

О ТУРБУЛЕНТНОМ ГОРЕНИИ ГАЗОВ

*А. С. Соколик,
В. П. Карпов, Е. С. Семенов*
(Москва)

1. ВВЕДЕНИЕ

Впервые определенные представления о механизме воздействия турбулентности на пламя были сформулированы в известной статье Дамкёлера [1]. В ней предполагались два возможных способа воздействия турбулентности на сгорание:

первый — для крупномасштабных (по сравнению с шириной зоны подогрева и реакции нормального пламени) турбулентных пульсаций скорости, которые приводят к развитию поверхности горения либо ее искривлением, либо дроблением пламени на отдельные очаги; при этом предполагается, что горение на каждом элементе развитой поверхности осуществляется по механизму нормального пламени;

второй — для мелкомасштабных пульсаций скорости, которые приводят к усилению тепло- и массопереноса в пламени за счет суммирования коэффициентов молекулярной и турбулентной диффузии.

В обоих случаях механизмы распространения горения в турбулентном пламени предполагаются подобными горению в нормальном пламени, но с учетом количественного различия коэффициентов массо- и теплопереноса и развития поверхности горения. Идеи Дамкёлера, развитые в работе К. И. Щелкина [2], получили широкое распространение. Однако среди большого числа экспериментальных работ, посвященных турбулентному горению, нет ни одной, в которой исходные представления были бы подвергнуты прямой экспериментальной проверке. Такая проверка должна была бы установить:

1) как связаны (и связаны ли вообще) скорости турбулентного и нормального пламени;

2) в какой мере наблюдаемые закономерности для скорости турбулентного горения оправдывают предполагаемое подобие в механизме распространения пламени в турбулентном и ламинарном пламенах.

По самому существу этих задач необходимо располагать возможностью измерения турбулентных скоростей горения в самых широких пределах изменения скоростей нормальных пламен — изменения соотношения реагирующих компонентов свойств, разбавителей, давления. В условиях стационарного пламени эти возможности ограничиваются пределами стабильности пламени (пределы срыва и проскока). Кроме того, само измерение скорости турбулентного горения в стационарном пламени страдает неопределенностью из-за условности в фиксировании поверхности горения и определении ее наклона к нормали (см. [13], § 17). Наконец, в условиях стационарного пламени возникают практические трудности варьирования состава атмосферы, например, с использова-

нием одноатомных газов, что необходимо для варьирования температуропроводности газовой смеси.

Все эти соображения заставили отказаться от использования широко распространенной методики измерения скорости турбулентного пламени в условиях потока и применить новый метод, основанный на измерении в сферическом турбулентном пламени в условиях искусственно создаваемой турбулентности в замкнутом сосуде (бомбе).

2. ТУРБУЛЕНТНОЕ ГОРЕНИЕ В БОМБЕ

Турбулизация газовой смеси, заключенной в бомбе (рис. 1), создавалась с помощью четырех мешалок, вращающихся от электродвигателей. Лабиринтовое уплотнение по втулке вала и заполнение электродвигателей инертным газом под давлением, равным начальному давлению газа в бомбе, исключает газообмен между объемами бомбы и электродвигателей.

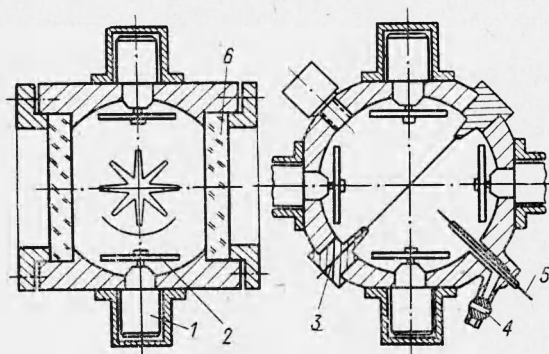


Рис. 1. Схема бомбы для исследования сферических турбулентных пламен.

— мотор; 2 — крыльчатка; 3 — электроды зажигания; 4 — вентиль; 5 — ионизационный зонд; 6 — стекла.

Измерения интенсивности турбулентности с помощью двухнитового электротермоанемометра показывают, что в центральной части бомбы — до 0,5 радиуса от центра, которой ограничены наблюдения распространения пламени, — создается изотропная турбулентность без направленных потоков, в том числе и без циркуляционных течений

газа. Заметим, что создаваемая таким способом турбулизация газа в бомбе в некоторых отношениях аналогична той, которая создается в цилиндре двигателя внутреннего сгорания в конце хода сжатия [4]. Применительно к турбулентности такого типа, не связанной с направленным течением газа, утрачивает смысл понятие об относительной интенсивности турбулентности, характеризуемой числом Кармана, и применима только величина абсолютной интенсивности турбулентности $(u'^2)^{1/2}$, обозначаемая в дальнейшем для краткости, как (u') .

Приведенная на рис. 2 типичная осциллограмма регистрирует пульсации скорости с частотой от десятков до тысяч герц. Но поскольку длительность процесса сгорания в наблюдаемой части бомбы не превышает 5—10 м/сек, возможно воздействие на сгорание только частот выше 200 гц. Регулируемая числом оборотов мешалок (до 7000 об/мин) абсолютная интенсивность (u') изменяется от 1 до 10 м/сек. Верхний предел соответствует трубной турбулентности при средней скорости потока $u = 200$ м/сек, а нижний — $u = 20$ м/сек, если принять $k = 0,05$. Таким образом, все наблюдения и выводы относятся к горению в условиях развитой достаточно интенсивной турбулентности. При центральном зажигании в спокойном газе образуется и распространяется сферический фронт нормального пламени, а в турбулизированном газе в условиях, далеких от пределов, — также сферический фронт турбулент-

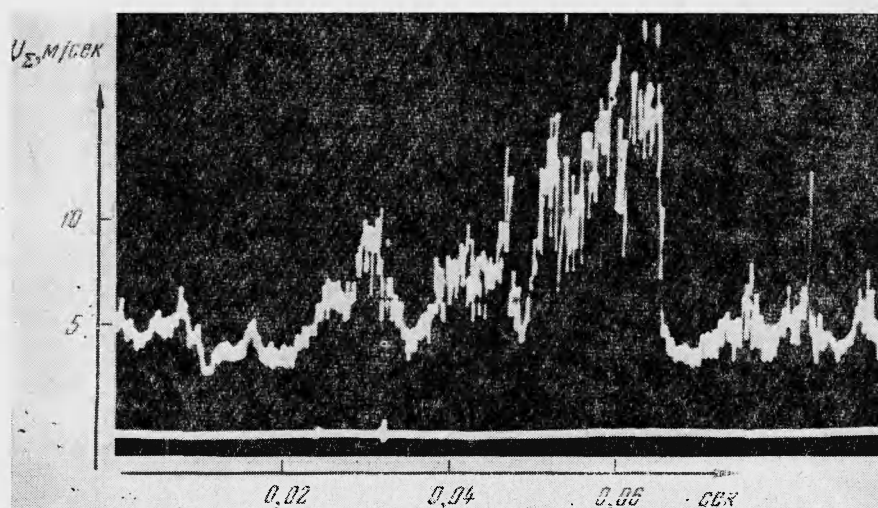


Рис. 2. Типичная осциллограмма турбулентных пульсаций скорости в бомбе.

ного пламени (рис. 3). Уже сам факт равномерного распространения турбулентного пламени по всем направлениям свидетельствует об образовании, по крайней мере, в исследуемой части объема бомбы совершенно изотропной турбулентности и об отсутствии здесь направленных течений газа.

Непосредственно измеряемая с помощью шлирен-кинематографии видимая скорость распространения пламени (скорость относительно неподвижных продуктов сгорания) для пламен правильной сферической формы просто определяется из

$$u_{\text{в}} = dr / dt. \quad (1)$$

Но по мере разбавления горючей смеси — компонентами или разбавителем — или снижения давления появляются все большие отклонения

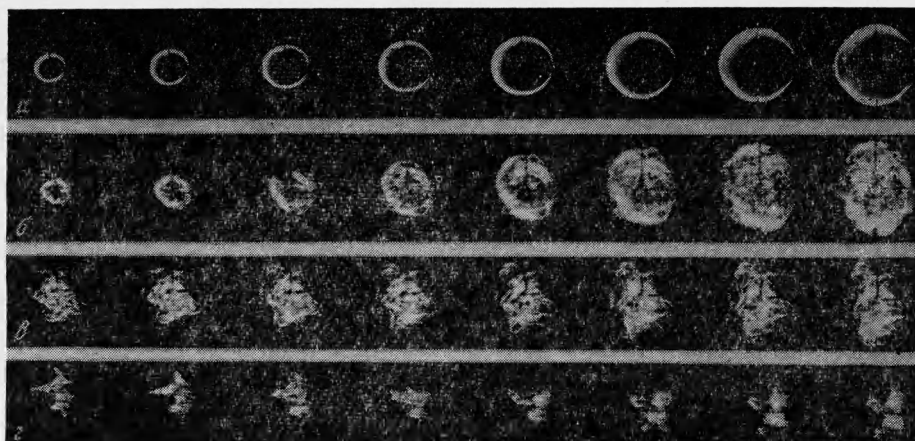


Рис. 3. Киникадры сферических пламен.

a — нормального; *б* — турбулентного вдали от предела; *в* и *г* — турбулентного вблизи ст. предела.

от сферической формы, как на рис. 3, в. Особенно резко выражены эти отклонения от сферы непосредственно вблизи пределов турбулентного горения. В этих случаях производится усреднение радиусной поверхности измерением в последовательных кадрах радиуса круга с площадью, эквивалентной проекции ширен-фотографии пламени.

В пределах увеличения радиуса пламени до 0,5 радиуса бомбы повышение давления от сгорания не превышает 15% от максимального,

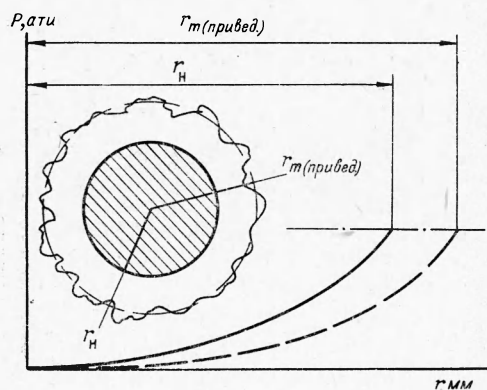


Рис. 4. Повышение давления от нормально-го и турбулентного пламен.

и можно пренебречь его влиянием на сгорание, т. е. принять, что сгорание здесь протекает в условиях $p = \text{const}$. Вместе с тем то незначительное повышение давления от сгорания, которое регистрируется с помощью чувствительного пьезокварцевого манометра, обнаруживает существенное различие в сгорании в турбулентном и нормальном пламенах. Из рис. 4 видно, что при охвате одинакового объема сгорания в турбулентном пламени дает значительно меньшее повышение давления по сравнению с нормальным пламенем. Это означает, что в отличие от нормального пламени, в котором сгорание завершается в очень узкой зоне, в турбулентном сгорании растягивается в зоне, протяженность которой сравнима с радиусом пламенной сферы. Эта зона заполнена лишь частично сгоревшим, а частично горящим и даже свежим газом. Поэтому средняя плотность газа в ней не может быть получена расчетом из-за незнания закона тепловыделения в зоне. Но ее можно определить непосредственно из опытных данных двумя способами.

Общая масса сгоревшего газа m в турбулентном пламени с радиусом r_T **первым** способом определяется по относительному повышению давления в момент достижения этого значения радиуса пламенной сферы

$$m / M = \Delta p / \Delta p_{\max}, \quad (2)$$

где M — масса газа, заполняющего бомбу; Δp_{\max} — максимальное повышение давления в момент завершения сгорания в бомбе.

Отсюда степень расширения в турбулентном пламени

$$\epsilon_T = [1 + (R/r)^3 (\Delta p / \Delta p_{\max}) (1 - \epsilon)]^{-1}, \quad (3)$$

где $\epsilon = \rho_0 / \rho_n$ — теоретическая степень расширения в нормальном пламени, определяемая по температуре сгорания и составу продуктов.

Вторым способом m определяется по объему сферического нормального пламени радиуса r_n , дающего то же повышение давления, что и турбулентное пламя радиуса r_T . Здесь

$$\epsilon_T = r_T^3 / [(r_n^3 / \epsilon) + (r_T^3 - r_n^3)]. \quad (4)$$

В обоих способах необходима регистрация повышения давления от сгорания: в первом способе и начальной (наблюдаемой) фазе чувствительным манометром, и полного повышения давления Δp_{\max} , во втором способе — только в начальной фазе для нахождения эквивалентного радиуса нормального пламени r_n . В виду того, что определение Δp_{\max} связано с трудно учитываемыми погрешностями от потерь тепла из-за неполного сгорания и теплоотвода в стенки, предпочтительно пользоваться вторым способом.

Вывод формул (3) и (4) приведен в [5].

По непосредственно измеряемой величине u_b (1) и определяемой описанными способами ε_T можно получить скорость турбулентного горения

$$u_T = u_b / \varepsilon_T, \quad (5)$$

т. е. скорость распространения турбулентного воспламенения относительно свежего газа, аналогичную скорости нормального горения.

3. СКОРОСТЬ ТУРБУЛЕНТНОГО И НОРМАЛЬНОГО ГОРЕНИЯ

Как видно из рис. 5, изменение скорости турбулентного горения пропано-воздушных смесей следует за изменением скорости нормального горения. Это совпадает с известными литературными данными (см., например, [6], рис. 138) и на первый взгляд может быть принято, как косвенное подтверждение механизма турбулентного горения через нормальные пламена. Однако в действительности здесь проявляется лишь общая, но не одинаковая для нормальной и турбулентной скоростей горения зависимость от скорости реакции в пламени и через нее от температуры горения. А как раз в данном случае изменение с составом смеси скорости нормального горения идет параллельно изменению температуры горения.

Для выяснения вопроса о том, существует ли связь между турбулентной и нормальной скоростями горения, необходимо поставить опыты так, чтобы варьирование нормальной скорости горения не было бы связано с изменением температуры горения, а было бы, например, получено только за счет изменения температуропроводности смеси в соответствии с

$$u_n = \sqrt{\alpha / \tau_p}, \quad (6)$$

где $\alpha = \lambda / c_p \rho$.

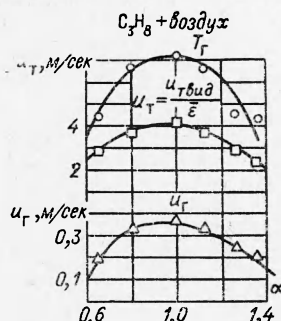


Рис. 5. Изменение скорости нормального и турбулентного горения пропано-воздушных смесей. T_G — температура горения.

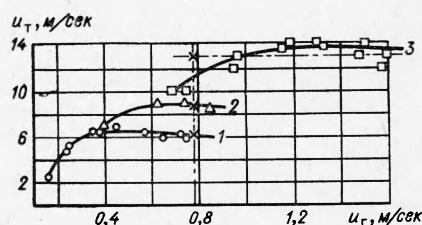


Рис. 6. Скорости турбулентного горения тройных смесей при варьируемой нормальной скорости, но неизменной температуре горения.

1 — 2000° К; 2 — 2250° К; 3 — 2500° К.

Таблица 1

Смесь	Температура горения, °К	$u_{нт}$, м/сек	Условные обозначения на рис. 7
$C_3H_8 + 5O_2 + 18Ar$	2500	0,8	1
$C_3H_8 + 5O_2 + 18He$	2500	1,4	2
$CH_4 + 2O_2 + 4,9Ar$	2500	0,7	3
$C_3H_8 + 5O_2 + 28,5Ar$	2150	0,45	4
$C_3H_8 + 5O_2 + 28,5He$	2150	0,74	5
$2H_2 + O_2 + 17Ar$	1650	0,29	6
$2H_2 + O_2 + 17He$	1650	0,70	7

Были поставлены следующие опыты.

1. Используя данные [7] по нормальным скоростям горения тройных смесей $CH_4 - O_2 - (N_2, Ar, He)$, подбирались смеси, для которых $u_{нт}$ изменялась бы при неизменной температуре горения, только за счет одновременного изменения соотношения $(CH_4)/(O_2)$ и концентрации и свойств разбавителя (рис. 6). Результаты опытов показывают, что в значительном диапазоне изменения нормальной скорости горения u_T при неизменной температуре горения также остается практически неизменной.

Особо следует остановиться на спадающих ветвях приведенных изотерм, соответствующих очень большим разбавлениям смеси. Наблюдаемое в этих условиях снижение u_T отражает существенное изменение в самом характере турбулентного пламени — в этих случаях оно уже не заполняет всего объема сферы, но затухает в отдельных ее зонах, что сказывается на уменьшении эквивалентной площади круга и регистрируемой видимой скорости пламени. Как отмечалось, такое изменение ха-

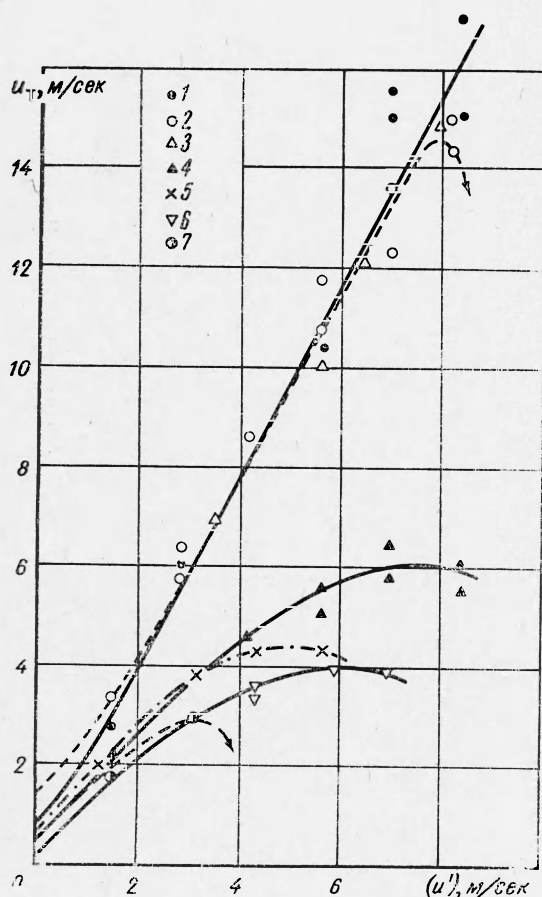


Рис. 7. Скорости турбулентного горения при варьируемой интенсивности турбулентности.

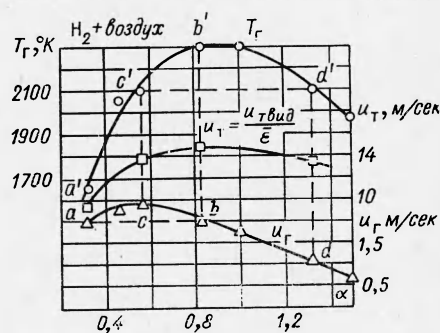


Рис. 8. Изменение скоростей и температуры (T_g) водородных пламен от состава смеси.

рактера турбулентного пламени свойственно приближению к пределам турбулентного горения, а в данном случае вызвано снижением скорости реакции в пламени при прогрессирующем разбавлении горючей смеси.

2. Если горючую смесь, например стехиометрическую кислородную смесь пропана, метана, водорода, разбавить одинаковыми количествами Ar или He, то получим пламена с одинаковыми температурами горения, но с различными нормальными скоростями пламен (табл. 1).

Скорости же турбулентного горения для тех же смесей, приведенные на рис. 7 для широкого диапазона интенсивностей турбулентности, совпадают для данной температуры горения и различных значений нормальной скорости пламени. Но здесь также отмечается снижение скорости турбулентного горения при превышении некоторого значения (u') (указано стрелками на рис. 7) по той же причине, как и при чрезмерном разбавлении смеси, именно из-за частичного затухания турбулентного пламени в отдельных зонах пламенной сферы.

3. Наглядно независимость u_t от нормальной скорости пламени проявляется на примере водородно-воздушных пламен. В смесях с избытком водорода (рис. 8) нормальная скорость пламени возрастает при понижении температуры горения (благодаря возрастанию теплопроводности смеси), а скорость турбулентного горения снижается¹.

Скорость турбулентного горения относительно слабее снижается с увеличением избытка кислорода, чем водорода и, например, для крайне обедненной смеси ($\alpha=4,25$) оказывается значительно большей, чем для сильно обогащенной ($\alpha=0,2$), несмотря на более высокую температуру горения у последней (табл. 2). Здесь проявляется повышенная реакционная способность у смесей H_2-O_2 с избытком кислорода, что вытекает, например, из расширения области цепного воспламенения с увеличением концентрации O_2 до $\alpha \geq 8$ [8].

Проведенные опыты говорят о том, что скорость турбулентного горения определяется не скоростью нормального пламени, а скоростью химической реакции в пламени. А это означает необоснованность «поверхностной» модели турбулентного пламени, как нормального горения на искривленной или раздробленной поверхности.

Другая модель, относящаяся к «мелкокомасштабной» турбулентности, рассматривает турбулентное горение по аналогии с нормальным пламенем, предполагая, что действие турбулентности в гомогенном газе сводится только к усилению тепло- и массообмена в пламени добавлением к кондуктивному переносу тепла и молекулярной диффузии турбулентной диффузии тепла и вещества. По аналогии же с нормальным в турбулентном пламени предполагается непрерывное возрастание скорости химической реакции, что приводит к полному подобию выражений для скорости горения нормального (6) и турбулентного:

$$u_t = \sqrt{\frac{z_m + z_t}{\tau_p}}, \quad (7)$$

где m и t — индексы к коэффициентам молекулярного и турбулентного переноса; τ_p — время реакции в пламени.

¹ Здесь находит отражение тот факт, что турбулентная диффузия, с которой должно быть связано распространение турбулентного пламени, не связана с молекулярной диффузией, от которой зависит нормальное горение.

4. ТУРБУЛЕНТНОЕ ГОРЕНИЕ КАК ПУЛЬСИРУЮЩЕЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

Уже характерный вид шлирен-фотографий сферических турбулентных пламен, а также прерывистый характер регистраций температуры в стационарном турбулентном пламени [9] могут быть интерпретированы как свидетельство о прерывистом характере самого турбулентного горения. Можно полагать, что химическая реакция в турбулентных пламенах возникает и развивается в результате турбулентного перемешивания свежего и сгоревшего газа и завершается воспламенением микрообъема, размеры которого определяются минимальной протяженностью пути турбулентной диффузии — Лагранжевым масштабом турбулентности:

$$l_1 = u' t_0, \quad (8)$$

где t_0 — характеристическое время диффузии.

Прерывистый характер турбулентного горения при непрерывности процесса турбулентного перемешивания непосредственно отражает разрыв в развитии химической реакции, связанный с самим явлением воспламенения микрообъемов.

Исходя из этих представлений, скорость турбулентного горения можно представить как усредненное значение скорости горения в микрообъеме:

$$u_T = [l_1 / \tau_p], \quad (9)$$

где τ_p — время химической реакции в микрообъеме.

Турбулентное горение отличается от нормального, помимо пульсирующего характера воспламенения, также иной зависимостью скорости горения от скорости реакции в пламени:

$$u_n \sim \sqrt{\bar{w}_p}, \quad (10)$$

$$u_T \sim \bar{w}_p. \quad (11)$$

В то же время следует признать существенное сходство физико-химических условий, в которых осуществляется реакция в нормальном и турбулентном пламенах. В обоих видах пламен реакция развивается в результате смешения свежего газа с продуктами сгорания, т. е. в сходных условиях температуры и состава реагирующего газа. В частности, в обоих случаях для цепных реакций элиминируется стадия зарождения начальных центров.

Таким образом, при глубоком различии в механизме распространения нормальных и турбулентных пламен можно предполагать принципиальное сходство в механизме самих реакций, идущих в пламенах обоих типов — одинаковые макрокинетические характеристики и даже совпадающие значения самих скоростей реакции — \bar{w}_p .

Наблюдаемое с ростом (u') возрастание u_T (см. рис. 7) непосредственно вытекает из соотношения (8), т. е., если представить (9) в виде

$$u_T = \frac{u' t_0}{\tau_p}$$

и принять, что t_0 с возрастанием u' остается неизменным.

Возрастание l_1 с ростом (u') может быть объяснено также исходя из общих свойств воспламенения микрообъема как явления теплового взрыва. С усилением общей интенсивности турбулентности возрастает теплоотвод с единицы поверхности микрообъема. При неизменной скорости реакции, т. е. скорости тепловыделения в единице объема, воспламенение становится возможным при таком увеличении микрообъема, которое компенсировало бы увеличенную теплоотдачу. Это означает, что величину (\bar{l}_1) в (9) следует рассматривать, как среднее значение, превышающее некоторый критический размер $l_{кр}$, тем больший, чем больше интенсивность турбулентности. Но как показывают те же опыты, скорость турбулентного горения не растет беспредельно с интенсивностью турбулентности. При достаточно высоком значении (u') начинается снижение скорости горения и, наконец, затухание пламени — предел турбулентного горения. Как отмечалось выше, ему предшествует прогрессирующее затухание в отдельных зонах пламенной сферы, в которых, как можно предполагать, локальные значения u' превышают среднее (u').

5. МЕТОД МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

В самой концепции турбулентного горения, как распространения пульсирующего воспламенения, заложена возможность ее экспериментальной проверки.

Время реакции τ_p зависит от давления и температуры горения в микрообъеме, как

$$\tau_p \sim p^{-(n_3 - 1)} \exp(E_3 / RT_r). \quad (12)$$

По измерениям А. В. Храмцова [10] в условиях турбулентного потока, l_1 не изменяется с давлением. По измерениям же Е. С. Семенова [11], в условиях турбулентности в замкнутом сосуде (аналогичных условиям опытов с турбулентным горением) l_1 изменяется с давлением, как

$$l_1 \sim p^{-0.4}. \quad (13)$$

Учитывая это, получим для скорости турбулентного горения зависимость от давления и температуры:

$$u_t \sim p^{(n_3 - 1.4)} \exp(-E_3 / RT_r). \quad (14)$$

Так, измерение скорости турбулентного горения при варьируемых давлении и температуре горения является на основе (14) одним из способов определения макрокинетических характеристик реакции в турбулентном пламени — эффективных значений порядка реакции n_3 и энергии активации E_3 . Как следует из приведенных выше соображений, наиболее достоверной из кинетических характеристик является эффективная энергия активации E_3 . Что же касается эффективного порядка реакции n_3 , то на его оценке в значительной мере сказывается неопределенность в зависимости от давления l_1 и неопределенность в значении $l_{кр}$. Совпадение полученных таким путем макрокинетических характеристик с «истинными» представит подтверждение правильности и самих измерений скорости турбулентного горения и лежащих в их основе представлений о механизме распространения турбулентного горения

через воспламенение микрообъемов. Такой способ проверки предполагает возможность определения макрокинетических характеристик для данной системы независимым способом.

Для пламени с реакцией, идущей либо по молекулярному механизму, либо через прямые цепи, макрокинетические характеристики просто совпадают с характеристиками реакций вне пламени, например, в опытах с воспламенением в нагретом сосуде, в ударной трубе и т. п. Это непосредственно следует из того, что в этом случае скорость брутто-реакции в пламени определяется стационарной концентрацией активных центров, на которую не влияет внесение активных центров извне — диффузией в нормальных пламенах или турбулентным перемешиванием в микрообъемах. Для нормальных пламен общий критерий для установления стационарной концентрации активности центров был сформулирован впервые в работе Я. Б. Зельдовича и Н. Н. Семенова [12].

Но для пламен с реакцией, идущей по механизму разветвленных цепей, макрокинетические характеристики реакций в пламени существенно отличаются от внепламенных реакций, вследствие того, что внесение из продуктов сгорания активных центров элиминирует наиболее трудную стадию цепного процесса — зарождение активных центров. Но, как отмечалось, в этом отношении условия развития реакции в турбулентном пламени — воспламенение в микрообъеме — тождественны с условиями в нормальном пламени. По этой причине должны совпадать для них и макрокинетические характеристики реакции. А для нормальных пламен они могут быть с некоторым приближением определены с помощью общего соотношения тепловой теории горения:

$$u_n \sim B p^{\frac{n_a}{2} - 1} \exp(-E_a/2RT_r), \quad (15)$$

где B — множитель, учитывающий все неаррениусовские зависимости от температуры в выражении для скорости горения Зельдовича и Франк-Каменецкого (см. [3], стр. 189).

Как очевидно, этот способ проверки макрокинетических характеристик реакции в турбулентных пламенах применим и к реакциям, идущим по молекулярному механизму или с прямыми цепями.

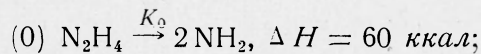
Для углеводородных пламен, в которых наблюдается ионизация химического происхождения, кроме того, располагаем способом определения макрокинетических характеристик, основанным на прямом измерении времени реакции τ_p в микрообъеме на основании регистраций разрывов ионизационного тока в турбулентном пламени. Как будет показано ниже, изменение τ_p с давлением и температурой горения приводит к макрокинетическим характеристикам, совпадающим с теми, которые получаются для нормальных пламен тех же смесей из (15).

6. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАМИНАРНЫХ И ТУРБУЛЕНТНЫХ ПЛАМЕН РАСПАДА ГИДРАЗИНА

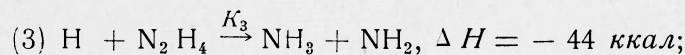
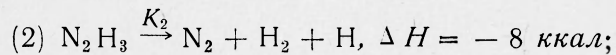
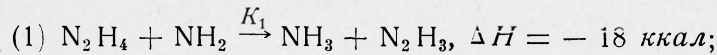
В качестве образца системы, для которой макрокинетические характеристики реакций в пламени должны совпадать с внепламенными, были выбраны пламена распада гидразина, идущего по механизму прямых цепей.

В настоящее время является общепринятым цепной механизм распада гидразина, предложенный в работе Адамса и Стокса [13]:

зарождение цепи

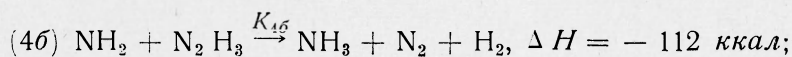
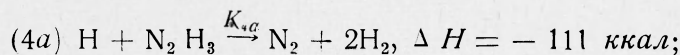


продолжение цепи

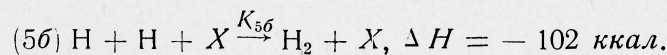
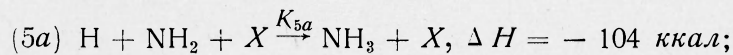


обрыв цепи:

бимолекулярный — при низких давлениях



тримолекулярный — при высоких давлениях



Применение метода стационарных концентраций дает для скорости брутто-реакции два соотношения в зависимости от преобладающего типа реакции обрыва цепи.

При обрыве в бимолекулярной реакции типа (4б) для достаточно низких давлений:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{H}_4]}{dt} = 2 \left(\frac{K_0 K_1 K_2}{K_{4a}} \right)^{1/2} [\text{N}_2\text{H}_4].$$

При обрыве цепи в тримолекулярной реакции типа (5б) для достаточно высоких давлений:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{H}_4]}{dt} = 2 K_3 \left(\frac{K_0}{K_{5б}} \right)^{1/2} \cdot \frac{[\text{N}_2\text{H}_4]^{3/2}}{[X]^{1/2}}.$$

Таким образом, согласно этой схеме, эффективный порядок реакции распада гидразина по гидразину составляет от $n_9 = 1$ для низких давлений до $n_9 = 1,5$ для высоких давлений.

Эффективная константа скорости брутто-реакции

$$K_9 = K_3 \left(\frac{K_0}{K_{5б}} \right)^{1/2},$$

откуда следует значение эффективной энергии активации

$$E_9 = \frac{E_0}{2} + E_3 - \frac{E_{5б}}{2}.$$

Из значений энергии активации для элементарных стадий экспериментально определены: $E_3 = 7 \text{ ккал}$ [13], $E_0 = 60 \text{ ккал}$ [14]. Принимая, что

реакция рекомбинации Н-атомов идет без энергии активации, т. е., что $E_{56} = 0$, получаем $E_9 = 37$ ккал.

Макрокинетические характеристики распада гидразина, вычисленные из цепного механизма, оказываются близкими к получаемым из опытных данных по скорости гомогенной реакции распада гидразина в условиях ударной трубы. Например, в работе [15] получено выражение для константы скорости реакции вычисленной исходя из порядка реакции по гидразину $n = 1,5$:

$$K_{1,5} = 10^{10,7} \exp(-37\,500/RT) \text{ сек}^{-1}.$$

В работе [16] получено выражение для времени полураспада гидразина

$$\tau_{1/2} = \rho_0^{-1/2} \cdot 10^{-14,4} \exp(40\,000/RT) \text{ сек}.$$

В последнее время в опытах в ударной трубе было получено и прямое подтверждение цепного механизма распада гидразина — наблюдением периода индукции [17], а также промежуточных продуктов распада [18]. Наконец, исследование распада паров гидразина и их смесей с парами воды в условиях адиабатического истечения [19] дали для константы скорости распада величину $10^{10,33} \exp(-36\,170/RT) \text{ сек}^{-1}$.

Поскольку гидразин обладает высокой токсичностью и крайней легкостью распада, в экспериментальной методике были приняты специальные меры — тщательная изоляция системы наполнения, разбавление паров гидразина непосредственно в бомбе инертными разбавителями для предупреждения распада гидразина до зажигания. По изменению скорости пламени распада гидразина по мере его разбавления парами воды или азота и соответствующего снижения температуры пламени распада были определены значения эффективной энергии активации: для ламинарных пламен на основе соотношения (15) — 38000 кал/моль (36000 кал/моль по данным Грей и Ли [3]) и для турбулентных пламен на основе соотношения (14) — 34000 кал/моль.

Эти значения близки друг к другу, а также к E_9 , которое получено теоретически из цепного механизма и из измерений скорости реакции в гомогенных условиях ударной трубы или струйного адиабатического реактора.

Из измерений скорости в ламинарных и турбулентных пламенах распада гидразина при различных начальных давлениях (в диапазоне парциальных давлений гидразина 90—320 мм рт. ст.) были получены значения n_9 : для ламинарного пламени равное 2, а для турбулентного — 2,4. Эти значения близки между собой, но заметно завышены по сравнению с тем, которое вытекает из цепного механизма внепламенной реакции ($n_9 = 1,5$). Можно, однако, предполагать, что само «теоретическое» значение занижено принятием в цепной схеме распада мономолекулярной реакции для стадии зарождения. В действительности возможно, что эта стадия протекает как бимолекулярная реакция, что повысило бы и значение эффективного порядка реакции n_9 до 2.

К сожалению, отсутствуют надежные измерения n_9 для гомогенной внепламенной реакции распада гидразина, что могло бы окончательно решить этот вопрос. Во всяком случае, имеющиеся данные подтверждают достаточно близкое совпадение макрокинетических характеристик реакции распада гидразина вне пламени и для реакции в ламинарных и турбулентных пламенах, подтверждая тем самым не только общую концепцию пульсирующего воспламенения, но и саму методику измерения скорости турбулентного горения.

7. ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ РЕАКЦИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПЛАМЕНИ

Ионизация в углеводородных пламенах, непосредственно связанная с химическим превращением, представляет явление, которое может быть использовано для прямого определения времени реакции в микрообъеме в процессе пульсирующего воспламенения.

В турбулентном пламени регистрируются два типа колебаний ионизационного тока (рис. 9). Одни с периодом θ_1 соответствуют по частоте

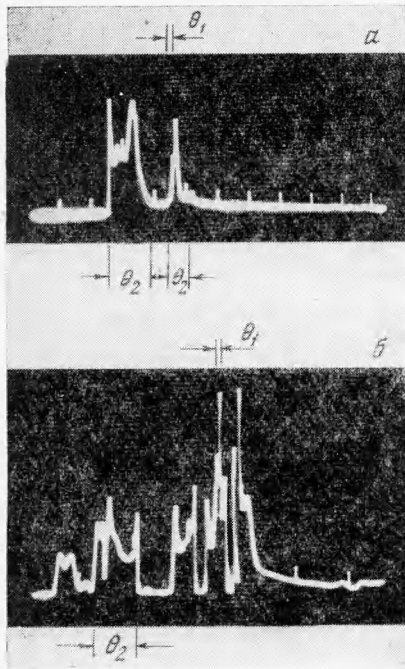


Рис. 9. Осциллограммы ионизационного тока в турбулентном пламени пропано-воздушной смеси, $\alpha=1,1$, $p_0=0,5$ атм.
а — (u')=2,2 м/сек; б — (u')=3,0 м/сек.

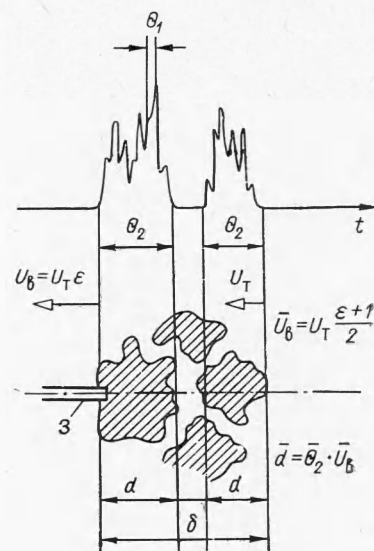


Рис. 10. Схема прохождения реагирующих микрообъемов мимо ионизационного зонда. 3 — зонд, δ — зона горения. Сверху — регистрация ионизационного тока.

колебаниям пульсаций скорости и интенсивности турбулентной диффузии. В [20] показана их связь с колебаниями силы ионизационного тока и, в частности, с ее превышением над величиной тока в нормальных пламенах.

Другие колебания, отмечающие моменты возникновения и исчезновения ионизационного тока, связаны с возникновением и исчезновением самой реакции воспламенения. Регистрируемые между этими моментами интервалы времени θ_2 можно представить как отрезки времени прохождения мимо неподвижного ионизационного зонда микрообъемов газа, охваченных реакцией воспламенения (рис. 10). Здесь необходимо учитывать, что контуры реагирующих объемов непрерывно изменяются со временем под влиянием непрерывно действующей турбулентной диффузии.

При скорости турбулентного горения u_T (скорость распространения турбулентного воспламенения относительно горючей смеси) скорость продвижения реагирующих объемов относительно зонда

$$v = u_T \frac{\varepsilon + 1}{2},$$

где ε — степень расширения газа при сгорании в турбулентном пламени. Она меньше степени расширения в нормальном пламени, соответствующем полному сгоранию, и может быть экспериментально определена в условиях горения в замкнутом объеме способом, описанным в § 2. Соответственно средний размер реагирующего объема

$$\bar{d} = \theta_2 u_T \frac{\varepsilon + 1}{2}. \quad (16)$$

С другой стороны, представляя, что турбулентное горение распространяется пульсациями, с возникновением и затуханием реакции на лагранжевом масштабе турбулентности — l_1 , можно отождествить последний со средним размером реагирующего объема:

$$\bar{d} = \theta_2 u_T \frac{\varepsilon + 1}{2} = l_1.$$

Заменяя $l_1 = u_T \tau_p$, получаем

$$\tau_p = \theta_2 \frac{\varepsilon + 1}{2} \quad (17)$$

— соотношение между измеряемыми значениями интервалов возникновения и затухания ионизационного тока и временем реакции воспламенения в микрообъеме. В (17) используются значения ε , полученные в ходе измерений скорости турбулентного горения [5].

Рассмотрим теперь, в каких условиях следует проводить измерение θ_2 , чтобы получать сравнимые, пригодные для сопоставления величины τ_p .

Как отмечалось (см. § 3 и 4), затухание реакции в турбулентных пламенах наблюдается в любых условиях, в том числе далеких от предела горения. В этих случаях, затухание реакции происходит в тех частях пламени, где локальные значения u' значительно превосходят средние статические величины (u'), которыми определяется измеряемая интенсивность турбулентности. По мере приближения к пределам турбулентного горения либо с повышением общего уровня интенсивности турбулентности, либо с увеличением длительности τ_p (как при снижении реакционных свойств горючей смеси) затухание реакции в пламени становится все более регулярным, пока, наконец, не станет возможным само турбулентное горение.

Чем ближе предел турбулентного горения, тем ближе измеряемое среднее значение τ_p к тому, которое соответствует среднестатической величине интенсивности турбулентности, и тем обоснованнее его использование в качестве макрокинетической характеристики турбулентного пламени.

Измерения τ_p можно проводить вблизи пределов турбулентного горения:

а) при постоянном давлении, но переменном составе, что дает изменение τ_p с температурой горения;

б) при постоянном составе смеси, но при переменном давлении, что дает изменение τ_p с давлением.

При определении из этих опытов эффективной энергии активации предварительно выяснялась зависимость τ_p от самой концентрации горючего F в данном случае (пламен пропана):

$$\tau_p \sim F^{-0.6}.$$

С учетом этой зависимости из соотношения Аррениуса $\tau_p \sim \exp(E_a/RT_p)$ получено $E_a = 17\,000$ кал/моль для реакции разветвления ($H+O_2 \rightarrow OH+O$). Отметим, что оно близко к значению $E_a = 21\,000 \div 25\,000$ кал/моль, полученному для нормальных пропано-воздушных пламен в условиях горелки в [21]¹.

По измерениям τ_p получена зависимость $\tau_p \sim p^{-1}$, что, согласно (12), дает эффективный порядок реакции, равный 2. Это также близко к значению n_a для нормальных пропано-воздушных смесей — 1,4—1,6 [23].

Сам факт получения обоснованных макрокинетических характеристик из прямых измерений временных отрезков на осциллограмме ионизационного тока невозможно представить на основе хаотического искривления или дробления поверхности горения и составляет поэтому одно из решающих подтверждений реальности представлений о турбулентном горении как пульсирующем воспламенении.

ВЫВОДЫ

1. Для экспериментального исследования турбулентного горения в широко варьируемых физико-химических условиях разработана новая методика с искусственно создаваемой в замкнутом объеме (бомбе) изотропной турбулентностью. Регулируя скорость вращения мешалок, можно изменять абсолютную интенсивность турбулентности от 1 до 10 м/сек.

Измеряя с помощью скоростной шлирен-кинематографии видимую скорость сферического фронта турбулентного пламени u_v и определяя фактическую степень расширения ε_T в турбулентном пламени (измерением объемов нормального и турбулентного пламен, дающих одинаковое повышение давления), получают турбулентную скорость горения $u_T = u_v/\varepsilon_T$, как скорость турбулентного пламени относительно свежего газа.

2. Измерения скорости турбулентного горения при варьировании в широких пределах скорости нормального горения при постоянной температуре горения показали, что u_T определяется не скоростью нормального горения, а температурой горения и скоростью химической реакции в пламени.

3. Зависимость скорости турбулентного горения от скорости химической реакции в пламени \bar{w}_p отражает принятый механизм распространения пламени. При механизме, аналогичном нормальному пламени, $u_T = \sqrt{\bar{w}_p}$. Если же принять, что турбулентное пламя распространяется через прерывистые (пульсирующие) воспламенения на пути лагранжева масштаба, $u_T = [l_1/\tau_p]$, так что $u_T \sim \bar{w}_p$. Проверка двух альтер-

* Особенно, если учесть, что этот результат явно завышен, поскольку здесь, по-видимому, не учитывалась зависимость от температуры предэкспоненциальных множителей.

нативных механизмов осуществляется методом макрокинетических характеристик (МКХ).

4. На примере пламени распада гидразина — модельной реакции, идущей через прямые цепи, МКХ определялись по изменению скорости турбулентного горения — с температурой распада, что дало $E_a = 34$ ккал/моль, и с давлением, что дало $n_p = 2,4$. Это близко к МКХ, вытекающим либо из кинетической схемы, либо из опытов в ударной трубе: $E_a = 37 - 40$ ккал/моль, а для n_p — из измерений нормальной скорости пламени $n_p = 2,0$.

5. На примере пропано-воздушных пламен показана возможность определения МКХ по изменению с температурой горения и с давлением величины τ_p , вычисленной по времени между моментами возникновения и исчезновения ионизационного тока. Полученные таким способом МКХ совпали с теми значениями E_a и n_p , которые были получены из опытов с нормальным пламенем на основе тепловой теории горения.

6. Приведенные результаты, подтверждая правильность трактовки турбулентного горения, как распространения через пульсирующее воспламенение, вместе с тем говорят о тождественности механизма реакции и равенстве скоростей брутто-реакции в турбулентном и нормальном пламенах.

Поступила в редакцию
16/VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Damköhler. Zs. f. Elektrochemie, 1940, **46**, 601.
2. К. И. Щелкин. ЖТФ, 1943, **13**, 520.
3. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.
4. Е. С. Семенов, А. С. Соколик. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, **8**, 130.
5. А. С. Соколик, В. П. Карпов, Е. С. Семенов. Сб. «Теория и практика сжигания газов». Л., «Недра», 1964, стр. 139.
6. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. М., Изд. МГУ, 1957.
7. S. A. Weil, E. F. Searight, R. T. Ellington. Industr. and Engineer. Chem., 1958, **50**, 1101.
8. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М., Изд-во АН СССР, 1949.
9. Н. В. Кокушкин. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, **8**, 3.
10. A. W. Hgramzow. Seventh Symposium on Combustion, 1957, 609.
11. Е. С. Семенов. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, **2**, 83.
12. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов. ЖЭТФ, 1940, **10**, 1116.
13. G. K. Adams, G. W. Stocks. Fourth Symposium on Combustion, 1935, 239.
14. M. Sworc. Proc. Roy. Soc. A., 1949, **198**, 267.
15. William H. Moberly. J. Phys. Chem., 1962, **66**, 366.
16. K. W. Michel, H. Gg. Wagner. Zs. F. Phys. Chem. Neue Folge, 1962, **35**, 392.
17. K. W. Michel, H. Gg. Wagner. Tenth Symposium on Combustion, 1954, 353.
18. K. W. Michel, D. I. Maclean. Ibid, 351 (comments).
19. I. J. Eberstein, I. Glassman. Ibid, 365.
20. А. С. Соколик, Е. С. Семенов. ЖФХ, 1964, **37**, 1784.
21. J. D. Chase, I. J. Weinberg. Proc. Roy. Soc. A., 1963, **275**, 411.
22. А. С. Соколик, В. П. Карпов. Докл. АН СССР, 1959, **129**, 168.
23. B. Fine. Combustion and Flame, 1958, **2**, 2, 109.