышением давления к уменьшению относительной концентрации атомов брома. В результате с ростом давления некоторый постоянный уровень относительной концентрации Br и HBr смещается в зоне пламени в область более высоких температур, что имеет важное значение с точки зрения тепловой теории распространения пламени.

Таким образом, опыты с небольшими добавками брома показали цепной характер реакции в пламени метана с воздухом вплоть до 70 атм. С другой стороны, получено косвенное подтверждение гипотезы о возрастающей роли температурного фактора с повышением давления, что является необходимой предпосылкой теплового механизма распространения пламени.

Поступила в редакцию
26/I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Бабкин, Л. С. Козаченко. ФГВ, 1966, 2, 3.
2. W. A. Strauss, R. Edse. 7-th Symposium on Combustion. London, 1959.
3. G. Jahn. Der Zündvorgang in Gasgemischen. Berlin, 1934.
4. Физические измерения в газовой динамике и при горении. М., ИЛ, 1957.
5. G. K. Adams, G. W. Stocks. Rev. Inst. Franc. Petrole, 1958, 13, 4.
6. Л. В. Кармилова, В. Н. Кондратьев. ЖФХ, 1951, 25, 3.
7. C. P. Fenimore, G. W. Jones. J. Phys. Chem., 1958, 62, 6.
8. K. N. Vascombe. 10-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1965.
9. А. И. Розловский. ЖФХ, 1956, 30, 4.
10. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М., Изд. ММИ, 1947.
11. W. A. Rosser, H. Wise, J. Miller. 7-th Symposium on Combustion. London, 1959.
12. А. Н. Баратов, Ф. А. Карагулов, В. И. Макеев. ФГВ, 1970, 6, 1.
13. А. Н. Баратов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1967, 12, 3.
14. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.

УДК 541.124.2+662.217.7

О ПУЗЫРЬКОВОМ МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ ВЗРЫВА В СЛОЕ ЖИДКОСТИ ПРИ УДАРЕ

А. В. Дубовик, В. К. Боболев

(Москва)

Присутствие в жидком взрывчатом веществе (ЖВВ) воздушных пузырьков заметно повышает его чувствительность к механическим и ударным воздействиям [1, 2]. Наиболее убедительное объяснение этого явления давалось на основе тепловой теории возбуждения взрыва и