

Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧ

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ  
И  
ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

91611

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница, строка	Напечатано	Следует
12 формула 3.8	$e^{-2RT_{\Gamma}} u =$	$u =$
12 " 3.96	$u \sim \sqrt{\frac{T_{\Gamma} - T_{\text{в}}}{T_{\text{в}} - T_0}} (\text{Жуге}) (3.36)$	$u \sim \sqrt{\frac{T_{\Gamma} - T_{\text{в}}}{T_{\text{в}} - T_0}} (\text{Жуге}) (3.96)$
13 Заголовок таблицы	Влияние продолжительности горения	Влияние продуктов горения
24 13 сверху	еще не способны	еще способны
39 5 снизу	(рис. 3,4)	(рис. 12,13)
51 7 сверху	H 5.8%	H <sub>2</sub> 5.8%
51 2 снизу	= H <sub>2</sub> O + OH + OH.	= H <sub>2</sub> O + H + OH.

Зак. 132. Я. Б. Зельдович. Теория горения.

43

Ответственный редактор  
академик Н. Н. СЕМЕНОВ

*Монография проф. Я. Б. Зельдовича представляет собой обобщающее изложение результатов ряда работ по теории горения и детонации газов, опубликованных в специальной литературе, в том числе работ автора 1942 г., удостоенных Сталинской премии.*

Часть 1

## ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ ГАЗОВ

### § 1. Введение и обзор результатов

На всех этапах развития науки исследование горения было самым тесным образом связано с общей и физической химией.

Первый период развития науки о горении был периодом установления основных химических фактов; к этому времени относятся опровержение теории флогистона и открытие кислорода, открытие и изучение свойств окиси углерода и углекислоты, так называемая „пневматическая химия“ — исследование различных газов и установление стехиометрических законов (1650—1820).

В дальнейшем ведется изучение энергетики горения, начиная от определения теплоты горения различных соединений и развиваемых при взрыве давлений и температур и кончая применением химической термодинамики к вопросам равновесий, диссоциации и полноты горения в пламенах (1820—1900).

В этот же период формируются основные теоретические представления. Общие для всех взрывчатых смесей свойства — способность к воспламенению при нагревании, способность к распространению пламени при местном зажигании — объясняются из общих же особенностей взрывчатых смесей — наличия в них большого запаса химической энергии. Для качественного объяснения явлений горения достаточно знать, что при низкой температуре взрывчатые смеси инертны, теплота реакции не выделяется; быстрая химическая реакция начинается лишь при повышенной температуре.

В этот период происходит подробное исследование явлений горения во многих системах, главным образом в смесях горючих газов (водорода, окиси углерода, метана) с воздухом и кислородом.

В начале XX в. делаются попытки измерить скорость химической реакции в этих системах. Но здесь не удается прийти к ясным результатам.

Кинетика реакций горения оказывается весьма сложной; она не удовлетворяет классическому закону действующих масс в его кинетической формулировке. Не соответствуют действительности и формальные представления Дюгема о существовании областей ложных равновесий, особого „химического трения“, игнорирующие молекулярный механизм химических реакций.

Вместе с тем и сами явления горения оказываются сложнее; надолго исследование горения отрывается от химической кинетики и ставит перед собой свои специфические задачи. Сюда относится прежде всего исследование влияния аппаратурных условий на воспламенение, распространение пламени и пределы, т. е. влияние диаметра и длины труб, формы сосудов, направления распространения и т. п.

В последние 20 лет большие успехи делает химическая кинетика и особенно теория цепных реакций. Создается теория воспламенения нагретых взрывчатых смесей. Однако попытки прямого истолкования явлений распространения пламени как диффузии активных центров или объяснения пределов распространения условиями обрыва цепей не приводят к положительным результатам.

Какие задачи стоят перед теорией горения? Теория горения должна быть превращена в главу физической химии. Нужно дать ответ на основные вопросы: будет ли смесь данного состава горючей, какова будет скорость горения взрывчатой смеси, каких особенностей и форм пламени мы должны ожидать? Нам не удовлетворит ответ, основанный на аналогии с другими изученными случаями горения. Явления должны быть сведены к их первопричинам; такими первопричинами для горения являются химическая реакция, теплопередача, перенос вещества диффузией, движение газа. Прямое вычисление скорости пламени, по данным об элементарных актах химической реакции и тепловым константам, впервые было осуществлено для реакции водорода с бромом в 1942 г. Впервые вопрос о возможности горения (концентрационном пределе) был сведен к тепловым расчетам для смесей окиси углерода с воздухом. Объяснены физическими свойствами смесей своеобразные формы распространения вблизи пределов, возникающие при невозможности или неустойчивости нормального горения.

Найдены законы горения газов, движущихся ламинарным или турбулентным потоком. Сформулированы законы подобия распространения пламени в условиях, в которых различие в плотности вещества до и после горения вызывает конвективные движения газа и пламени.\*

Для подавляющего большинства реакций горения мы не имеем надежных количественных кинетических схем. Поэтому, вместо предвычисления скорости пламени, на первый план выдвигается задача использования горения как кинетического опыта; теория горения позволяет нам на основании данных о скорости горения и о пределах распространения построить кинетику химических реакций, длящихся не более тысячной секунды при 2000—3000°. Таким образом, наша цель — не только превратить науку о горении в область физической химии, но и обогатить новыми методами, новыми данными химическую кинетику.

В технике в подавляющем большинстве случаев топливо и воздух поступают в топку раздельно. В этих условиях скорость химической реакции и скорость выделения тепла определяются главным образом

\* Последняя группа работ (горение в потоке, влияние конвекции) тесно связана с теплотехникой и в настоящем физико-химическом труде не излагается.

процессом перемешивания топлива и воздуха и в малой степени зависят от кинетики химической реакции.

В настоящем труде мы рассматриваем только горение и детонацию газообразных взрывчатых смесей. Практическое значение этих вопросов связано с техникой безопасности при обращении с взрывчатыми смесями и горением бензино-воздушных смесей в двигателях; в последнем случае, впрочем, имеется ряд специфических особенностей, которые мы здесь не рассматриваем.

Благодаря тому, что перемешивание горючего и кислорода произведено заранее, скорость реакции в газообразной смеси определяется в основном тепловыми факторами и кинетикой химической реакции. Именно выяснение роли и законов химической реакции в пламени в взрыве составляет нашу задачу.

## § 2. Условия протекания химической реакции в пламени

Распространяющееся по взрывчатой смеси пламя представляет собой тонкую зону, отделяющую холодную, не реагировавшую смесь в ее исходном состоянии от продуктов реакции, в которых вся химическая энергия перешла в тепловую. Непосредственно нам задано состояние исходной смеси; состояние продуктов по окончании химических реакций, ограниченных подвижными равновесиями, может быть вычислено без принципиальных затруднений, хотя практически, в случае значительной диссоциации, расчет может быть трудоемким.

Как совершается в пламени переход от одного состояния к другому? Какова ширина переходной зоны, время пребывания в ней реагирующего вещества? Величины эти зависят от физических констант веществ, с которыми мы имеем дело, и от скорости распространения пламени относительно газа.

Начнем с определения порядка величины ширины зоны прогрева.

Уже давно Генрихом Герцем была решена задача о тепловой волне перед нагретой поверхностью, движущейся с постоянной скоростью. Решение это, впервые примененное к пламени Михельсоном, имеет вид

$$T = T_0 + Ne^{-\frac{ux}{\chi}}, \quad (2.1)$$

где  $T_0$  — температура невозмущенного тепловой волной вещества,  $u$  — скорость поверхности (скорость пламени в данном случае),  $\chi$  — коэффициент температуропроводности, т. е. отношение теплопроводности к объемной теплоемкости

$$\chi = \frac{\eta}{c_p \rho}. \quad (2.2)$$

$N$  — константа, определяемая из граничных условий.

Само решение вида (2.1) применимо лишь к той области „пламени“, в которой химическая реакция не идет и нет выделения тепла (рис. 1).

В качестве масштаба ширины зоны можно принять то расстояние, на котором в  $e$  (2.7) раза растет разогрев

$$l = \frac{\chi}{u} = \frac{\eta}{c_p \rho u}. \quad (2.3)$$

Вычислим эту величину для наиболее медленно горящих смесей  $u = 5$  см/сек (6% метана — 94% воздуха) и наиболее быстро горящих смесей  $u = 1000$  см/сек (гремучая смесь  $2H_2 + O_2$ ); подставляя константы для температуры около  $500^\circ$ , где и скорость больше, найдем

$$l = 0.06 \text{ см (CH}_4\text{)}; \quad l = 0.0003 \text{ см (2H}_2 + O_2\text{)}.$$

В обоих случаях ширина зоны во много раз больше длины свободного пробега. Так и должно быть, поскольку скорость мала по сравнению с  $c$  со скоростью звука; для доказательства достаточно подставить выражение кинетической теории

$$x = \frac{1}{3} \lambda c', \quad (2.4)$$

где  $c'$  — скорость молекул, порядка скорости звука,  $\lambda$  — длина пробега. Тем самым доказывается также существенная для дальнейшего полная

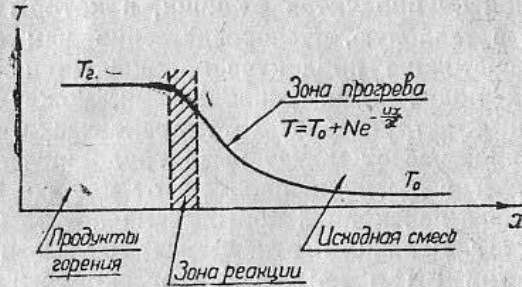


Рис. 1.

применимость дифференциальных уравнений молекулярного переноса к пламени.

Порядок величины времени пребывания вещества в пламени мы получим делением ширины зоны, найденной выше, на скорость пламени

$$\tau_{пл} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ сек (CH}_4\text{)}; \quad \tau_{пл} = 10^{-7} \text{ сек (2H}_2 + O_2\text{)}.$$

Это время также всегда во много раз превышает время свободного пробега молекул в газе в соответствии с тем, что всякая реакция, вследствие ли значительной теплоты активации, или вследствие сложного механизма, требует большого среднего числа столкновений на одно эффективное, ведущее к реакции столкновение.

Сопоставление уравнений теплопроводности и диффузии показывает, что температура и состав меняются одновременно в результате химической реакции. Но они меняются одновременно также и в той зоне, где химической реакции нет; температура меняется за счет теплопроводности, а состав за счет диффузии. В том случае, если физические свойства (молекулярный вес) реагирующих веществ и продуктов реакции близки между собой, кинетическая теория газов предсказывает,

что коэффициент диффузии будет близок по величине к коэффициенту температуропроводности и связь между температурой и составом окажется особенно простой: в пламени эта связь окажется такой же, как если бы реакция шла адиабатически, без обмена теплом и без обмена веществом с соседними слоями.

В частности, очевидно, что при такой связи везде сохраняется тепловая энергия единицы массы вещества.

В зоне пламени увеличение энергии за счет прогрева смеси компенсировано потерей химической энергии с исходными веществами, носителями химической энергии, увлеченными диффузией.

В виде гипотезы постоянства суммы тепловой и химической энергии это утверждение было высказано в 1934 г. Люисом и Эльбе. Они, однако, связывали его с ролью диффузии активных центров для цепной реакции, тогда как в действительности изменение суммы тепловой и химической энергии зависит не от механизма реакции, а от соотношения теплопроводности и диффузии основных принимающих участие в реакции компонентов.

Поэтому только теперь, зная смысл закона постоянства суммы энергии, мы знаем условия, в которых он выполняется, а также и отступления от него. Так, в бедной смеси водорода с воздухом коэффициент диффузии водорода (который естественно считать носителем химической энергии) превышает коэффициент температуропроводности смеси: диффузия уводит водород из тех слоев, которые еще не подверглись нагреванию; энергия начального и конечного состояния равны между собой по закону сохранения энергии (в этих состояниях тепловой и диффузионный потоки отсутствуют); в промежуточных состояниях, в случае водородо-воздушной смеси, полная энергия имеет минимум.

Напротив, в смеси высокомолекулярного углеводорода, например бензола с воздухом, температуропроводность больше коэффициента диффузии паров бензола, и нагревание смеси происходит интенсивнее, чем отвод бензола диффузией в зону пламени: энергия максимальна в зоне горения. Графически соотношение между концентрацией, температурой и энергией в трех типичных случаях представлено на рис. 2а, 2б, 2в.

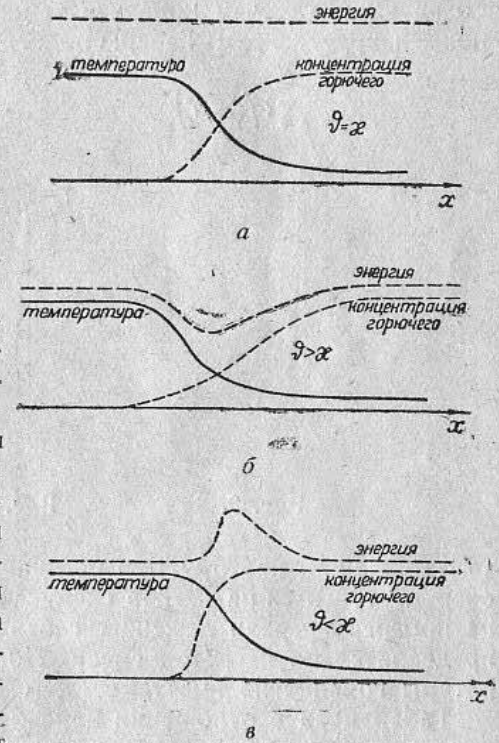


Рис. 2.

Мы разбирали выше связь изменений температуры и состава между собой. По какому закону меняется каждая из этих величин в отдельности? В старой литературе широко дискутировался вопрос о распределении температуры в пламени. Михельсон рассматривал химическую реакцию, которая ниже определенной температуры  $T_b$  (температуры воспламенения) не идет вовсе, а, начиная с этой температуры, идет чрезвычайно быстро. Он полагал, что в случае такой реакции имеет место показанное на рис. 3 распределение температуры: смесь нагревается от  $T_0$  до  $T_b$ , затем быстро реагирует и развивает при этом температуру, отвечающую горению нагретой до  $T_b$  смеси, т. е. температуру, более высокую, чем конечная температура горения  $T_r$ . С Михельсоном полемизирует Фриц Габер: подогрев от  $T_0$  до  $T_b$  совершается за счет

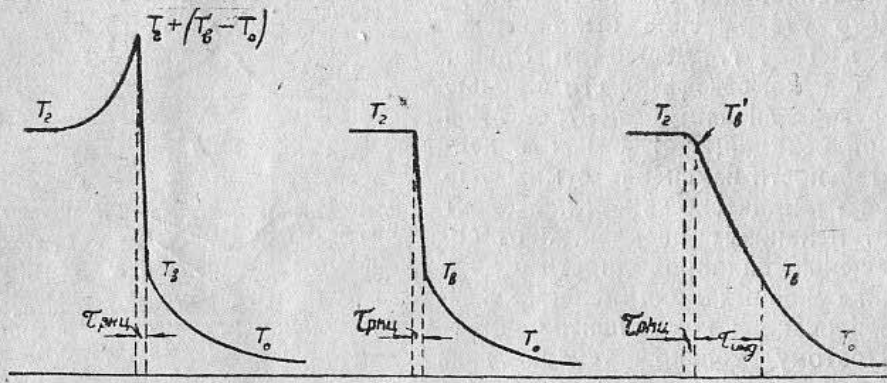


Рис. 3.

Рис. 4.

Рис. 5.

тепла реакции, поэтому при реакции нагретой смеси часть тепла в свою очередь тратится на нагрев следующего слоя смеси до  $T_b$ ; расход тепла на прогрев впереди лежащих слоев компенсирует выигрыш от горения предварительно нагретой смеси. По мнению Габера, превышение температуры горения не имеет места, и распределение имеет вид рис. 4.

Габер прав в отношении максимальной температуры, и рис. 4 ближе к истине, чем рис. 3. Поправка, в которой нуждается распределение рис. 4, связана с тем, что быстрое выделение тепла приводит не к быстрому изменению температуры, а к быстрому изменению теплового потока, т. е. не к большому значению градиента температуры, а к большому значению второй производной температуры. Примерное распределение показано на рис. 5. Место протекания быстрой реакции характеризуется изломом температурной кривой.\*

\* Ни Габер, ни Михельсон не учитывают того, что представление о «мгновенной» реакции, следующей сразу после достижения температуры воспламенения, при  $T_b < T_r$  не совместимо с конечной скоростью распространения пламени. На рис. 5 дано распределение температуры для быстрой химической реакции, полностью протекающей за весьма малое время  $t_{инц}$ ; для того чтобы совместить малое время реакции с конечной скоростью пламени, приходится предположить, что быстрая химическая реакция начинается лишь по истечении

\* Таким образом, в пламени химическая реакция идет в смеси, которая уже подверглась нагреванию теплопроводностью и за счет диффузии из соседних слоев изменила свой состав — оказалась разбавленной продуктами горения.

Отличительной особенностью кинетики реакции в пламени является освобождение реакции от всех задерживающих стадий: в то время как при самовоспламенении стадия накопления в системе тепла и стадия накопления активных центров задерживают развитие процесса, в пламени нет места медленному накоплению тепла: в интервале температуры, в котором нагревание смеси за счет теплоты реакции шло бы медленно, в действительности тепловой поток из соседних слоев вызы-

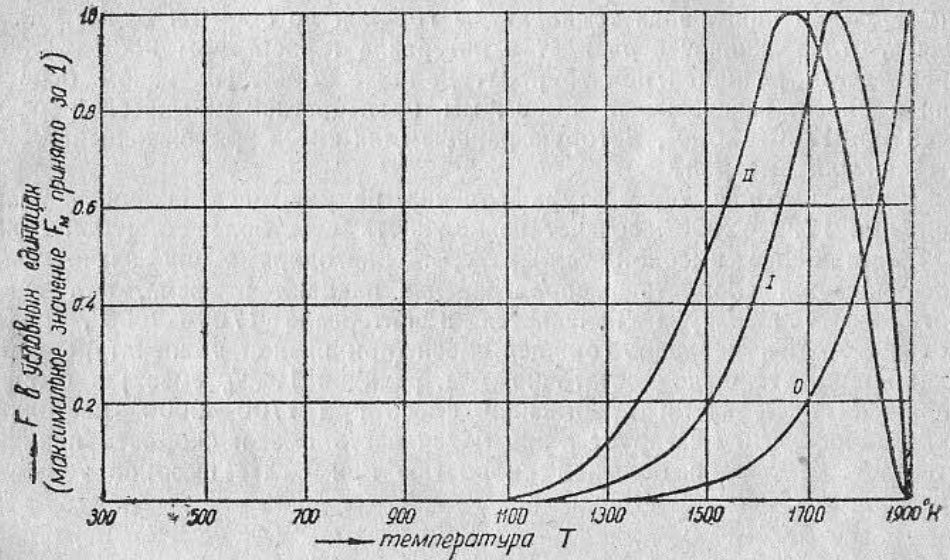


Рис. 6.

вает быстрый подъем температуры; так же как тепло, из слоя в слой диффундируют активные центры.

В пламени осуществляется весь интервал температур, от начальной температуры до температуры горения, причем одновременно с температурой изменяется и концентрация реагирующих веществ. Чрезвычайно существенно для нас проследить, как меняется при этом скорость химической реакции.

На рис. 6 представлена кривыми зависимость скорости реакции от температуры для типичного случая  $T_0 = 300^\circ$ ,  $T_r = 1900^\circ$ , теплота акти-

определенного периода индукции  $t_{инд}$  после достижения температуры воспламенения  $T_b$ , либо что температура воспламенения  $T_b'$  весьма близка к температуре горения (см. рис. 5).

вации  $A = 50\,000$  кал/моль. Три кривые отвечают трем различным предположениям о зависимости скорости реакции от концентрации: независимость (O) — прямая пропорциональность — мономолекулярная реакция (I) и пропорциональность квадрату концентрации — бимолекулярная реакция (II). Как видно из чертежа, во всех случаях скорость реакции велика при температуре, близкой к температуре горения. Это обстоятельство ляжет в основу теории скорости пламени.

В понимании основного для теории горения факта, что реакция всегда идет в основном при температуре, близкой к температуре горения, есть определенная трудность.

Рассматривая смесь, развивающую при горении  $2000^\circ$ , мы утверждаем при определенном  $A$ , что заметная реакция идет в интервале  $1700—2000^\circ$ . Путем, например, повышения начальной температуры мы добьемся повышения температуры горения до  $3000^\circ$  и будем утверждать, что реакция теперь идет в интервале температуры  $2300—3000^\circ$ , пренебрегая реакцией при температуре ниже  $2300^\circ$ . На каком основании в смеси, развивающей  $3000^\circ$ , мы пренебрегаем химической реакцией при  $1700—2000^\circ$ , которую раньше (для смеси, развивающей  $2000^\circ$ ) мы считали быстрой?

Более высокая температура горения, не уменьшая скорости реакции при  $1700—2000^\circ$ , создает возможность еще более быстрой реакции при более высокой температуре. Благодаря этому значительно увеличивается скорость распространения пламени и время, в течение которого температура изменяется в интервале  $1700—2000^\circ$ , резко сокращается; в медленно горящей смеси (при низкой температуре горения) время это было достаточно для реакции 100% смеси; в быстро горящей смеси время пребывания смеси при  $1700—2000^\circ$  настолько сократилось, что реагирует лишь малая часть смеси: скорость пламени отвечает реакции с большей скоростью при более высокой температуре  $2300—3000^\circ$ .

### § 3. Теория скорости пламени

Скорость движения пламени относительно газа представляет собой основную характеристику процесса горения, и вычисление скорости или установление связи скорости пламени со скоростью химической реакции и тепловыми свойствами смеси представляет важнейшую задачу теории.

Общее уравнение теплопроводности в пламени может быть записано следующим образом:

$$c_{p0} \frac{dT}{dt} = -c_{p0} u \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \eta \frac{\partial T}{\partial x} + F, \quad (3.1)$$

где  $T$  — температура,  $\eta$  — коэффициент теплопроводности,  $F$  — объемная скорость тепловыделения; связав концентрацию реагирующего вещества с температурой, мы сумеем представить скорость реакции и скорость тепловыделения, как функцию одной температуры. При этом мы получим уравнение второго порядка, нелинейное в силу нелиней-

ной зависимости  $F(T)$ ; скорость горения  $u$  входит в уравнение как параметр, причем только при одном значении этого параметра возможно удовлетворить обоим граничным условиям при

$$x = +\infty \text{ и } x = -\infty.$$

Имеющиеся в литературе попытки решения основаны на линеаризации уравнения; подбирали такое выражение скорости реакции, при котором уравнение становилось линейным и допускало простое решение. При этом приходилось отказываться от аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры.

Мы пошли по другому пути и использовали для решения именно типичное для химической реакции свойство закона Аррениуса.

Как видно из рис. 6, быстрая химическая реакция идет в узком интервале температуры, примыкающем к температуре горения; обозначим ширину этого интервала  $\theta$ . Таким образом, интересующий нас интервал простирается от  $T_r$  до  $T_r - \theta$ . Тепло, выделяющееся при химической реакции, частично расходуется на нагрев самой реагирующей смеси, частично на подогрев нереагирующей смеси от начальной температуры до температуры, при которой реакция начинается, т. е. от  $T_0$  до  $T_r - \theta$ .

Два члена дифференциального уравнения соответствуют именно этим двум статьям расхода тепла: член  $c_{p0} \frac{dT}{dt} = -c_{p0} u \frac{\partial T}{\partial x}$  представляет расход тепла на нагрев реагирующей смеси, член  $\frac{\partial}{\partial x} \eta \frac{\partial T}{\partial x}$  — расход тепла, отводимого теплопроводностью. Благодаря тому, что интервал температуры, в котором идет реакция, узок

$$\theta < T_r - T_0, \quad (3.2)$$

мы вправе пренебречь расходом тепла на нагрев реагирующей смеси в зоне реакции и опустим соответствующий член в уравнении

$$\frac{\partial}{\partial x} \eta \frac{\partial T}{\partial x} + F = 0; \quad T_r > T > T_r - \theta. \quad (3.3)$$

Решение этого уравнения (теплопроводность  $\eta$  можно считать практически постоянной в зоне реакции) дает выражение потока тепла

$$\eta \frac{\partial T}{\partial x} = \sqrt{2\eta \int F dT}. \quad (3.4)$$

Если расходом тепла на нагрев самой реагирующей смеси мы пренебрегаем, то все тепло реакции отводится теплопроводностью, и поток тепла мы должны приравнять общему количеству тепла, выделяющемуся в пламени в единицу времени, т. е. произведению объемной теплотворной способности смеси и скорости пламени

$$\begin{aligned} u\rho Q &= \sqrt{2\eta \int F dT}; \\ u &= \frac{1}{\rho Q} \sqrt{2\eta \int F dT} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Интеграл скорости выделения тепла по температуре берется по всей области, в которой скорость реакции отлична от нуля. Фактически, вследствие быстрого спадания скорости реакции при падении температуры, основное слагаемое дает сравнительно узкий интервал температуры, примыкающий к температуре горения. Подставляя тот или иной закон скорости реакции (моно- или бимолекулярный и т. п.), получим соответствующие, довольно громоздкие выражения скорости пламени, которые мы здесь не приводим. Основная формула (3.5) позволяет выяснить влияние на скорость различных параметров смеси.

На первый взгляд удивительно, что теплотворная способность смеси  $Q$  входит в знаменатель в выражении скорости: мы знаем, что с увеличением теплотворной способности скорость пламени растет. Дело в том, что при постоянной начальной температуре рост теплотворной способности смеси вызывает повышение температуры горения; увеличение интеграла скорости выделения тепла при повышении температуры горения перекрывает увеличение  $Q$ .

В неопубликованных опытах покойного П. Я. Садовникова (Институт химической физики) сравнивались скорости горения взрывчатых смесей окиси углерода с воздухом, разбавленных продуктами горения; при этом разбавленные смеси предварительно нагревались, так что температура горения \* их не отличалась от температуры горения неразбавленной смеси. Опыт с удовлетворительной точностью подтвердил требуемое теорией соотношение

$$u_0 Q = \text{const} \quad (3.6)$$

при  $T_r = \text{const}$ . Влияние начальной температуры смеси на скорость горения зависит от изменения температуры горения \* и теплоты активации реакции, идущей в пламени: если скорость выделения тепла зависит от температуры по закону Аррениуса

$$F = f \cdot e^{-A/RT}, \quad (3.7)$$

то для скорости пламени получим выражение

$$e^{-2RT_r} u = \frac{G}{\rho Q} e^{-A/2RT_r}. \quad (3.8)$$

Эта рациональная формула заменяет предлагавшиеся в разное время формулы, исходящие из представления о температуре воспламенения  $T_w$  и расходящиеся с опытом

$$u \sim \frac{T_r - T_w}{T_w - T_0} \quad (\text{Малляр-ле-Шателье}), \quad (3.9a)$$

$$u \sim \sqrt{\frac{T_r - T_w}{T_w - T_0}} \quad (\text{Жуге}), \quad (3.9b)$$

\* Поскольку мы находимся вдали от предела влияния теплоотдачи в процессе горения можно пренебречь; мы отождествляем температуру горения  $T_r$  с так называемой теоретической температурой горения  $T_r$ , вычисленной по термодинамическим данным в предположении адиабатического горения. Подробно об этом см. § 4 и 5.

и эмпирические

$$u \sim T^2 \quad (\text{Пассауэр}), \quad (3.9в)$$

$$u = hgT^{3/4} \quad (\text{Тамман и Тиле}). \quad (3.9г)$$

Опыты Беляева над горением метилнитрата подтвердили (3.8) в широком интервале температуры, причем теплота активации, вычисленная по зависимости скорости горения от температуры, совпала с теплотой активации, найденной Апиным при изучении кинетики распада метилнитрата при более низкой температуре.

Для газовых смесей методически удобный прием изменения температуры горения с целью определения теплоты активации заключается в разбавлении смеси продуктами горения этой смеси. При этом достигается изменение температуры горения без изменения состава продуктов горения. В табл. 1 приведены данные, полученные П. Я. Садовниковым.

Таблица 1  
Влияние продолжительности горения на скорость пламени

% продуктов	% смеси	Скорость, см/сек
I смесь: 50% CO, 50% воздуха, 2% H <sub>2</sub> O		
0	100	62
10	90	50
20	80	40
30	70	25
40	60	17
II смесь: 30% CO, 70% воздуха, 2% H <sub>2</sub> O		
0	100	40.5
10	90	32
30	70	13

Графически эти данные представлены на рис. 7 (стр. 15). Найденные теплоты активации равны 25 000 кал/моль (I смесь) и 38 000 кал/моль (II смесь). Зависимость теплоты активации от состава указывает на то, что мы имеем дело со сложной химической реакцией. Характерно, что примешивание продуктов реакции никакого специфического (положительного или отрицательного) каталитического влияния на скорость пламени не оказывает, хотя в опытах по самовоспламенению такие эффекты наблюдаются: дело в том, что в пламени реакция идет в зоне, где во всех случаях (в том числе и при горении неразбавленной смеси) достигается высокая концентрация продуктов горения. Знание теплоты активации позволяет определить температурный интервал, в котором идет химическая реакция, и порядок величины объем-

ной скорости выделения тепла в зоне наибольшей скорости реакции. Последняя величина представляет особенный интерес для теплотехники, так как мы определяем зависящий от скорости химической реакции верхний предел интенсификации аппаратов, сжигающих топливо. Барский и Зельдович определили эту величину для ряда смесей окиси углерода: теплонпряженность превышает  $10^9$  ккал/час  $\text{м}^3$ . Для сравнения укажем, что в настоящее время в промышленных печах и котлах отнесенная ко всему объему топки теплонпряженность колеблется в пределах  $2 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$  ккал/час  $\text{м}^3$ .

Наконец, наиболее интересна зависимость скорости от состава смеси. В литературе встречаются простые формулы, авторы которых исходят из наивных представлений о химической кинетике реакций горения и не учитывают, что от состава зависит также температура горения: примером может служить формула Стивенса:  $u \sim \text{CO}^2 \cdot \text{O}_2$ .

В действительности при исследовании зависимости скорости пламени от состава необходимо различать влияние компонент, находящихся в недостатке и в избытке от стехиометрического количества.

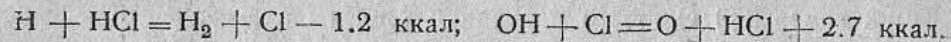
Так, сравнивая скорость пламени в смесях — I: 50% CO, 10% O<sub>2</sub>, 40% N<sub>2</sub> и II: 50% CO, 20% O<sub>2</sub>, 30% N<sub>2</sub>, — мы не сумеем определить влияние на скорость реакции концентрации кислорода, так как увеличение концентрации кислорода вызовет весьма сильное повышение температуры горения.

Влияние концентрации кислорода мы выявим, сравнивая смеси, в которых кислород не является недостающим компонентом, например, I: 20% CO, 10% O<sub>2</sub>, 70% N<sub>2</sub>; II: 20% CO, 30% O<sub>2</sub>, 50% N<sub>2</sub>; III: 20% CO, 80% O<sub>2</sub>; в такой серии температура горения постоянна, постоянно содержание окиси углерода в зоне реакции.

Проведенные Барским опыты показали, что скорость пламени, а значит и скорость реакции практически не зависят от концентрации кислорода: в опытах этих концентрация кислорода в зоне реакции менялась от 2 (I) до 72% (III), скорость пламени менялась менее чем в 1.5 раза.

Аналогичные опыты со смесями одинаковой температуры горения, содержащими в избытке различные количества окиси углерода, показали, что скорость пламени пропорциональна  $\sqrt{\text{CO}}$ , где CO' есть концентрация окиси углерода в зоне реакции. Отсюда следует, что химическая реакция в пламени — первого порядка по окиси углерода. Известна роль воды в горении окиси углерода. Обработка имеющихся данных показала, что скорость пламени пропорциональна  $\sqrt{\text{H}_2\text{O}}$ , реакция первого порядка по содержанию паров воды. Влияние на горение таких флегматизаторов, как CCl<sub>4</sub>, можно было приписать связыванию водорода галогидом с образованием трудно диссоциирующей молекулы HCl. Однако последние опыты Кокочашвили в нашей лаборатории показали, что влияние галогидов более сложно: Кокочашвили показал, что добавка HCl также заметно снижает скорость пламени; в этом случае нельзя говорить о связывании водорода, роль HCl может заключаться лишь

в переводе активных форм водорода в менее активные, например по Реакции



С другой стороны, в смесях, в которых нет ни паров воды, ни водорода, HCl играет роль датчика водорода: без HCl смесь не горит, скорость горения при малом содержании растет с увеличением концентрации HCl. Теплота активации реакции горения таких смесей, определенная методом влияния продуктов на скорость, оказывается увеличенной по сравнению со смесями, содержащими H<sub>2</sub>O или H<sub>2</sub>, в соответствии с более трудной диссоциацией HCl в пламени.

Так, шаг за шагом измерение скорости пламени позволяет устанавливать кинетические закономерности химической реакции горения, а теория горения служит связующим звеном между измерением и кинетическим его истолкованием.

По сравнению с обычным кинетическим экспериментом исследование скорости пламени обладает недостатками: мы не можем одновременно, независимо варьировать температуру и концентрацию всех реагирующих компонент; своеобразные условия связывают между собой, например, температуру и концентрацию недостающего компонента. Однако эти недостатки искупаются огромным расширением области кинетических исследований: в пламени мы изучаем реакции, протекающие при 1500—3000° и настолько быстрые, что время реакции находится в пределах  $10^{-3} - 10^{-6}$  сек. Такое расширение области кинетического эксперимента, несомненно, даст ряд новых закономерностей, особенно интересных в связи с тем, что при высокой температуре становится значительной равновесная концентрация активных центров реакции.

Отметим некоторые преобразования выражения скорости распространения (3.5). Так как  $F$  экспоненциально, по закону Аррениуса, зависит от температуры, интеграл в (3.5) можно заменить — по порядку величины — произведением максимального значения  $F$ , которое мы обозначим  $F_m$ , на эффективную ширину температурного интервала  $\theta_s$ . Последняя в случае аррениусовской зависимости от температуры выражается формулой

$$\theta_s = \frac{RT_r^2}{A}. \quad (3.10)$$

Таким образом, получаем упрощенное уравнение

$$\rho u Q = T_r \sqrt{\frac{2\eta F_m R}{A}}. \quad (3.11)$$

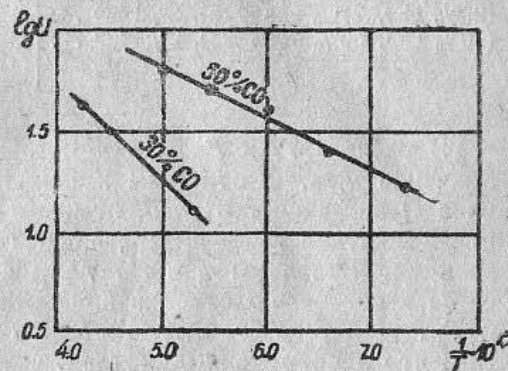


Рис. 7.



Пользуясь этой формулой, в совместной работе с Г. А. Барским мы нашли значение  $F_m$  для нескольких смесей окиси углерода, на основе своих измерений скорости пламени и теплоты активации, определенной методом разбавления продуктами реакции (табл. 2).

Таблица 2

Состав смеси	$u$ м/сек	$T_T$ °K	$\theta$ град	$\eta$ ккал час м.град.	$A$ ккал/моль	$F_m$ ккал час м <sup>2</sup>
$2CO + O_2, 2\% H_2O$	0.74	3000	240	0.089	75 000	$140 \cdot 10^9$
$(29\% CO, 71\% \text{ воздуха}), 2\% H_2O$	0.26	2370	250	0.079	46 000	$15 \cdot 10^9$
$(50\% CO, 50\% \text{ воздуха}), 2\% H_2O$	0.27	2030	420	0.072	20 000	$5 \cdot 10^9$

В расчете  $T_T$  и  $F_m$  стехиометрических смесей учтена диссоциация. Значения  $u$ ,  $\rho$ ,  $Q$  отнесены к исходной смеси; произведение  $u\rho$  и величина  $Q$  не зависят оттого, от нести ли эти величины к исходной смеси при комнатной температуре, или к горячим и расширившимся продуктам реакции. Величины  $\eta$  и  $F_m$  даны в технических единицах; они относятся к состоянию смеси в зоне реакции, т. е. к температуре, близкой к  $T_T$ . Для того чтобы представить себе найденную величину  $F_m$ , отметим, что в современных котлах, сжигающих пылевидный уголь, в топке среднее значение теплонапряженности  $F = 300\,000$ ; в наиболее форсированных котлах на жидком топливе достигается  $F = 10 \div 20 \cdot 10^6$ . Сопоставление этих значений показывает огромную интенсивность химических реакций в пламени; существующие устройства для сжигания топлива далеко отстают от этой интенсивности, в них лишь ничтожная часть топочного объема занята в действительности реагирующим газом. Химическая кинетика реакций горения дает тепло-техникам практически неограниченную возможность интенсификации, которая в действительности лимитируется в основном другими факторами.

От техники горения перейдем к молекулярному механизму распространения пламени. Мы дадим молекулярно кинетическое выражение скорости выделения тепла (теплонапряженности), подсчитывая частоту столкновений молекул горючего с другими молекулами (пропорциональную молекулярной скорости и обратно пропорциональную длине свободного пробега) и учитывая, что лишь малая часть  $1/\nu$  всех столкновений является эффективной. Величина  $1/\nu$  — вероятность реакции, отнесенная к одному столкновению, — зависит от теплоты активации элементарного акта реакции, а также от того, какую долю всех молекул составляют те радикалы или атомы, посредством которых идет реакция. Молекулярно кинетическое выражение коэффициента теплопроводности следует из формул (2. 4) и (2. 3).

После простых преобразований получим результат в следующем виде:

$$u = \frac{c'}{\sqrt{\nu_m}} \varphi, \quad (3.12)$$

$$l = \frac{\lambda \sqrt{\nu_m}}{3\varphi}. \quad (3.13)$$

Напомним, что  $c'$  есть молекулярная скорость. Индекс при  $\nu$  означает, что число столкновений, потребное для реакции, мы вычисляем в том месте зоны реакции, где скорость реакции наиболее велика, где условия наиболее благоприятны, так что  $\nu_m$  есть минимальное значение  $\nu$ . Наконец  $\varphi$  есть безразмерная величина порядка (но меньше) единицы, алгебраически (но не экспоненциально) зависящая от механизма реакции, теплоты активации, температур  $T_0$  и  $T_T$  и концентраций реагирующих веществ. Из формулы явствует прежде всего, что  $u$  всегда во много раз меньше  $c'$ , меньше скорости звука. Это обстоятельство будет важно для теории детонации (ч. II).

Отвлекаясь от множителя  $\varphi$ , мы узнаем в (3.12) эйнштейново выражение средней скорости молекулы, испытывающей  $\nu_m$  столкновений, в (3.13) — эйнштейново выражение среднего пути, проходимого молекулой за  $\nu_m$  свободных пробегов. Этот результат находится в полном соответствии с молекулярной картиной распространения пламени. Молекула горючего испытывает в зоне горения  $\nu_m$  столкновений; за это время она проходит путь  $l$  со средней скоростью  $u$ . В конце этого пути молекула горючего реагирует и тем самым создает повышение температуры, которое делает возможным реагирование следующих молекул горючего и т. д.

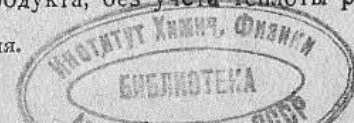
Средняя скорость движения определенного числа заданных „помеченных“ молекул падает с течением времени, приближаясь к нулю, как  $\frac{1}{\sqrt{t}}$ , согласно Эйнштейну, так как неограниченно растет пропорционально  $t$  число испытанных данными молекулами столкновений.

При распространении пламени постоянная незатухающая скорость распространения обеспечивается эстафетной организацией процесса: каждая молекула горючего испытывает в зоне горения в среднем  $\nu_m$  столкновений, после чего реагирует и передает эстафету другим молекулам, начинающим пробег со свежими силами.\*

Решающая количественная проверка теории скорости пламени была произведена в 1942 г. при обработке данных диссертационной работы Кокочашивили, изучавшего в нашей лаборатории горение смесей водорода с бромом.

Механизм реакции водорода с бромом известен в настоящее время во всех деталях; известны все отдельные стадии реакции, их вероятность и теплота активации. Благодаря этому удалось вычислить скорость распространения пламени из кинетических данных после того, как термодинамическими расчетами была найдена температура горения, а с помощью кинетической теории газов найдена теплопроводность реагирующей смеси.

\* В неопубликованной работе Б. Н. Скалова (ИХФ) аналогичные соображения были ранее применены к теории распространения автокаталитической реакции за счет диффузии активного продукта, без учета теплоты реакции.



Расчет дал скорость горения, отличающуюся на 15% от экспериментальной. Таким образом, впервые скорость горения была вычислена из независимых данных, впервые на этом примере была показана практическая возможность свести законы распространения пламени к законам явлений, лежащих в основе процесса — законам химической кинетики и законам теплопроводности и диффузии.

#### § 4. Пределы распространения; критический диаметр; история современной теории горения

На ряду с теорией скорости распространения стоит также весьма важный вопрос о пределах, т. е. о том, будет ли та или иная смесь в определенных условиях гореть и чем определяется горючесть смеси.

Анализ этого вопроса мы начнем с наиболее простого в принципиальном отношении явления критического диаметра. Одна и та же смесь горит в широких трубках, но не поддерживает распространения пламени в узких трубках, диаметр которых меньше определенного критического диаметра. Явление это было открыто Гемфри Дэви в 1816 г. и легло в основу конструкции безопасной шахтерской лампы, в которой медная сетка с мелкими отверстиями предупреждает возможность распространения пламени из внутреннего пространства лампы в атмосферу шахты. В данном случае смесь, находящаяся в узкой трубке, является горючей (в этом убеждает опыт в широкой трубке), и если все-таки горение невозможно, то это происходит вследствие увеличения тепловых потерь при уменьшении диаметра трубки. Под тепловыми потерями следует понимать тепло, отводимое в стенки трубки из зоны реакции и зоны подогрева смеси: тепло, передаваемое из зоны реакции несгоревшей смеси нельзя считать потерей (как это делает Хольм), так как это тепло возвращается в зону реакции в виде тепловой энергии нагретой смеси.

Передача тепла от слоя к слою представляет собой естественный механизм распространения пламени. Последующее за горением охлаждение продуктов горения само по себе не препятствует горению.

Под тепловыми потерями, способными вызвать прекращение распространения, следует понимать те процессы, которые понижают температуру горения. Сюда относятся: 1) отдача тепла нагретой взрывчатой смесью в стенки трубки, 2) отвод тепла из самой зоны реакции в стенки сосуда и 3) отвод тепла из зоны реакции продуктам горения, зависящий от охлаждения продуктов реакции: охлаждение продуктов создает падение температуры при удалении от зоны реакции и соответствующий продольный (в направлении, обратном направлению распространения) поток тепла.

Исследование перечисленных источников тепловых потерь приводит к выводу, что понижение температуры горения  $T_r$  по сравнению с теоретической температурой горения  $T_T$  зависит от скорости пламени; чем меньше скорость пламени, тем больше, при данной скорости теплоотдачи, падение температуры. Как оказывается

$$T_r = T_T - \frac{a}{u^2}, \quad (4.1)$$

где  $u$  — скорость пламени,  $a$  — константа, зависящая от условий теплоотдачи (диаметра трубки, теплопроводности газа). Соединение (4.1) с известной нам зависимостью скорости пламени от температуры горения

$$u = be^{-\frac{A}{2RT_r}} \quad (4.2)$$

(вытекающей из представления о том, что химическая реакция протекает в основном при температуре, близкой к  $T_r$ ) позволяет построить простую теорию предела распространения пламени. Оказывается, что два уравнения (4.1), (4.2), с помощью которых мы должны определить две неизвестных величины — скорость горения  $u$  и температуру горения  $T_r$ , — имеют вещественное решение только в том случае, если интенсивность теплоотдачи (характеризуемая коэффициентом  $a$ ) не превосходит определенной величины

$$a < \frac{RT_T^2}{Ae} \cdot b^2 e^{-A/RT_T} = a_{кр}. \quad (4.3)$$

Если неравенство (4.3) не выполнено, горение невозможно. Если (4.3) выполнено, решение уравнений (4.1) и (4.2) дает вполне определенное понижение температуры и скорость горения. Удобно ввести теоретическую скорость горения — ту скорость горения, которая осуществлялась бы при горении без потерь, при  $a=0$ , при котором  $T_r = T_T$ ,

$$u_T = be^{-A/2RT_T}. \quad (4.4)$$

Оказывается, что во всей области изменения коэффициента  $a$  от 0 до критического значения  $a_{кр}$  скорость горения падает от

$$u = u_T \quad (4.5a)$$

(при  $a=0$ ) до минимальной величины

$$u = \frac{u_T}{\sqrt{e}} = 0.61u_T \text{ при } a = a_{кр}. \quad (4.5b)$$

Далее, раскрывая зависимость коэффициента  $a$  от диаметра трубки, получим зависимость критического диаметра от свойств взрывчатой смеси

$$d_{кр} = \frac{\text{const}}{u_T \cdot p}. \quad (4.6)$$

Выводы эти качественно согласуются с опытом: критический диаметр (как показали опыты, проведенные в нашей лаборатории Ю. М. Шауловым) меньше для быстро горящих смесей.

При увеличении теплоотдачи скорость пламени уменьшается, но раньше, чем уменьшение сделается значительным, происходит прекращение распространения. Количественной проверке мешают осложняющие факторы: конвективное движение газа, искривляющее фронт пламени, вызывает различие между теоретической скоростью движения

пламени относительно газа и измеряемой скоростью движения пламени относительно стенок.

В настоящем физико-химическом исследовании мы не останавливаемся на наших результатах, относящихся к теории движения пламени при наличии конвекции.

Результаты, относящиеся к теории критического диаметра, в значительной мере содержатся в более ранних работах английских авторов. Несмотря на ошибочные предпосылки, Хольм получил правильную связь между критическим диаметром и скоростью пламени (4.6). Замечательная работа Даниэля по теории распространения содержит анализ влияния тепловых потерь; потери вводятся непосредственно в уравнение распределения температуры в зоне пламени; решение существует только при тепловых потерях, не превышающих определенный предел, причем в критических условиях (на пределе распространения) скорость пламени падает до определенной доли (40—50%) теоретической скорости пламени. Даниэль также впервые определенно указал, что скорость пламени не может быть построена из одних тепловых величин и, по соображениям размерности, должна быть пропорциональна корню квадратному скорости реакции.

Общим недостатком всей работы Даниэля являются неучет диффузии и совершенно неправдоподобные предположения о скорости химической реакции: предполагается, что выше температуры воспламенения скорость реакции не зависит от температуры, а зависит только от времени реакции.

В действительности интервал изменения скорости реакции в пламени настолько велик, что формулы, в которые входит скорость реакции, не определяют даже порядка величины скорости пламени и критического диаметра до тех пор, пока не указано, к каким условиям температуры и концентрации относится скорость реакции. Вводя зависимость скорости реакции от температуры в уравнение Даниэля, мы делаем их неразрешимыми.

Обращаясь к более старым работам, отметим мало известные замечательные исследования Таффанеля, проведенные в годы, предшествовавшие первой мировой войне, на экспериментальной горной исследовательской станции в Льевене (Франция) и опубликованные в виде нескольких коротких заметок в докладах Французской академии.

В этих заметках мы находим условия самовоспламенения взрывчатой смеси, впущенной в нагретый сосуд. Таффанель сопоставляет скорость выделения тепла при химической реакции смеси со скоростью отдачи тепла газовой смесью стенкам сосуда. Обе величины зависят от температуры (теплоотдача пропорциональна разности температур газа и сосуда). Для того чтобы имело место самовоспламенение, необходимо, чтобы кривая выделения тепла на всем протяжении шла выше прямой теплоотдачи. Такую же трактовку, оставляющую далеко позади туманные представления Вант-Гоффа, приводит в монографии 1917 г. Жуге со ссылкой на лекции ле-Шателье, литографированные в 1912 г.

К аналогичной трактовке самовоспламенения независимо пришел Н. Н. Семенов, отправлявшийся от созданной им тепловой теории

электрического пробоя. Успех и широкий резонанс работы Семенова, которая стала исходной точкой советских работ по горению, зависели от того, что правильная принципиальная схема была соединена с общими кинетическими зависимостями (с законом Аррениуса скорости химической реакции) и с дальнейшей интенсивной работой школы Н. Н. Семенова над исследованием явлений самовоспламенения важнейших газовых систем.

Таффанель использует измерения скорости химической реакции при температуре более низкой, чем температура самовоспламенения, и измерения времени самовоспламенения при температуре, более высокой, для

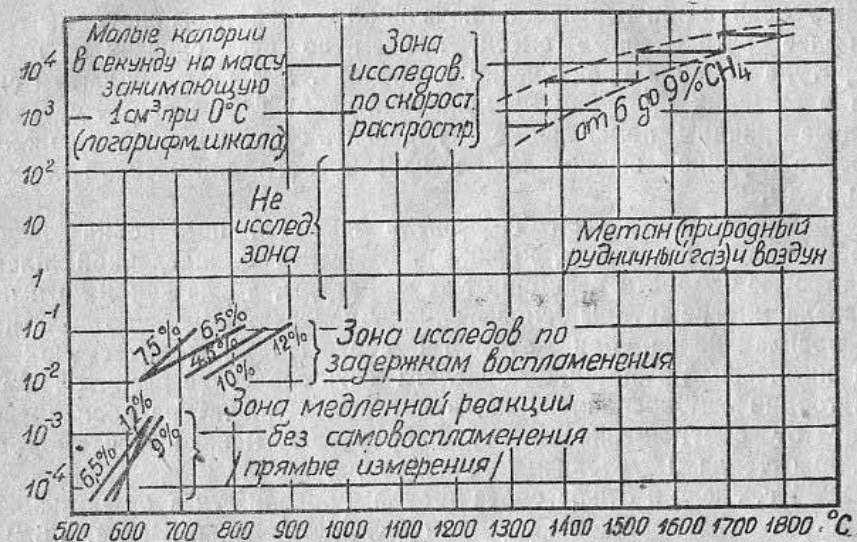


Рис. 8.

того, чтобы определить зависимость скорости выделения тепла от температуры и концентрации. Далее, Таффанель привлекает измерения скорости распространения пламени; он сопоставляет опытные данные с теоретическим расчетом, проведенным в предположениях: постоянной скорости химической реакции в интервале от  $T_r$  до  $T_r - \theta$  и отсутствия химической реакции при всех более низких температурах: при этом игнорируется аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры и изменения концентрации.

Результаты Таффанеля подытожены на заимствованном из его работы рис. 8. По оси абсцисс отложена температура, по оси ординат в логарифмической шкале отложена величина, в наших обозначениях равная  $F \frac{T}{273}$ , где  $F$  — объемная скорость выделения тепла реакции метана с кислородом,  $T$  — абсолютная температура реакции.

В последней заметке Таффанель аппроксимирует найденный закон скорости химической реакции экспоненциальным (не аррениусовским)

выражением  $e^{T/a}$  и находит скорость распространения при такой кинетике реакции. Формулы его близки к нашим формулам § 3. \* Таффанель отмечает, что благодаря быстрому падению экспоненциальной функции при интегрировании скорости реакции существенна лишь область высокой температуры. Невыясненным у Таффанеля остается вопрос о концентрации реагирующих веществ в зоне реакции, никак не поставлен вопрос о диффузии в пламени.

Таффанель стоит на точке зрения, что предел распространения обусловлен наличием тепловых потерь, вследствие чего необходима определенная минимальная скорость химической реакции для того, чтобы имело место горение; далее, он показывает, что в определенных аппаратных условиях при повышении начальной температуры способны гореть все более разбавленные смеси, причем во всех случаях на пределе температура горения практически одинакова. Мы не располагаем сведениями о внешних причинах прекращения работ Таффанеля. Внутренние, коренные причины, помешавшие ему развить стройную и полную теорию процессов горения, заключались в неразвитости химической кинетики в эти годы.

Неоспоримой заслугой Таффанеля является постановка задачи о скорости пламени в смеси, характеризующейся определенной плавной зависимостью скорости реакции от температуры, тогда как и до и после Таффанеля многие авторы основывали свои расчеты на понятии температуры воспламенения, при которой будто бы происходит скачок скорости химической реакции. Эта заслуга есть следствие развитой Таффанелем теории самовоспламенения, в которой температура воспламенения зависит от соотношения между непрерывно меняющейся скоростью выделения тепла и условиями теплоотвода.

В 1934 г. Люис и Эльбе снова прокламировали отказ от пользования температурой воспламенения в теории распространения. Выше, в § 2, мы упоминали гипотезу этих авторов о распределении концентраций в пламени, правильную в случае смеси газов одинакового молекулярного веса. Однако следующий за этим аналитический расчет для конкретного случая пламени распада озона проделан с ошибками и привел Люиса и Эльбе к неправильному выражению скорости пламени и неправильному виду кривой распределения температуры в пламени.

Казалось бы, что понятие температуры воспламенения как основной кинетической характеристики смеси, решающей также и в распространении пламени, возрождается в развитой Н. Н. Семеновым теории реакций с разветвленными цепями. Напомним, что в этой теории ниже температуры воспламенения обрыв цепей преобладает над разветвлением и реакция совершенно отсутствует. Выше температуры воспламенения преобладает разветвление, количество активных центров и скорость реакции неудержимо нарастают и приводят к воспламенению. На так называемом верхнем пределе, где и разветвление и обрыв цепей зависят от гомогенных химических реакций, температура воспламенения действительно является физико-химической (кинетической) константой взрывча-

\* Работы Таффанеля автор нашел после опубликования [1].

той смеси, не зависящей от аппаратных условий. Семенову удалось во всех деталях и количественно разъяснить замечательные явления при воспламенении серы, фосфора, водорода, окиси углерода и многих других веществ, наблюдаемые им и его сотрудниками.

При подробном рассмотрении оказывается, что выше температуры воспламенения нарастание концентрации активных центров происходит тем быстрее, чем мы дальше от предела, т. е. дальше от температуры воспламенения, при которой разветвление и обрыв точно скомпенсированы. В пламени время пребывания смеси в каждом определенном интервале температуры ограничено; поэтому не критические условия, при которых становится возможным медленное нарастание цепей, а условия при гораздо более высокой температуре, близкой к температуре горения, при которой разветвление цепей идет с огромной скоростью, определяют скорость реакции в пламени и определяют скорость распространения пламени.

Широкая интернациональная работа в области кинетики газовых реакций, освещенная цепной теорией Н. Н. Семенова, показала, что подавляющее большинство реакций, и в особенности реакции в системах, где возможно горение, идет по цепному механизму. В самое последнее время Н. Н. Семенов простыми, убедительными доводами показал, что цепной механизм большинства реакций не случаен, а лежит в природе вещей, зависит от самых общих и глубоких соотношений между энергией химической связи, теплотой и энергией активации реакций.

Отметим снова, что тезис, лежащий в основе развиваемой здесь теории горения, об определяющей роли химической реакции в зоне наиболее высокой температуры, остается полностью приложимым к цепным реакциям как с разветвленными, так и с неразветвленными цепями. Именно это обстоятельство позволило с успехом приложить общие закономерности теории горения к наиболее интересным, не надуманным, практически важным системам.

### § 5. Концентрационные пределы

Мы рассматривали выше предел распространения, зависящий от теплоотдачи молекулярной теплопроводностью стенкам трубки, в которой изучается горение, и зависящий поэтому от диаметра трубки.

Опыт показывает, что при увеличении диаметра трубки распространение облегчается, но лишь до определенного предела, который уже не может быть расширен дальнейшим увеличением диаметра.

Таким образом, устанавливается понятие концентрационного предела.\* Исследование пределов было проведено в широком масштабе в связи с запросами техники безопасности, так что область концентраций,

\* При этом различают нижний предел, зависящий от недостатка горючего, и верхний предел, зависящий от недостатка кислорода в смесях с избытком горючего; для жидкостей дают также температуру, при которой упругость насыщающих паров становится достаточной, чтобы образовать взрывчатую смесь при атмосферном давлении.

в которой смеси газов и паров с кислородом и воздухом взрывчаты, установлена для большого числа веществ.

Однако теории концентрационного предела до последнего времени не существовало. Высказывалась точка зрения, что пределы отвечают составу, при котором скорость пламени обращается в нуль (Бунте, Ян), потому что температура горения равна температуре воспламенения (Жуге).

Развитая выше теория распространения пламени привела нас к выражению скорости пламени, которое не обращается в нуль даже для очень разбавленных смесей; расчет для заведомо неспособных гореть смесей приводит к весьма малой, но все же отличной от нуля скорости распространения.

Опыты Паймана показывают, что наиболее разбавленные смеси, которые еще не способны гореть, дают скорость движения пламени по трубе порядка 12—20 см/сек, эмпирическое правило Уилера дает скорость 15 см/сек. Соответствующая скорость распространения пламени относительно газа (после учета влияния конвекции) порядка 3—8 см/сек. Таким образом, наивные представления о концентрационных пределах опровергаются и теорией и опытом.

В чем же причина, определяющая невозможность распространения более медленного пламени в более разбавленных смесях? По нашему мнению, такой общей для различных химических веществ причиной являются потери тепла излучением.

Излучение хемилюминисценции, как показывает спектроскопическое исследование пламени, настолько мало, что в расчете тепловых потерь им можно пренебречь; \* нас будет интересовать термическое излучение, интенсивность которого определяется составом и температурой газа. Прозрачные бесцветные газы излучают в инфракрасной части спектра; значительное и хорошо исследованное излучение дают пары воды и углекислота.

В первом приближении при тех размерах излучающих слоев, с которыми приходится иметь дело, можно считать, что каждый элемент объема излучает независимо от других и таким образом осуществлены условия, к которым относятся расчеты предыдущего параграфа. Для смесей окиси углерода, в которых скорость пламени подробно исследована, мы произвели подробные расчеты влияния излучения на температуру горения.

Расчеты, по необходимости грубые, показали, что теплоотдача излучением делает невозможным распространение пламени со скоростью меньше 2 см/сек. При оценке совпадения с правилом Уилера и данными Паймана (3—8 см/сек) следует иметь в виду, что наш результат относится к определенной смеси: минимальная скорость зависит от тепловых и кинетических параметров реагирующей смеси. В смесях окиси углерода с воздухом мы смогли довести расчет до определения концентрационных пределов и получили (при влажности, отвечающей комнатной температуре): для

\* нас интересует горение обычных взрывчатых смесей при давлении порядка атмосферы. Мы не рассматриваем здесь разреженные пламена, например горение натрия в хлоре и т. п., где квантовый выход излучения может быть значительным.

нижнего предела 10—13.5% CO, для верхнего 81—87.5% CO. Приведенные в справочнике Ландольта значения колеблются в пределах 12.5—13.6% CO для нижнего и 70—85% CO для верхнего предела.

Таким образом, принимая во внимание малую точность расчетов и неточность экспериментального определения концентрационных пределов, совпадение следует признать удовлетворительным. При оценке характера совпадения следует иметь в виду, что мы рассчитываем концентрационные пределы из совершенно независимых данных о скорости горения, излучения газов и термодимических констант. Между тем, до сих пор расчеты не шли дальше определения пределов для смесей нескольких горючих по пределам индивидуальных горючих (правило ле-Шателье).

Как интерпретируются с нашей точки зрения основные зависимости концентрационных пределов?

Известно и чрезвычайно подробно изучено влияние ряда химических веществ на пределы; наиболее активно влияют галоидопроизводные, примесь которых в небольшом количестве делает негорючими смеси окиси углерода, водорода и углеводородов с воздухом. Тепловые свойства смесей при этом меняются сравнительно мало. В нашей лаборатории было показано, что влияние примесей на пределы является результатом влияния этих примесей на скорость пламени: добавка четыреххлористого олова к водородо-воздушным смесям (П. Я. Садовников), добавка хлора или четыреххлористого углерода к смесям окиси углерода с воздухом и кислородом (Г. А. Барский, Н. П. Дроздов) в количестве, недостаточном для полной флегматизации смеси, значительно уменьшает скорость пламени.

Так, в стехиометрической смеси  $2CO + O_2$  с содержанием 2% воды скорость пламени 90 см/сек; добавка 1.8%  $CCl_4$  уменьшает скорость пламени до 40 см/сек. На пределе, при содержании 4.5%  $CCl_4$  минимальная скорость составляет 4 см/сек в хорошем соответствии с абсолютными расчетами и с минимальными скоростями в других смесях окиси углерода. Дроздов экспериментально показал, что всякий фактор, увеличивающий скорость пламени (повышение содержания окиси углерода и паров воды, повышение температуры горения), увеличивает одновременно количество флегматизатора — четыреххлористого углерода, необходимое для того, чтобы сделать смесь негорючей.

Большой интерес представляет теория верхнего предела углеводородов. В смесях высших углеводородов, например пентана, гептана и т. п., с воздухом имеют место явления так называемого „холодного“ пламени, связанного с образованием промежуточных продуктов окисления; мы не касаемся здесь этих явлений, подробно исследованных М. Б. Нейманом с сотрудниками в Институте химической физики. Простейший углеводород — метан — не дает этих явлений и либо горит, развивая сравнительно высокую температуру, либо вовсе не горит.

Сопоставление имеющихся в литературе данных\* показывает, что на стехиометрическую смесь метана с воздухом добавка избыточного

\* Свойства смесей метана тщательно исследуются, начиная с работ Дэви, до настоящего времени, так как в каменноугольных шахтах опасность взрыва зависит именно от выделения метана.

Давление, ата	Метан в смеси с воздухом, %	
	нижний предел	верхний предел
1	5.6	14.3 (14.8)*
10	5.9	17.2
50	5.4	29.4
125	5.7	45.7

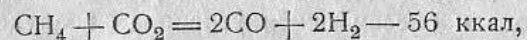
количества метана оказывает флегматизирующее влияние, гораздо более сильное, чем добавка инертного азота.

#### Предельные составы:

- I. 14.8% CH<sub>4</sub> + 85.2% воздуха состава (20.9% O<sub>2</sub>, 79.1% N<sub>2</sub>),  
 II. 6.4% CH<sub>4</sub> + 93.6% смеси состава (13.7% O<sub>2</sub>, 86.3% N<sub>2</sub>)  
 мы можем представить в следующем виде:  
 I. 94.1% стехиометрической смеси (9.5% CH<sub>4</sub>, 90.5% воздуха) +  
 + 5.9% CH<sub>4</sub>,  
 II. 67.4% стехиометрической смеси (9.5% CH<sub>4</sub>, 90.5% воздуха) +  
 + 32.6% N<sub>2</sub>.

Флегматизирующее влияние избыточного метана в 5 раз сильнее действия азота; между тем, теплоемкость метана не более чем вдвое превышает теплоемкость азота в интересующем нас интервале температуры 300—1700°K.

Сильное действие метана можно объяснить только тем, что метан вступает при высокой температуре в эндотермические химические реакции с продуктами горения стехиометрической смеси, например по уравнению



и в результате понижает температуру пламени гораздо сильнее, чем инертный разбавитель равной теплоемкости.

Расчеты, связывающие концентрационные пределы с потерями теплоизлучением, приводят к выводу, что с повышением давления минимальная возможная скорость распространения уменьшается пропорционально  $p^{-1/2}$ . К сожалению, мы не располагаем данными, нужными для сопоставления этого утверждения с опытом; редко встречаются надежные измерения скорости пламени (особенно для медленных пламен) при давлении, отличном от атмосферного.

Смещение концентрационного предела с изменением давления связано с зависимостью от давления скорости пламени. В частности, в том случае, если при постоянном составе скорость пламени пропорциональна  $p^{-1/2}$  (как это должно быть для химической реакции первого порядка по давлению), концентрация на пределе не зависит от давления.

Данные Бона показывают, что концентрационные пределы смесей водорода с воздухом в пределах ошибки опыта не зависят от давления в интервале 1—125 атм. Пределы смесей окиси углерода даже несколько суживаются, что может быть связано с уменьшением процентного содержания паров воды при увеличении давления: скорость горения смесей окиси углерода существенно зависит от концентрации воды или водорода. Нижний предел смесей метана с воздухом практически не зависит от давления. В этой связи особенно интересно чрезвычайно резкое облегчение горения при высоком давлении смесей, содержащих избыток метана. В табл. 3 приведены экспериментальные данные Бона, Нюитта и Смита.

Состав смеси на верхнем пределе при 125 ата можно представить в виде:

III. 60% стехиометрической смеси (9.5% CH<sub>4</sub>, 90.5% воздуха) +  
 + 40% CH<sub>4</sub>.

Состав смеси на нижнем пределе (5.7% CH<sub>4</sub>) можно представить в таком же виде:

IV. 60% стехиометрической смеси (9.5% CH<sub>4</sub>, 90.5% воздуха) +  
 + 40% воздуха.

При высоком давлении метан становится термодинамически устойчивым и не вступает в эндотермические реакции, идущие с увеличением числа молекул; в этих условиях флегматизирующее действие избытка метана оказывается слабым. Повидимому, повышенная теплоемкость метана компенсирована увеличением скорости химической реакции при увеличении концентрации метана.

Таким образом, нам удалось не только установить физическую природу концентрационного предела, но и связать его в ряде случаев с химизмом реакций горения.

#### § 6. Диффузионные явления на пределах распространения

Опыт показывает, что вблизи концентрационных пределов распространения пламени в ряде случаев наблюдаются чрезвычайно любопытные особенности явлений распространения. Имеет место зависимость концентрационного предела от направления распространения пламени.

Впервые различие в пределах для распространения вверх и вниз было отмечено Уайтом в водородо-воздушных смесях.

Позже для ряда смесей различие в пределах вверх и вниз при прочих равных условиях (атмосферное давление, трубка диаметром 2 см) было определено Клузиусом и Кутшмидом.

В табл. 4 приведены данные для смесей водорода и дейтерия с различными „атмосферами“, заимствованные из указанной работы.

В первом столбце дан состав „атмосферы“, во втором — предельная концентрация горючего для распространения вверх, в третьем — тоже для распространения вниз; в последнем столбце дано отношение одного значения предельной концентрации горючего к другому. Как видим, это отношение достигает 2—2.5, причем для дейтерия отношение меньше, чем для водорода.

\* Вторая цифра (14.8) — среднее из данных Коварда, Паймана, Иориссена.

## Зависимость предельной концентрации горючего от направления распространения пламени в смесях с недостатком горючего

Состав атмосферы	Распространение пламени снизу вверх	Распространение пламени сверху вниз	Отношение предельных концентраций $z$
Концентрационный предел смесей водорода с различными атмосферами			
100% O <sub>2</sub>	3.8	9.5	2.5
20% O <sub>2</sub> 80% N <sub>2</sub>	3.9	9.6	2.46
20% O <sub>2</sub> 80% He	5.7	8.0	1.40
20% O <sub>2</sub> 80% Ne	3.5	7.0	2.00
20% O <sub>2</sub> 80% Ar	2.7	7.1	2.63
Концентрационный предел смесей дейтерия с различными атмосферами			
100% O <sub>2</sub>	5.6	11.1	1.98
20% O <sub>2</sub> 80% N <sub>2</sub>	5.6	11.0	1.96
20% O <sub>2</sub> 80% He	7.4	8.3	1.12
20% O <sub>2</sub> 80% Ne	4.2	7.7	1.83
20% O <sub>2</sub> 80% Ar	3.7	7.7	2.08

Напротив, в смесях с избытком водорода и недостатком кислорода отношение концентрации недостающего компонента (кислорода) на обоих пределах (сверху и снизу) близко к единице.

По определению Дроздова и Зельдовича, верхний предел для водородо-воздушных смесей при распространении вверх 73.5% H<sub>2</sub>, 26.5% воздуха и при распространении вниз 72.6% H<sub>2</sub>, 27.4% воздуха.

$$\text{Отношение } z = \frac{27.4}{26.2} = 1.03.$$

В нашей лаборатории В. И. Кокочавили показал, что поведение смесей водорода с бромом качественно носит такой же характер: в смесях с недостатком водорода отношение предельных концентраций весьма велико. В смесях с избытком водорода и недостатком брома оба предела практически совпадают.

При давлении 200 мм на верхнем пределе (при избытке водорода) состав смеси при распространении вверх 50% H<sub>2</sub>, 40% Br<sub>2</sub> и при распространении вниз 60% H<sub>2</sub>, 40% Br<sub>2</sub>, отношение концентрации брома  $z = 1.2$ .

На нижнем пределе, т. е. при недостатке водорода, состав смеси при распространении вверх 8% H<sub>2</sub>, 92% Br<sub>2</sub> и при распространении вниз 40% H<sub>2</sub>, 60% Br<sub>2</sub>,  $z = 5.0$ .

Отношение  $z = 5$ , характеризующее влияние направления распространения, превышает все известные до сих пор значения  $z$ . \*

\* Заметим, что все данные о пределах, которые были приведены в предыдущем параграфе, относились к распространению сверху вниз. Мы увидим ниже, почему именно этот предел следует считать не искаженным.

Для того чтобы представить себе, насколько мала концентрация водорода на пределе распространения снизу вверх (92% Br<sub>2</sub>, 8% H<sub>2</sub>), достаточно вычислить максимальное повышение температуры, которое произойдет при полном сгорании такой смеси в отсутствие тепловых потерь

$$T_T - T_0 = \frac{8.2 \cdot 12000}{100 \cdot 8.7} = 220^\circ.$$

Теоретическая температура горения составляет, таким образом, всего 240°С. Между тем, минимальная температура самовоспламенения, зарегистрированная в опытах Кокочавили, составляет 425°С.

При температуре 250°С в опытах Боденштейна и Линда имела место лишь весьма медленная химическая реакция, требующая долгих часов для завершения.

Сопоставление приведенных температур показывает, что наблюдаемое распространение пламени снизу вверх в бедных водородом смесях требует специального объяснения. Совокупность данных по влиянию на эффект примеси различных инертных газов, от аргона до гелия, и по влиянию замены водорода дейтерием показывает, что для эффекта существенно отношение молекулярного веса горючего (водорода, дейтерия) к молекулярному весу смеси; большой молекулярный вес брома объясняет особую резкость эффекта в последнем случае.

Гартек и Гольдман связывают расширение концентрационного предела при распространении снизу вверх в бедных водородных смесях с тем, что „вследствие большого коэффициента диффузии водорода в смеси на поверхности частиц катализатора может достигаться высокая температура“. Сравнение водорода и дейтерия подтверждает эту точку зрения. Вместе с тем ряд фактов показывает, что важно не абсолютное значение коэффициента диффузии, а отношение его к какой-то другой величине; замена кислорода гелием увеличивает коэффициент диффузии водорода, а замена кислорода бромом уменьшает его. Между тем, отношение концентраций на пределе в этих смесях меняется в обратном порядке: оно наибольшее в смесях водорода с бромом и наименьшее в смесях, содержащих гелий. Коэффициенты взаимной диффузии газов попарно равны между собой: коэффициент диффузии водорода в кислород в бедных водородом смесях не больше, чем коэффициент диффузии кислорода в водород на верхнем концентрационном пределе. Между тем, на верхнем пределе различия между пределами распространения вверх и вниз нет,  $z$  близко к 1. Таким образом, представления Гартека и Гольдмана в первоначальном их виде недостаточны.

Рассмотрим тепловой баланс шарика пламени, покоящегося относительно взрывчатой смеси, на поверхности которого идет химическая реакция. К поверхности такого шарика диффузия подводит реагирующие вещества, также диффузией отводятся от поверхности продукты реакции; теплота реакции отводится с поверхности пламени теплопроводностью.

В том случае, если мы имеем дело с взаимной диффузией газов, близких по молекулярному весу (например окись углерода, воздух),

можно показать, что температура такого шарика пламени окажется равной теоретической температуре горения смеси. Это равенство зависит от существования в кинетической теории газов простой связи коэффициента диффузии (от которого зависит подача реагирующего вещества, скорость выделения тепла) и коэффициента теплопроводности (от которого зависит отвод тепла).

Однако в случае смесей с малым содержанием водорода соотношение резко нарушается: коэффициент диффузии легкого водорода в такой смеси велик, а теплопроводность смеси, состоящей главным образом из тяжелых молекул, мала. За счет этого температура горения резко повышается. Грубо можно сказать, что шарик пламени в такой смеси собирает горючее — водород — с большого объема, а тепло отдает малому объему. Поэтому и достигается подъем температуры, во много раз превышающий „теоретический“: при обычном расчете теоретической температуры мы полагаем, что теплота реакции горючего, содержащегося в определенном объеме, идет на нагревание всей массы продуктов горения, образовавшихся из смеси, находившейся в этом объеме. Таким образом, не коэффициент диффузии, а отношение коэффициента диффузии к коэффициенту температуропроводности\* определяет различие в пределах распространения вверх и вниз.

С этой точки зрения естественно объясняются все зависимости: в ряду смесей, содержащих гелий, кислород или азот, бром, коэффициент диффузии водорода падает от первой к последней, но коэффициент температуропроводности падает еще сильнее,  $\frac{\delta}{\alpha}$  растет и поэтому растет отношение  $z$  концентраций на пределах распространения вниз и вверх.

На верхнем пределе, в смесях, содержащих избыток водорода, коэффициент диффузии кислорода велик, но еще больше коэффициент температуропроводности смеси, богатой водородом; отношение  $\frac{\delta}{\alpha} < 1$  и заметного различия между пределами распространения вниз и вверх нет,  $z$  близко к единице.

Когда  $\frac{\delta}{\alpha} < 1$  условия в шарике пламени, получающем горючее из окружающей среды диффузией, даже менее благоприятны, чем при нормальном распространении пламени относительно газа; поэтому и вверх и вниз пламя движется нормально относительно газа, одинаковый механизм дает практически одинаковые пределы,  $z$  близко к единице.

В бедных водородных смесях температура пламени при диффузионном горении выше, чем при нормальном распространении, поэтому в широкой области концентраций (от 4 до 90%  $H_2$  в смеси водорода с воздухом) нормальное распространение не возможно, возможно только „диффузионное“ горение. Наша точка зрения находится в соответствии с наблюдаемыми свойствами распространения пламени в этом интервале концентраций:

1) Если имеет место диффузионное горение и пламя относительно газа не движется, то конвективные потоки будут увлекать его вверх; вниз

такое пламя распространяться не может; поэтому мы связываем зависимость пределов от направления распространения с возможностью диффузионного механизма, а теорию пределов нормального распространения (§ 4 и 5) сопоставляем с данными, относящимися к распространению сверху вниз.

2) Повышенная температура достигается при диффузионном горении за счет того, что сжигается часть горючего, но тепло распределяется по еще меньшей части смеси. По законам диффузии и теплопроводности, если бы диффузия извлекла все горючее, то и тепло оказалось бы распределенным на всю смесь, диффузионный механизм не дал бы повышения температуры по сравнению с нормальным распространением.

Опыт показывает, действительно, что при концентрации, такой, при которой пламя распространяется только вверх, полнота горения при зажигании снизу невелика. В подтверждение приводим данные Коварда и Бринсли:

$H_2$ в смеси %	4.35	4.7	5.1	7.2	8.0	9.1	10.0
Доля сгорающего водорода	0.11	0.28	0.49	0.87	0.92	0.97	1.00

3) В покоящейся смеси диффузионное пламя приняло бы сферическую форму: конвективное движение газа приводит к тому, что пламя приобретает вид изогнутого колпачка; при зажигании бедной смеси электрической искрой образуются один или несколько таких колпачков, медленно поднимающихся вверх до конца трубки. Элементарный расчет диффузионного горения в покоящемся газе дает температуру горения, зависящую только от отношения  $\frac{\delta}{\alpha}$ , но не от радиуса сферы; однако интенсивность горения, отнесенная к единице поверхности диффузионного пламени, обратно пропорциональна радиусу. Учет тепловых потерь на излучение и влияние конвекции приводит к выводу, что отдельные шарики или колпачки пламени не могут быть большими, приводит к разумной величине их — от нескольких мм до 1—2 см.

На основании развитой выше теории мы предвидели и осуществили экспериментально (в работе Дроздова в нашей лаборатории) новый тип смесей, показывающих значительную зависимость предела от направления распространения: смеси эти не содержат водорода, и диффузионный механизм в них облегчает горение за счет кинетических, а не тепловых факторов.

В воздушных и кислородных смесях окиси углерода флегматизирующая концентрация  $CCl_4$  оказалась существенно различной для зажигания сверху и зажигания снизу.

Приводим таблицу для стехиометрических смесей (табл. 5, стр. 32).

Отношение  $z$  в этом случае меньше единицы, так как мы имеем дело с концентрацией вещества, препятствующего горению, тогда как раньше мы вычисляли  $z$  по концентрации горючего вещества.

Расчеты показывают, что добавка четыреххлористого углерода практически не влияет на температуру горения и флегматизирующее действие его зависит от влияния на скорость химической реакции.

\* Определение коэффициента температуропроводности см. § 2.



Каким бы ни был конкретный механизм влияния  $\text{CCl}_4$ , ясно, что сила флегматизирующего действия зависит от соотношения количества поступающего в пламя флегматизатора и горючей смеси.

При нормальном распространении флегматизатор и реагирующие вещества поступают в пламя в том соотношении, в котором они взяты при составлении смеси.

Таблица 5

Флегматизирующий процент  $\text{CCl}_4$

CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Зажигание сверху	Зажигание снизу	Отношение концентраций z
20	10	70	0.36	0.58	0.62
23.5	11.7	64.8	0.58	1.03	0.57
29	14.8	56.2	1.16	2.05	0.57
40	20.4	39.6	2.14	3.75	0.58
48	24	28	2.72	4.73	0.56
66.7	33.3	0	4.55	—*	—

В диффузионном механизме горения соотношение количества флегматизатора и реагирующих компонент, поступающих в пламя, зависит также и от скорости диффузии их к поверхности пламени. Если молекулярный вес флегматизатора значительно больше молекулярного веса реагирующих веществ ( $\text{CCl}_4$ —154; CO—28; O<sub>2</sub>—32), условия горения в диффузионном механизме оказываются более благоприятными, чем в нормальном механизме; таким образом объясняется наличие такого интервала концентрации флегматизатора, при котором нормальное распространение уже не возможно, тогда как диффузионный механизм дает возможность распространения пламени снизу вверх.

Распространение пламени в этом интервале концентрации во всех отношениях подобно горению бедных водородных смесей: пламя распространяется отдельными колпачками или шариками диаметром 5—8 мм, за которыми тянется в смесях, развивающих высокую температуру горения, суживающийся светящийся след длиной до 30—40 мм. Поверхность пламени не захватывает при этом всего сечения трубы, так что нельзя ожидать полного горения.

Наконец, в смесях водорода с бромом, в которых различие молекулярных весов особенно велико, В. И. Кокочавили наблюдал новое, никем ранее не описанное явление распространения пламени сверху вниз отдельными колпачками. Пользуясь терминами войны (фронт пламени), можно сказать, что в этом случае происходит наступление отдельных изолированных колонн или „клиньев“, вместо наступления сплошным фронтом в нормальном механизме. Это явление многократно и вполне воспроизводимо наблюдалось в смесях, содержащих 35—40% водорода

\* Флегматизирующая концентрация превышает упругость пара четыреххлористого углерода при комнатной температуре. Отметим, что все смеси содержат также 1.8% паров воды сверх 100%.

и 65—60% брома при давлении выше 200 мм.\* Такую форму распространения пламени нельзя свести к диффузионному механизму, так как колпачки пламени движутся сверху вниз; движение вниз нельзя объяснить конвекцией, пламя действительно движется относительно газа.

В связи с наблюдениями Кокочавили возникает важный принципиальный вопрос об устойчивости нормального распространения сплошного плоского фронта пламени. Мы должны выяснить влияние выпуклости или вогнутости фронта пламени на скорость распространения. В сме-

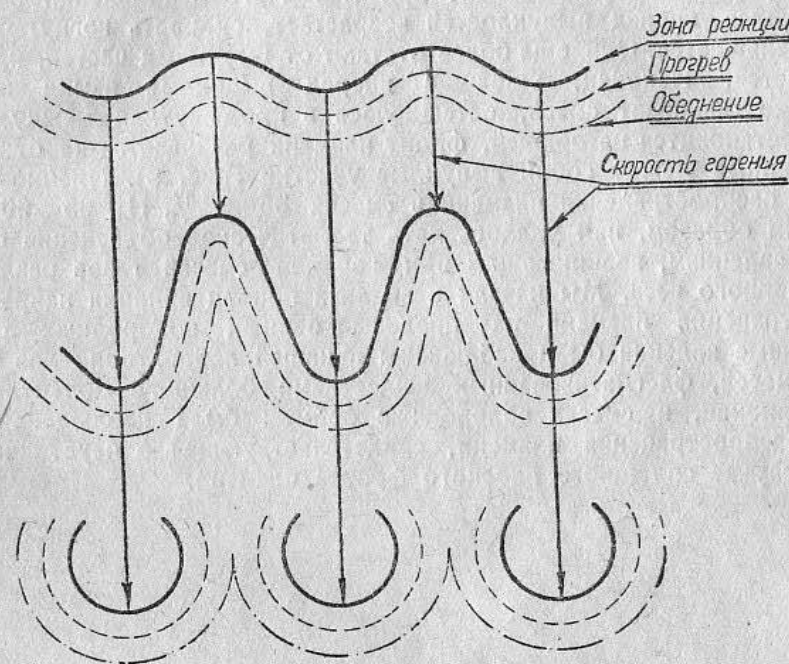


Рис. 9.

ях, в которых коэффициент диффузии равен или меньше коэффициента теплопроводности, выпуклость (в направлении распространения) уменьшает, а вогнутость увеличивает скорость пламени: увеличение скорости объясняется тем, что смесь, охваченная вогнутым пламенем со всех сторон, нагревается быстрее.\*\*

Очевидно, что в этом случае плоский фронт устойчив: представим себе волнообразно изогнутое пламя; если скорость движения вогнутых

\* Мы упоминали в § 3 достигнутое совпадение вычисленной и измеренной скорости пламени; это совпадение относится к смесям, содержащим 50—55% H<sub>2</sub>, в которых пламя распространяется сплошным фронтом.

\*\* Увеличение скорости в вогнутом пламени отмечено давно в связи с теорией бунзеновской горелки: от этого зависит закругление вершины конуса пламени.

Участков больше, чем выпуклых, фронт будет выравниваться, становиться более плоским.

В бедных водородных смесях, в которых коэффициент диффузии больше коэффициента температуропроводности, влияние кривизны на скорость пламени меняет знак: на выпуклом участке увеличение подачи горючего диффузией более значительно, чем увеличение теплоотдачи несгоревшей смеси, скорость горения увеличивается. Напротив, смесь, охваченная вогнутым фронтом, теряет горючее диффузией быстрее, чем нагревается; скорость пламени при этом падает. Плоский фронт пламени становится неустойчивым: при малом его искривлении скорость выдающихся вперед выпуклостей возрастает, скорость вогнутых областей уменьшается. Они еще более отстают от выпуклых частей, кривизна усиливается. Наконец, ушедшие вперед выпуклые языки пламени настолько обедняют смесь, остающуюся в промежутках между ними, что она становится негорючей, фронт пламени разбивается на отдельные не связанные между собой выпуклые участки (рис. 9). Именно такова картина распространения пламени в смесях 35—40%  $H_2$ , 65—60%  $Br_2$ .

Таким образом, нам удалось дать теоретическое объяснение своеобразным явлениям, возникающим при горении смесей газов различного молекулярного веса. Мы начали с анализа причин влияния направления распространения пламени на пределы бедных водородных смесей; аналогичные явления были наблюдаемы в нашей лаборатории для взрывчатых смесей, флегматизованных веществами большого молекулярного веса. Наконец, в смесях водорода с бромом была замечена новая форма распространения пламени, свидетельствующая о неустойчивости в этом случае сплошного плоского фронта пламени.

## Часть II

### ТЕОРИЯ ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

#### § 1. Введение

Явление детонации газов было открыто сравнительно поздно, в 1881 г., независимо Маляром и ле-Шателье, а также Бертелло и Вьей в ходе работ по распространению пламени в трубах по заданию горно-промышленного комитета. Работы эти последовали за ужасными катастрофами в шахтах Франции и Бельгии. Применением фотографического метода было открыто распространение горения с огромной скоростью (от 1,5—2 до 4—5 км/сек). Первоначально детонация газовых смесей была открыта при поджигании их зарядом взрывчатого вещества (гремучей ртути), в то время как поджигание тепловое, искрой или пламенем, вызывает медленное горение смеси (так называемую дефлаграцию, нормальное распространение, теория которого дана была выше). Вскоре, однако, было показано, что при распространении пламени в достаточно длинных трубах пламя ускоряется, зачастую имеет место возникновение колебаний скорости движения пламени и, наконец, возникает детонационное горение смеси.

Уже первые опыты обнаружили отличительные особенности детонации:

1) устойчивость скорости; на движущейся фотобумаге детонация оставляет совершенно прямой отчетливый след, в противоположность изогнутому, часто колеблющемуся следу медленного распространения. Скорость детонации не только постоянна в данном опыте, но постоянна также для данной смеси в трубах различного диаметра, не зависит от способа зажигания, весьма слабо зависит от начального давления взрывчатой смеси и от тех или иных примесей, в том числе и химически (каталитически) активных;

2) большие механические эффекты детонационной волны, указывающие на то, что в этом режиме достигаются значительные давления. Благодаря большой скорости детонации, развиваемое давление не уменьшается в открытой трубе по сравнению с закрытой.

Предмет нашего исследования составляет прежде всего теория скорости детонации, механические действия детонационной волны и, наконец, самое важное — условия протекания химической реакции в волне. Краткая сводка полученных автором результатов дана в конце ч. II, стр. 66.

## § 2. Классическая теория детонации

Авторы, открывшие детонацию, отмечают, что по порядку величины скорость детонации близка к молекулярной скорости продуктов реакции, к скорости звука в продуктах, к скорости распространения мощных волн взрыва. В зародыше здесь заключены идеи, развитые различными учеными позже.

Чепмен развил гидродинамическую теорию детонации на тех путях, на которых ранее Риман, Ренкин, Гюгонио построили теорию ударных (взрывных) волн в химически инертном газе.

Опираясь на экспериментальный факт (устойчивости и строгой стационарности процесса, Чепмен сопоставляет состояние исходной смеси и продуктов реакции. Сама зона реакции не рассматривается, но, как бы ни шла реакция внутри этой зоны, количество поступившей в зону смеси равно количеству выданных продуктов, энергия смеси, поступающей в зону реакции (и содержащей еще не высвобожденную химическую энергию), равна энергии продуктов реакции, покидающих зону реакции, в продуктах химическая энергия перешла в основном в тепловую\* (рис. 10).



Рис. 10.

Наконец, по второму закону Ньютона, изменение скорости вещества зависит от разности давлений по обе стороны зоны реакции

$$\frac{D}{v_0} = \frac{D-w}{v}, \quad (2.1)$$

$$E_0 + p_0 v_0 + \frac{D^2}{2} = E + p v + \frac{(D-w)^2}{2}, \quad (2.2)$$

$$\frac{D}{v_0} w = \frac{D-w}{v} w = p - p_0. \quad (2.3)$$

Внутреннюю энергию  $E$  продуктов горения, которая входит во второе уравнение, мы должны рассматривать как известную функцию давления и объема  $p$  и  $v$ .

При данном исходном состоянии смеси задание трех уравнений недостаточно для определения четырех переменных: скорости детонации, т. е. скорости движения самой зоны реакции относительно смеси  $D$ , удельного объема  $v$ , давления  $p$  продуктов, покидающих зону реакции, и приобретенной ими скорости движения  $w$ .\*\*

Однако достаточно нам задаться определенным значением одной из

\* Баланс энергии включает также кинетическую энергию и работу сил давления.

\*\* В системе координат, в которой покоится исходная смесь скорость продуктов обозначена  $w$ ; в системе, в которой покоится зона реакции („волна“), скорость исходной смеси  $D$ , скорость продуктов  $D-w$  — см. стрелки в верхней и нижней части рис. 10.

четырёх переменных,  $p, v, w, D$ , чтобы определить остальные три переменные из трех уравнений.

Каждому значению  $v$  отвечает, таким образом, определенное  $p$ . В совокупности они образуют кривую в плоскости  $p, v$  — так называемую адиабату Гюгонио (рис. 11). Соответствующее каждому  $v$  значение  $D$  находим по формуле

$$D^2 = v_0^2 \frac{p - p_0}{v_0 - v}, \quad (2.4)$$

имеющей простой геометрический смысл:  $D$  зависит от наклона прямой,\* соединяющей точки  $p, v$  и  $p_0, v_0$ .

$$D \sim \sqrt{\operatorname{tg} \alpha}. \quad (2.5)$$

Величина  $D$  достигает минимума для состояния  $B$ , которому на рисунке отвечает касание прямой  $HB$ , проведенной из  $H(p_0, v_0)$ . Чепмен утверждает, что осуществляется на опыте именно это минимальное значение скорости детонации. Сопоставление с измерениями вполне подтверждает эту гипотезу. Тем самым устанавливается определенное значение объема и давления продуктов. Вещество сжимается почти вдвое, достигается температура, несколько превышающая температуру взрыва; продукты реакции приобретают скорость, близкую к  $\frac{D}{2}$ .

Давление достигает удвоенного давления взрыва; резкое торможение в том случае, когда детонационная волна наталкивается на препятствие (перегородку, закрытый конец трубы), может привести к утроению давления, которое достигнет  $6p_{\text{взр}}$ . Так объясняется повышенное разрушительное действие детонации, даже по сравнению с взрывом в замкнутом объеме.

Кинетическая энергия продуктов достигает 15% теплоты реакции, а полная энергия 150% теплоты реакции. Возникает вопрос: откуда берется дополнительная сверх 100% энергия, нельзя ли ее использовать? В действительности, избыточная энергия продуктов реакции в момент их образования получается за счет расширения, охлаждения и торможения ранее реагировавших слоев.

\* Отметим, что пользование прямой, проведенной из точки  $H$  в одну из точек адиабаты Гюгонио  $ГБЖ$ , например прямой  $HB$ , для геометрического определения скорости детонации  $D$ , не связано ни с какими предположениями о промежуточных состояниях вещества в волне и о траектории точки, изображающей состояние вещества в плоскости  $p, v$ . Об этом см. § 4, ч. II.

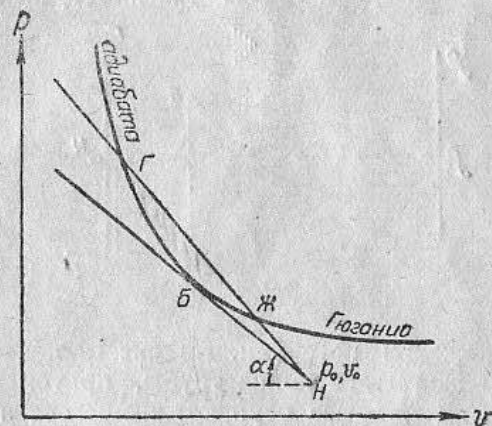


Рис. 11.

Для распространения детонации необходимо, чтобы и дальше часть энергии передавалась вперед; таким образом, первое начало не нарушено, и энергетическое использование детонации, если отвлечься от конструктивных вопросов, не сулит значительной выгоды.

Состояние, отвечающее минимальному значению скорости детонации, обладает рядом замечательных свойств: в этом состоянии достигается экстремум энтропии — минимум на адиабате Гюгонио, максимум на прямой, соединяющей соответствующую точку с начальной  $p_0, v_0$  в плоскости  $p, v$ . Скорость детонации в этом состоянии равна сумме скорости движения продуктов и скорости звука в них.

### § 3. Движение продуктов реакции

Движение продуктов реакции по выходе их из зоны реакции подчиняется обычным уравнениям газодинамики. Сравнительно легко можно построить кривые распределения давления, скорости движения, плотности и других величин, характеризующих состояние продуктов реакции в одномерной задаче (распространение детонации в трубе) в прене-

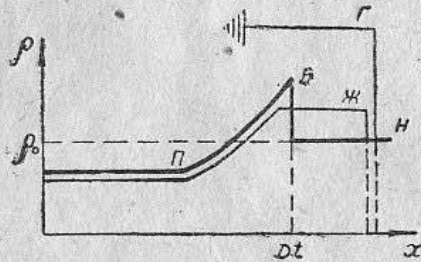


Рис. 12.

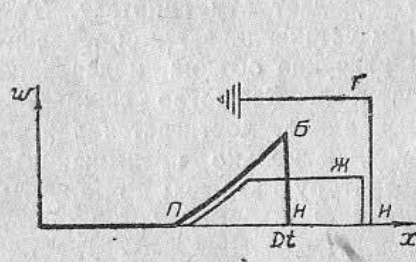


Рис. 13.

брежении потерями. На рис. 12 показано решение при распространении от закрытого конца трубы, притом как для состояния Б, с минимальной скоростью осуществляющегося в действительности (жирная линия), так и для двух других состояний Г и Ж, отвечающих большей скорости детонации (см. рис. 11). На оси ординат отложена плотность; плотность исходной смеси  $\rho_0$  показана пунктиром. По оси абсцисс отложена координата  $x$ , отсчитанная от закрытого конца трубы.

На рис. 13 по оси ординат отложена скорость движения вещества. Как видно из рис. 12, 13, в том режиме, который осуществляется на опыте, повышенная почти вдвое плотность продуктов во фронте волны компенсируется пониженной приблизительно до 75%  $\rho_0$  плотностью у конца трубы. Разрежение и торможение начинаются сразу по окончании реакции; в движении находится около 60% всей массы прореагировавшего вещества, занимающие 50% пройденной волной длины.

С течением времени кривые распределения, не меняясь по форме, растягиваются по длине.

В волне разрежения БП скорость распространения каждого состояния равна сумме скорости движения газа и скорости звука в нем: это соотношение имеет место для продуктов реакции в момент их образования

$$D = w + c,$$

имеет место и впоследствии в ходе расширения

$$x = (w + c) t$$

(под  $w$  и  $c$  понимаются текущие их значения).

При большей скорости детонации возможны два режима, соответственно двум точкам Ж и Г пересечения прямой НЖГ и адиабаты Гюгонио (рис. 11).

В первом режиме, отвечающем меньшему давлению  $D > w + c$ , уравнения газодинамики допускают решение, удовлетворяющее граничному условию. Во втором режиме единственное решение уравнений,  $v = \text{const}$ ,  $w = \text{const}$ , не удовлетворяет граничному условию. Соответствующее состояние движения удовлетворяет только тому граничному условию, которое осуществляется на поршне, движущемся со скоростью  $w$ .\*

Впервые автором было рассмотрено также сферическое распространение детонационной волны (1942 г.).

На рис. 14 показано распределение давления и скорости в случае минимальной скорости детонации. Распределение это отличается любопытными конкретными особенностями: сразу после окончания реакции имеет место чрезвычайно резкое, замедляющееся потом расширение; в волне разрежения

$$x > (w + c) t.$$

В движении находится 92% всего реагировавшего вещества.

Рассмотрение двух других режимов приводит к выводам, аналогичным одномерному случаю, в частности снова состояние Г дает решение, не удовлетворяющее условию  $w = 0$  в центре сферы.

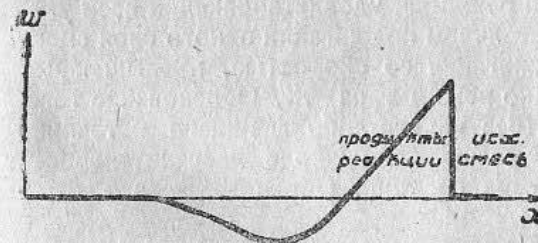


Рис. 14.

Автором было рассмотрено также распространение детонации в длинной трубе, в которой благодаря теплоотдаче и трению о стенки трубы достигается стационарное распределение, движущееся вместе с фронтом волны. На рис. 15 показано распределение скорости, найденное

\* Картины движения (так же как и несовместимость состояния Г с волной разрежения) в линейном случае (рис. 12, 13) известны уже давно (см. Жуге, Крюссар).

В последнее время они были снова рассмотрены А. А. Грибом в неопубликованной диссертации (Ленинградский горный институт, 1940), как мне об этом любезно сообщил автор диссертации.

в случае минимальной скорости детонации. Обращает на себя внимание изменение знака скорости в ходе расширения.

Перемена направления движения отчетливо видна на фотографиях Диксона и ранее не имела объяснения.

Конечное состояние продуктов, при учете трения и теплоотдачи, естественно достигается тогда, когда продукты полностью заторможены и охлаждены до температуры стенок.

Расстояние, на котором достигается такое состояние, зависит от интенсивности теплоотдачи и трения; в соответствии с законами турбулентного потока оно достигает десятков диаметров трубы.

Снова исследование уравнений показывает, что режим  $\Gamma$  не совместим с условиями на бесконечности, тогда как решение для режима  $\mathcal{J}$  мало отличается от решения для режима  $B$ , иллюстрированного рис. 15.

#### § 4. Механизм химической реакции и отбор скорости детонации

До сих пор мы исследовали состояние  $B$ , отвечающее минимальной скорости, считая осуществление его экспериментальным фактом. Очевидно, что строгое обоснование необходимости этого состояния является важнейшей задачей теории.

Исключение состояний, лежащих выше точки  $B$ , следует из показанной выше невозможности для них построить режим, удовлетворяющий граничным условиям; физическая причина заключена в том, что при  $D < \omega + c$  волна разрежения в продуктах догоняет фронт детонации и ослабляет его.

Однако не убедительны, ошибочны все попытки, встречающиеся в литературе, с помощью гидродинамических или термодинамических аргументов исключить состояния типа  $\mathcal{J}$ . Принципиальная ошибочность их видна из построенных нами режимов, удовлетворяющих всем уравнениям и условиям. При последовательном поджигании одного слоя смеси за другим внешним источником зажигания со скоростью, превышающей минимальную, осуществляется именно режим типа  $\mathcal{J}$ . Обоснование того, что в распространении детонации (без какого-либо внешнего источника зажигания) режимы эти не осуществляются, должно в действительности следовать из рассмотрения механизма реакции. Обоснование это было дано впервые автором.

Взгляды на механизм реакции в волне, встречающиеся в литературе, отличаются большим разнообразием.

Существует общее убеждение в том, что большая линейная скорость распространения детонации, в тысячи раз превышающая нормальную скорость распространения пламени, указывает на большую скорость химической реакции.

Ряд авторов считает, что реакция вызывается сжатием исходного вещества ударной волной (Вей, Нернст и Вендландт, Жуге, Соколик). Беккер, по аналогии с теорией ударной волны, полагает, что в переносе реакции от слоя к слою играет роль теплопроводность, и выступает против предположения о поджигании ударной волной.

В ударной волне, как известно, изменение состояния происходит на длине свободного пробега молекул в газе. Внешняя аналогия теории

детонации и теории ударной волны наталкивала ряд авторов на мысль, что фронт детонации столь же резок, как и фронт ударной волны. В пользу „мгновенной“ реакции высказывается и Жуге.

Но протекание химической реакции на одной или даже нескольких длинах пробега весьма удивительно, и для объяснения такой большой скорости реакции и большой скорости распространения привлекались электроны и излучение, квантовомеханический резонанс коллективно движущихся частиц, прямой удар быстрых активных центров цепной реакции. В последнем объяснении Льюис подсчитывает кинетическую энергию и скорость центров и так получает „прекрасное совпадение с измеренной скоростью детонации“. Цена такого совпадения станет понятна, если учесть, что, например, в смеси  $C_2H_2 + NO$  Льюис рассчитывает скорости атома кислорода, молекулы азота и атома углерода (!). Среднее арифметическое (!) этих трех значений скорости совпадает с измеренной скоростью с точностью 0.6% (1930 г.).

Иост признает необходимость по крайней мере тысяч столкновений молекул для реакции и делает отсюда поспешный вывод о невозможности стационарного распространения детонации (1939 г.).

Не вдаваясь в детальную критику приведенных точек зрения, изложим наши представления о ходе реакции.

Причиной, вызывающей химическую реакцию, является внезапный и энергичный нагрев смеси при сжатии ее ударной волной, которая является частью комплекса, называемого „детонационная волна“. Сжатие ударной волной происходит настолько быстро, что за время сжатия химический состав совершенно не успеет измениться. В сжатом газе протекание химической реакции сопровождается расширением его и изменением давления.

Все происходящие в детонационной волне процессы мы подчиняем условию ее (волны) стационарности: структура должна быть такой, чтобы волна как целое перемещалась в пространстве, не деформируясь.

Выражение скорости распространения детонационной волны относительно неподвижной смеси дано было раньше

$$D^2 = v_0^2 \frac{p - p_0}{v_0 - v}. \quad (4.1)$$

Это выражение не содержит теплоты реакции; оно следует из уравнений количества движения и сохранения вещества.

Выражение (4.1) применимо поэтому и к любому промежуточному состоянию, в котором выделилась лишь часть энергии реакции или вообще произошло только сжатие; в § 2 мы применили (4.1) к окончательным продуктам реакции. Условие стационарного распространения обозначает равенство скоростей, с которыми распространяется всякое промежуточное состояние. Отсюда следует элементарная связь:

$$p = p_0 + \frac{D^2}{v_0^2} (v_0 - v). \quad (4.2)$$

При постоянном (одинаковом для всех состояний)  $D$  последнее равенство представляет собой уравнение прямой линии в координатах  $p, v$ ,

проходящей через исходную точку  $p_0, v_0$ ; этому уравнению, как сказано, удовлетворяет не только конечное состояние продуктов реакции, но и всякое промежуточное состояние.\*

В частности, на диаграмме  $p, v$  состояние смеси, только что сжатой ударной волной и еще не реагировавшей, изобразится точками  $У$  или  $Ш$  (рис. 16) (для двух различных значений скорости детонации) адиабаты Гюгонию  $НУШ$ , построенной без учета выделения тепла.

В начальном состоянии  $Н$  смесь (находящаяся обычно при комнатной температуре) химически инертна. Сжатие до состояния  $У$  или  $Ш$  нагревает смесь до  $1000—2000^\circ \text{C}$  (типичные значения для детонирующих смесей). При этой температуре начинается химическая реакция, выделение тепла подобно тому, как начинается химическая реакция при впуске смеси в нагретый сосуд. По мере выделения тепла смесь переходит в состояния, промежуточные по составу между начальным и конечным; на рис. 16 эти состояния изображаются точками, промежуточными между  $У$  и  $Б$  или соответственно (при другой скорости детонации)  $Ш$  и  $Г$ ; напомним, что кривая  $НУШ$  описывает состояния сжатой, но не реагировавшей смеси, кривая  $ГБЖ$  — состояния конечных продуктов реакции.

Мы непосредственно убеждаемся в том, что вызванная сжатием ударной волной реакция при большой скорости детонации (соответствующая прямой  $НЖГШ$ ) приводит в состояние  $Г$  верхней части кривой  $ГБЖ$ . Мы видели, что состояние  $Г$  не совместимо с граничными условиями, ибо в этом состоянии скорость детонации меньше скорости распространения возмущения по продуктам реакции. При той же

\* Впервые Ирншоу отметил, что акустическая волна произвольной формы сможет распространяться не деформируясь (так, что все состояния распространяются с одинаковой скоростью, т. е. стационарно) только в случае линейной связи давления и удельного объема. В действительности, адиабатическая связь давления и объема не линейна, и в этом заключается причина открытой Пуассоном и Стоксом и исследованной Риманом деформации акустических волн, приводящей к образованию ударных волн.

Ренкин полагает, что линейная связь между давлением и объемом имеет место при изменении состояния в ударной волне; отклонение от закона адиабаты  $p v^k = \text{const}$  зависит от действия теплопроводности во фронте ударной волны. В действительности, в ударной волне имеет место одновременное действие и теплопроводности и вязкости, так что закон изменения состояния отличается и от адиабаты Пуассона и от линейной связи. К тому же сама постановка вопроса о связи давления и объема при сжатии в ударной волне допустима лишь в случае волн малой амплитуды; при большой амплитуде изменение состояния происходит за время порядка времени свободного пробега молекул в газе. Подробно об этом см. в монографии автора [9].

В теории детонации впервые предположение об изменении состояния в ходе химической реакции по линейному закону (4.2) высказал Михельсон. Не зная об его исследовании, эту же точку зрения высказали в неопубликованной работе Тодес и Измайлов. В обоих случаях предполагалось, что в плоскости  $p, v$  по прямой, проходящей через точку  $Н$  ( $p_0, v_0$ ) и удовлетворяющей (4.2), движение начинается из точки  $Н$ : это означало бы химическую реакцию в начальном состоянии, при комнатной температуре. Наши представления о пути движения по прямой изложены в тексте ниже. В первой работе автора [7] линия, отвечающая (4.2), была названа „прямой Тодеса“. В последующей работе [10] указано, что ее правильнее было бы назвать „прямая Михельсона“

скорости, которая отвечает  $Г$ , возможно и другое состояние  $Ж$ , с меньшим сжатием, меньшей скоростью движения продуктов реакции; в состоянии  $Ж$  скорость возмущения меньше скорости детонации, и поэтому состояние  $Ж$  вполне совместимо с последующим расширением продуктов реакции, совместимо с граничными условиями.

Однако это состояние  $Ж$  не достижимо для вещества, которое в начальном состоянии  $Н$  (например при комнатной температуре и атмосферном давлении) химически инертно; вещество это вступает в химическую реакцию, только будучи сжато ударной волной; никакое другое достаточно мощное возмущение не распространяется по сплошному веществу с нужной скоростью. Сжатие ударной волной той скорости, которая соответствует состоянию  $Ж$ , означает переход из начального состояния  $Н$  в точку  $Ш$ , лежащую на продолжении прямой  $НЖ$ : то, что точки  $Н, Ж, Ш$  лежат на одной прямой, означает как раз, что скорость волны  $НШ$  равна скорости распространения состояния  $Ж$  относительно  $Н$ . Точка  $Ш$  описывает состояние сжатой и нагретой, но не реагировавшей смеси. Начинается химическая реакция и выделение тепла, смесь расширяется, и давление падает; изменение состояния описывается движением по прямой  $ШН$  рис. 16, от точки  $Ш$  вправо и вниз. В этом движении к моменту, когда все тепло реакции выделилось, мы попадаем

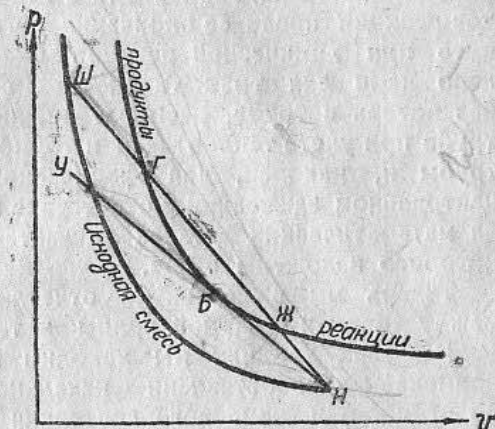


Рис. 16.

как раз в точку  $Г$ , так как точка  $Г$  лежит на адиабате Гюгонию продуктов реакции (удовлетворяет уравнениям сохранения с учетом выделения всего тепла реакции). Точка  $Ж$  удовлетворяет этим уравнениям и при том же значении скорости. Но, для того чтобы, следуя из точки  $Ш$ , попасть в  $Ж$ , необходимо было бы после того, как закончится реакция ( $Г$ ), добавить еще некоторое количество тепла, чтобы дойти до середины отрезка  $ГЖ$ , и после этого отнять это тепло. Путь от  $У$  к  $Б$  или от  $Ш$  к  $Г$  целиком проходит через состояния, промежуточные по количеству выделявшейся энергии между исходной смесью и ее продуктами реакции; в ходе реакции все эти промежуточные состояния осуществляются. Путь от  $Ш$  к  $Ж$  частично (на участке  $ГЖ$ ) лежит в области состояний, для осуществления которых нужно было бы выделение энергии в количестве, превышающем теплоту реакции смеси; соответствующие состояния не достижимы в ходе реакции, и потому состояние  $Ж$  не осуществимо при реакции смеси, сжатой ударной волной.

Только точка касания  $Б$  удовлетворяет сразу двум условиям: она может быть достигнута в процессе химической реакции газа, сжатого ударной волной (скачок  $НУ$  и спуск  $УБ$ ), и в то же время состояние  $Б$

совместимо с условиями расширения продуктов детонации по окончании реакции (скорость детонации в состоянии *Б* в точности равна скорости распространения возмущения в продуктах реакции).

Таким образом, отбор одного определенного значения скорости детонации, одного возможного состояния продуктов реакции зависит от принятого механизма химической реакции, возбуждаемой сжатием ударной волной.

Строгое аналитическое доказательство утверждений:

- 1) несовместимости состояний типа *Г* с граничными условиями,
- 2) неосуществимости состояний типа *Ж* при реакции вещества, сжатого ударной волной,

3) того, что состояние продуктов реакции, в котором скорость детонации минимальна, совместимо с граничными условиями движения продуктов реакции после ее окончания и что это состояние может быть достигнуто при химической реакции сжатого ударной волной вещества, — дано нами для трех типичных случаев: распространения детонации без потерь в трубе, распространения детонации в бесконечно длинной трубе при учете теплоотдачи и торможения продуктов реакции о стенки трубы и, наконец, для сферического распространения детонации при центральном зажигании в отсутствие потерь. Здесь мы не останавливаемся на математических деталях доказательства, основные идеи и результаты которого изложены выше.\*

Теперь мы в состоянии отчетливо представить себе соотношение между теорией ударной волны и теорией детонации.

В обеих теориях мы исходим из уравнений сохранения, которые применяем к сопоставлению начального состояния вещества (до сжатия, до реакции) и конечного состояния (сжатого или прореагировавшего) вещества.

Написание уравнений сохранения не предполагает, само по себе, мгновенности перехода из одного состояния в другое. Единственное условие заключается в том, чтобы переход не был растянут на такое время, при котором внешние потери заметно уменьшат выделение энергии, уменьшат скорость: при распространении возмущения в трубе для выполнения уравнений сохранения нужно только, чтобы реакция не затягивалась больше, чем на время прохождения движущимся газом пути в несколько диаметров трубы.

\* Тот факт, что в действительности при детонации газообразных смесей осуществляется именно состояние *Б*, был открыт одновременно с составлением уравнений сохранения для вещества, по которому распространяется химическая реакция (Чепмен, Жуге).

Чепмен полагал, что состояние *Б* отвечает максимуму энтропии, и считал это обстоятельство достаточным для обоснования отбора состояния *Б*. Жуге и Крюссар показали, что на кривой *ГБЖ* в точке *Б* энтропия минимальна. При этом вновь встал вопрос об отборе *Б*. Несовместимость состояний типа *Г* с граничными условиями — с волной разрежения — бросается в глаза и общеизвестна (Жуге, Беккер, Иост, Гриб).

Существенно новым является изложенное выше, принадлежащее автору доказательство неосуществимости состояний типа *Ж*, завершающее теорию скорости детонации.

В ударной волне сжатие сопряжено с изменением энтропии, единственным источником которого являются диссипативные силы — вязкость, теплопроводность; при расчете мы получаем ничтожную глубину фронта, ничтожное время сжатия в ударной волне. Подчеркнем здесь, что это есть результат расчета, а не предположение, необходимое для написания уравнений сохранения.

В детонационной волне изменение состояния — после столь же быстрого сжатия — зависит от протекания химической реакции и растягивается в соответствии с кинетикой реакции; единственное ограничение заключается в том, чтобы волна (зона реакции) не растягивалась на длину во много раз больше диаметра трубы; сравнение с ударной волной показывает только, что роль теплопроводности и диффузии активных центров в детонационной волне ничтожны.\* Но они и не нужны: доведенная до высокой температуры смесь вступает в реакцию и реагирует под влиянием активных центров, созданных тепловым движением и умножившихся в ходе реакции, каждый слой реагирует, не обмениваясь теплом и центрами с другими слоями.

Существенно то, что во всей зоне реакции скорость передачи акустического возмущения  $w + c$  превышает скорость детонации: расширение одного слоя, вызванное выделением тепла реакции, передается другому и дальше исходной смеси. Механизм распространения детонации заключается именно в передаче давления от слоя к слою, так же, как механизм медленного горения заключается в передаче тепла от нагретых реакцией слоев следующим.

Прямое экспериментальное доказательство возможности быстрого воспламенения газа при сжатии ударной волной было дано Лейпунским и автором. Сжатие ударной волной осуществлялось путем простреливания взрывчатой смеси быстрой пулей из специального мелкокалиберного ружья. Впереди тела, летящего со сверхзвуковой скоростью, образуется стационарная ударная волна, скорость которой относительно газа равна скорости тела; этим условием определяется амплитуда давления и температуры в волне. Время пребывания газа в сжатом состоянии не превышало  $10^{-5}$  сек. При скорости пули 1700—2000 м/сек было наблюдеено воспламенение смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\text{Ar}$ .

## § 5. Условия протекания химической реакции

Если сравнивать детонацию с другими явлениями горения, то мы найдем больше сходства с самовоспламенением, нежели с распространением пламени: в детонационной волне в реакцию вступает исходная смесь, не разбавленная продуктами.

\* Тепловой поток пропорционален градиенту температуры, т. е. обратно пропорционален тому расстоянию, на котором меняется температура. Для весьма резкой ударной волны большой амплитуды тепловой поток — порядка энергии самой смеси. Ширина детонационной волны больше ширины ударной волны приблизительно в  $\nu$  раз, где  $\nu$  — среднее число столкновений, необходимое для реакции. Соответственно в  $\nu$  раз меньше тепловой поток. Так как обычно  $\nu \gg 10^3$ , то поток, переносимый теплопроводностью, составляет меньше одной тысячной доли энергии смеси, так что им полностью можно пренебречь.

Протекание реакции сопровождается изменением состояния по своеобразному закону: реакция идет не при постоянном объеме или постоянном давлении, а при постоянной скорости распространения, что приводит к линейной связи давления и объема.

Выделение тепла сопровождается расширением, притом расширением настолько значительным, что давление падает. На протяжении большей части реакции выделение тепла сопровождается ростом температуры.

Несколько ранее конца реакции температура достигает максимума, и выделение последних порций тепла сопровождается столь сильным

расширением, что температура несколько (всего на 100—200°) падает: теплоемкость системы, взятая при постоянной скорости  $c_D$  (подобно тому, как мы говорим о  $c_p$  или  $c_v$ ), меняет знак, отрицательна в узкой области состояний, близких к конечному.

Существенно, однако, то, что энтропия при выделении тепла неизменно возрастает, достигая максимума как раз в момент окончания реакции.\*

В результате роста температуры и накопления активных центров мы можем ожидать роста скорости реакции в начальной стадии; скорость реакции уменьшается, приближаясь к нулю лишь тогда, когда концентрация реагирующего вещества приближается к нулю или термодинамически равновесной (в случае значительной диссоциации).

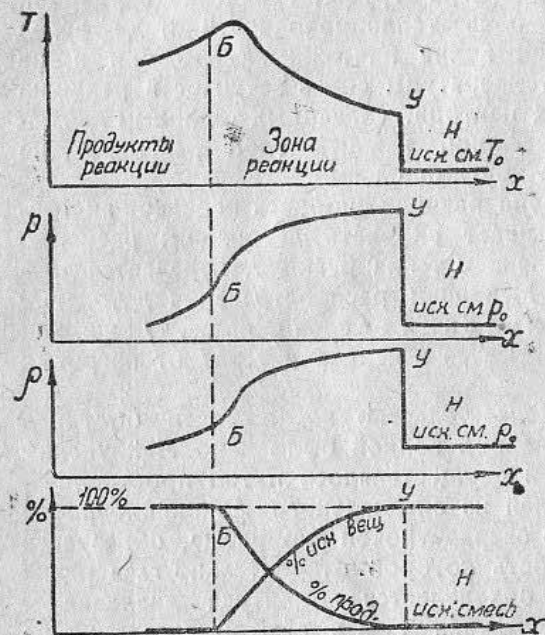


Рис. 17, 18, 19, 20.

На рис. 17—20 показаны построенные с учетом сделанных замечаний примерные кривые распределения температуры (рис. 17), давления (рис. 18), плотности (рис. 19) и процентного содержания исходных и конечных продуктов реакции (рис. 20).

\* Возвращаясь к рис. 16, подчеркнем, что энтропия максимальна в точке  $B$  в состоянии, отвечающем окончанию реакции, сравнительно с другими состояниями, распространяющимися с той же скоростью (точки на прямой  $HBU$ ), т. е. сравнительно со всеми другими состояниями в данной детонационной волне, в которых часть тепла еще не выделилась или уже рассеяна в окружающую среду. Жуге и Беккер отмечают, что сравнительно с состояниями продуктов реакции, удовлетворяющими уравнениям сохранения (точки на адиабате Гюгонно  $ГБЖ$ ), энтропия в  $B$  минимальна. Но другие точки отвечают в этом случае другой скорости, другому режиму (а не другим состояниям в том же режиме), и сравнение с ними не позволяет сделать какие-либо физические выводы.

Изменение состояния в ударной волне  $U$  можно считать абсолютно резким (отметим, что состав при этом не меняется). Изменение состояния от  $U$  до  $B$ , сопровождающее химическую реакцию, занимает в пространстве глубину, равную произведению скорости движения сжатого газа относительно волны и времени химической реакции. Время химической реакции определяется в основном наиболее медленной ее стадией начального разгона и зависит, следовательно, от способности смеси к самовоспламенению и от температуры, достигаемой в ударной волне  $T_U$ .

Учет потерь (§ 7) приводит к тому, что время химической реакции в волне не может быть произвольным: для того чтобы детонация смеси была возможной, время реакции не должно превышать определенной величины, максимальное допустимое время реакции тем больше, чем меньше внешние потери. Таким образом, в заданных условиях период индукции самовоспламенения определяет способность смеси к распространению детонации. Последнее утверждение в сочетании с неправильными представлениями о величине  $T_U$  (температуры, при которой происходит самовоспламенение) и о допустимой величине периода индукции имеется в работах А. С. Соколика, М. А. Ривина и др. (Институт химической физики). Их расчеты абсолютных величин не имеют ценности, но сравнительные данные по влиянию малых концентраций примесей, на способность к детонации и на самовоспламенение инертных смесей окиси углерода, метана представляют выдающийся интерес и являются ценным подтверждением взглядов, изложенных выше. Весьма показательным, что примеси, никак не влияющие на скорость детонации, заметно расширяют пределы (концентрационные, по давлению), в которых возможно распространение детонации. Эти же примеси расширяют пределы и ускоряют тепловое самовоспламенение смесей, как справедливо отмечают цитированные авторы.

## § 6. Приложение к химии высоких температур

Скорость распространения детонации, в отсутствие потерь и после отбора определенного состояния продуктов реакции, оказывается зависящей от термодинамических свойств исходной смеси: теплоты реакции, изменения числа молекул при реакции, теплоемкости и диссоциации при развивающихся температурах.

Первые исследования поведения газов при высокой температуре были сделаны Бунзеном и ле-Шателье взрывным методом. При этом, не имея количественных сведений о диссоциации, ле-Шателье пришел к выражениям теплоемкости, значительно отличающимся при высокой температуре от известных нам сейчас истинных значений (например для  $CO_2$   $c_v$  при 3000° К 26.7 кал/моль, вместо истинного 13.1).

Первые расчеты Жуге, проведенные с помощью этих значений теплоемкости, дали удовлетворительные совпадения. Причина этого заключается как раз в том, что теплоемкость и диссоциация, ошибочные каждая в отдельности, были подобраны ле-Шателье в соответствии с максимальным давлением взрыва в тех же смесях, в которых измерялась скорость детонации. Согласие скорости с вычисленной Жуге не



доказывает правильности всех предпосылок его расчета в отдельности; примерно такое же согласие можно получить применением формулы, непосредственно связывающей скорость детонации с давлением взрыва данной смеси в замкнутом объеме:

$$D^2 = 4.44 p_{\text{взр}} v_0$$

(все величины в абсолютных единицах;  $D$ —см/сек,  $p$ —дин/см<sup>2</sup>,  $v_0$ —см<sup>3</sup>/г).

В настоящее время наши познания о теплоемкости и диссоциации газов при высокой температуре чрезвычайно подвинулись вперед, главным образом трудами американских ученых. Однако и сейчас для решения ряда вопросов химии высоких температур необходим анализ опытных данных, относящихся к явлениям горения, взрыва и детонации.

Определение скорости детонации представляет ряд преимуществ, практических и принципиальных, по сравнению с измерением давления взрыва: проще аппаратура, не требуется механической системы, выше точность эксперимента. Правда, расчеты, относящиеся к детонационной волне, сложнее элементарного расчета взрыва, но в действительности явление взрыва осложнено неравномерностью температуры продуктов взрыва.

Мы использовали имеющиеся в литературе данные о скорости детонации для решения нескольких вопросов химии высоких температур (расчеты произведены совместно с аспирантом С. Б. Ратнером).

При детонации смеси дициана с кислородом вследствие эндотермичности дициана развиваются чрезвычайно высокие температуры: по приближенной оценке Михельсона (1920 г.) температура превышает 6000° К.

Вычисление скорости детонации смеси  $C_2 N_2 + O_2$  связано с учетом диссоциации окиси углерода с образованием свободного атома углерода. Химические постоянные веществ, принимающих участие в реакции ( $CO$ ,  $C$ ,  $O$ ,  $O_2$ ), известны достаточно хорошо. Однако до сих пор существует большая неопределенность в величине энергии диссоциации окиси углерода, причем дискуссия продолжается до настоящего времени (см. Герцберг, J. Chem. Phys., май, 1942). Величина теплоты диссоциации окиси углерода представляет большой интерес также потому, что она связана простыми термохимическими соотношениями с теплотой испарения углерода и энергией, необходимой для расщепления любых органических молекул на составляющие их атомы.

В литературе приводятся следующие значения теплоты диссоциации окиси углерода (ккал/моль): 166—Шмид (1938), 210—Герцберг (1937), 256—Кон (1920), Кинч и Пенни (1941). В последней заметке Герцберг приходит к выводу, что теплота диссоциации не больше 221 ккал.

Покажем, как то или иное предположение о теплоте диссоциации влияет на состав продуктов реакции при одинаковой температуре (табл. 6).

Результаты расчета скорости детонации в трех предположениях сведены в табл. 7 (в первой графе дано принятое значение теплоты диссоциации  $Y$ , во второй—температура продуктов реакции и в третьей—скорость детонации  $D$ ).

Таблица 6

Влияние теплоты диссоциации на состав продуктов реакции

$Q$	$CO$	$N_2$	$C$	$O$	$N$	$NO$	$CN$	$CO_2$
			$T = 4000^\circ$					
166	59.0	32.3	4.1	0.8	0.7	0.6	0.0	2.5
			$T = 5000^\circ$					
166	45.6	26.3	12.8	8.1+1% $O_2$	3.9	2.2	0.1	1.1
210	52.6	29.6	1.2	1.2	4.3	0.3	0.6	0.2
256	64.0	29.7	0.0	0.8	4.3	0.2	1.0	0.0
			$T = 6000^\circ$					
210	51.4	21.0	5.9	5.5	13.7	1.3	1.1	0.1
256	57.8	20.5	0.4	2.7	14.9	0.6	3.1	0.0

Экспериментально Диксон определил скорость детонации эквимолекулярной смеси в 2728 м/сек (1903 г.). В более поздней работе Кемпбелла (1922 г.) найдена скорость 2667 м/сек.

Наилучшим образом наблюденное значение скорости детонации согласуется именно с предположением о максимальном значении теплоты диссоциации, минимальном количестве атомного углерода в продуктах реакции. Следует отметить, что, чем меньше количество атомного углерода, тем меньше чувствительность скорости детонации к выбору теплоты диссоциации: изменение  $Y$  на 44 ккал от 166 до 210 меняет скорость на 170 м/сек, изменение  $Y$  на 46 ккал (с 210 до 256) меняет скорость всего на 50 м/сек.

Реально оценивая точность расчета и эксперимента, можно сделать вывод, что данные по скорости детонации во всяком случае исключают возможность теплоты диссоциации, меньшей 210 ккал. Таким образом, эти данные оказываются ценным дополнением к соображениям Герцберга и в совокупности определяют

$$Y = 220 \text{ ккал/моль}, L^* = 134 \text{ ккал/атом.}$$

Мы подробно остановились на этом примере в связи с естественным интересом к предельно высоким температурам, которые развиваются при химической реакции. Не менее интересны результаты исследования разбавленных смесей дициана с кислородом. Данные Диксона, согласно которым в смесях, разбавленных азотом, скорость больше, чем в сме-

Таблица 7

Расчет скорости детонации

$Y$	$T^\circ K$	$D$
166	4640	2440
210	5420	2610
256	6610	2660

\* Теплота сублимации углеродного атома.

сях, разбавленных кислородом, везде приводятся как доказательство того, что окисление CO до углекислоты не успевает пройти в волне.

Наши расчеты опровергают эту точку зрения. Дело в том, что при высокой температуре кислород интенсивно потребляет энергию на диссоциацию; не будь реакции окиси углерода с кислородом, скорость в смеси, содержащей избыток O<sub>2</sub>, была бы еще ниже экспериментальной. С другой стороны, диссоциация углекислоты ограничивает полноту реакции окиси углерода.

В табл. 8 сопоставлены с опытом скорости детонации, вычисленные: 1) в предположении, которое обычно делается, что скорость реакции  $2CO + O_2 = 2CO_2$  настолько мала, что CO<sub>2</sub> в волне совершенно не образуется и не должно учитываться при расчете скорости; 2) в обратном предположении, что обратимая реакция  $2CO + O_2 = 2CO_2$  настолько быстро идет, что в волне устанавливается термодинамическое равновесие, отвечающее давлению и температуре продуктов.

Параллельно приведены данные для смеси, разбавленной азотом, в которой образование CO<sub>2</sub> не может иметь места за недостатком кислорода, и оба предположения дают один результат.

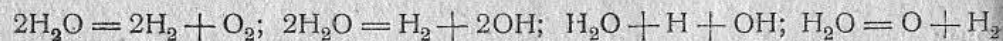
Таблица 8

Состав смеси	Предположение	Вычисленное		Измеренное D	
		T, °K	D	Диксон	Кемпбелл
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + 3O <sub>2</sub>	первое	3655	2040	2110	—
	второе	4095	2135		
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + 2N <sub>2</sub>	—	4395	2265	2166	2230

Предположение второе дает совпадение с опытом значительно лучшее, чем первое.

Итак, опытные данные при количественной их обработке приводят к выводам диаметрально противоположным тем, которые сделал сам экспериментатор, а за ним и другие авторы.

Как механизм реакции отражается на скорости детонации, видно из следующего сравнения двух реакций: водорода с кислородом и водорода с хлором. Скорость детонации, вычисленная в предположении установления полного химического равновесия, в обоих случаях одинаково зависит от давления. В случае водорода с кислородом диссоциация H<sub>2</sub>O при любом направлении реакции



протекает с увеличением числа молекул и, следовательно, подавляется при повышении давления.

В случае водорода с хлором, казалось бы, диссоциация по уравнению



приводит к независимости состава, температуры и скорости от давления. В действительности, в основном диссоциация идет по уравнению



и, следовательно, зависит от давления. Так, при атмосферном начальном давлении расчет с учетом всех возможных реакций приводит к такому равновесному состоянию: температура 3130° K, давление 21 ата, состав — HCl 80.1%, H<sub>2</sub> 5.8%, Cl<sub>2</sub> 0.2%, H 1.4%, Cl 12.5%.

Концентрация молекулярного хлора, получающегося по реакции (I), мала по сравнению с концентрацией атомного хлора, образовавшегося из HCl по реакции (II) и частично по реакции HCl = H + Cl с еще большим увеличением объема.

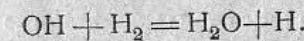
В табл. 9 сопоставлены результаты термодинамических расчетов и измеренные значения скорости детонации при начальном давлении 200 и 760 мм (данные Диксона (1903) и Института химической физики (1934)).

Таблица 9

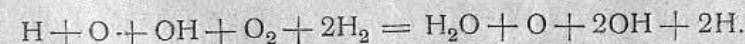
Исходный состав	p <sub>0</sub> , мм	Вычисленное		Измеренное			
		D	Δ%*	Диксон		ИХФ	
				D	Δ%*	D	Δ%*
2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	200	2760	2.5	2627	6.9	2685	7.1
	760	2820		2821		2835	
H <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub>	200	1680	2.3	—	—	1729	0.7
	760	1720		—		1741	

В то время как зависимость от давления вычисленной скорости в обеих смесях одинакова, зависимость, найденная на опыте, существенно различна. Как можно объяснить это различие?

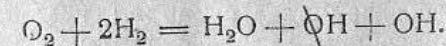
Реакция водорода с кислородом идет по механизму разветвляющихся цепей



Если мы просуммируем эти три реакции, то получим



Сокращая общие для обеих сторон члены, найдем

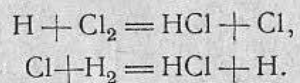


\* Δ% =  $\frac{D_{760} - D_{200}}{D_{760}} \cdot 100.$

Таков итог одного полного звена цепи: ценой образования одной молекулы воды получены два новых активных центра. Реакция практически термонейтральна. В первой стадии реакции накапливаются огромные количества центров, при рекомбинации которых и выделяется теплота реакции. Рекомбинация прекращается при достижении равновесной концентрации центров; скорость рекомбинации пропорциональна кубу давления.

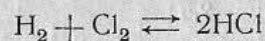
В реакции водорода с кислородом подход к равновесию происходит со стороны избытка атомов и радикалов, количество выделившегося тепла реакции асимптотически, постепенно подходит к термодинамическому пределу; замедленное выделение тепла при низком давлении увеличивает потери, вызывает дополнительное (сверх зависящего от равновесной диссоциации) падение скорости (см. ниже, § 7).

Иначе обстоит дело в смеси водорода с хлором. Известен механизм реакции—цепь Нернста; побочные реакции с примесями, и рекомбинация отступают на второй план при высокой температуре в детонационной волне:



Итогом является образование двух молекул HCl из H<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> без изменения числа активных центров H и Cl.

Таким образом, реакция



может пройти до равновесия при любой концентрации активных центров, и, обратно, само образование хлористого водорода не вызывает увеличения числа центров.

Теплота активации реакций Cl + H<sub>2</sub> и H + Cl<sub>2</sub>, составляющих существо цепи, весьма мала; теплота активации реакции диссоциации хлора, поставляющей активные центры, значительно больше. Поэтому вполне возможно образование большого количества хлористого водорода раньше, чем образуется равновесное количество атомов хлора.

Выделение тепла в первой стадии реакции сменится эндотермической реакцией диссоциации Cl<sub>2</sub> с образованием атомного хлора. Наша теория приводит к выводу, что в общем случае скорость детонации определяется не конечным состоянием полного равновесия, а тем состоянием, в котором выделилось максимальное количество тепла. Для водорода с кислородом тепловыделение, вначале малое, продолжается до достижения равновесия. Для водорода с хлором выше показана возможность выделения избыточного количества тепла с последующим поглощением его (подход к равновесию с другой стороны).

Таким образом, открывается принципиальная возможность объяснения наблюдаемой для водорода с хлором независимости скорости от давления и некоторого превышения скорости над вычисленной.\*

\* Если бы мы рассматривали реакцию водорода с хлором в сосуде постоянного объема, максимальное давление было бы достигнуто не в равновесной

Приведенные материалы не содержат ни полного анализа кинетики отдельных химических реакций в волне, ни, тем более, доказательства того или иного механизма реакции привлечением данных по детонации соответствующих смесей. Нашей целью было выяснение на приведенных примерах того, какого рода осложнений и особенностей детонации можно ожидать в сложных реакциях, т. е. в подавляющем большинстве реакций горения.

## § 7. Потери и предел распространения

В начале исследования детонации усилия ученых были направлены на доказательство общего согласия вычисленной скорости детонации с измеренной. Позже интерес был сконцентрирован именно на малых различиях вычисленных и измеренных значений скорости. Интерес этот основан на представлении, что отставание измеренного значения от вычисленного зависит от того, что часть энергии реакции не успевает выделиться в волне, выделяется где-то позже и уже не влияет на скорость детонации.

Однако сформулировать условие, от выполнения которого зависит использование той или иной части тепла в детонационной волне, не удавалось; его и нельзя было сформулировать до установления механизма протекания реакции в волне и принципиального выяснения всех вопросов теории скорости детонации.

Согласно нашей теории, при стационарном распространении детонации в трубе сжатое ударной волной и реагирующее вещество движется так, что скорость распространения возмущения в нем превышает скорость детонации (отрезок УВ линии НБУ рис. 7)

$$D < \omega + c, \quad (7.1)$$

где  $\omega$  — скорость вещества,  $c$  — скорость звука в нем,  $D$  — скорость детонации.

По окончании реакции происходят торможение и охлаждение продуктов реакции. Однако эти процессы идут уже в том состоянии, в котором

$$D > \omega + c. \quad (7.2)$$

Ход диссипативных процессов после реакции поэтому уже не оказывает никакого влияния на процесс в волне, в частности на скорость детонации.

Таким образом, границей „волны“ следует считать как раз то состояние Б, в котором

$$D = \omega + c. \quad (7.3)$$

смеси, а в смеси, в которой произошло образование хлористого водорода, но не прошла еще до равновесия диссоциация его до атомов хлора; значение максимального давления превысило бы рассчитанное для равновесного состояния давление. Мы отмечаем связь давления и скорости детонации в начале параграфа. Сравните также условия в системе H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> с теми, которые необходимы для осуществления состояния Ж (рис. 7, § 4) с повышенной скоростью детонации.

В весьма общем виде нам удалось показать, что такое состояние достигается в тот момент, когда вещество содержит максимальное количество тепла, т. е. когда выделение тепла реакции как раз уравновешено теплоотдачей и торможением, так что дальше теплоотдача \* уже перевешивает над тепловыделением.

Так мы отвечаем на поставленный вопрос о том, при какой скорости реакции тепло реакции используется в волне: для этого необходимо, чтобы скорость выделения тепла превышала скорость теплоотдачи.

Таким образом, искомая скорость реакции не постоянна, и, например, в очень широких трубах (подземных галереях) может быть использована в волне энергия горения угольной пыли, хотя в лабораторной аппаратуре горение пыли оказывается относительно медленным, что о детонации не может быть и речи.

Вернемся к скорости детонации. Условие на границе волны в состоянии *Б* требует поддержания определенной скорости реакции, чему отвечает некоторый недожог, непрореагировавший остаток, который пропорционален интенсивности теплоотдачи и обратно пропорционален удельной скорости реакции. Таков первый источник потери энергии. Более существенными, в действительности, являются потери в первой стадии, во время реакции на линии *УБ*. Потери здесь меньше выделения тепла, но все же они должны быть учтены в энергетическом балансе. Для нахождения скорости детонации мы составляем уравнения, определяющие состояние *Б*.\*\* При этом потери должны быть учтены при составлении уравнения количества движения (в нем надо учесть силы трения о стенку), и при составлении уравнения энергии, где, кроме остатка химической энергии в продуктах реакции в состоянии *Б*, надо учесть потери тепла в стенки трубы за время от сжатия элемента газа до достижения им состояния *Б*.

Абсолютная величина потерь и зависящее от потерь падение скорости детонации обратно пропорциональны скорости реакции. В узкой трубке, где интенсивность теплоотдачи больше, больше падение скорости детонации и т. д.

Чрезвычайно ценным подтверждением представлений о характере потерь являются данные К. И. Щелкина (Институт химической физики), исследовавшего детонацию газовых смесей в трубах, внутренняя поверхность которых была сделана весьма шероховатой.

\* Точнее, теплоотдача и торможение трением о стенки трубки; влияние торможения с определенным коэффициентом перехода эквивалентно влиянию теплоотдачи, как показывает подробный математический анализ. Ниже, говоря о теплоотдаче, мы разумеем оба фактора. С другой стороны, наряду с выделением тепла реакции в выражении входит и изменение числа молекул при реакции (приблизительно в той же комбинации, в которой теплота реакции и число молекул входят в выражение давления взрыва).

\*\* Вследствие потерь осуществляемое состояние в действительности отличается от точки *Б*, лежащей на адиабате Гюгонио, вычисленной без потерь: мы должны были бы назвать его *Б'*; при учете сопротивления линия изменения состояния при реакции *УБ'* отличается от прямой. Однако в состоянии *Б* сохраняется основное свойство, которое отличало состояние *Б* в теории без потерь именно условие равенства скорости детонации и скорости возмущения  $D = w + c$

Опыты эти были поставлены в связи с представлением Щелкина о роли турбулизации газа в возникновении детонации. Однако они дали одновременно ценный материал по влиянию внешних условий на стационарное распространение детонации. Скорость детонации заметно падала в шероховатых трубах по сравнению с гладкими, что доказывает роль гидравлического сопротивления трубы, роль потерь на торможение газа в процессе реакции в детонационной волне.\*

Учет потерь открывает возможность понять, в зависимости от каких факторов в одних взрывчатых смесях может распространяться детонационная волна, в то время как в других она не распространяется и, будучи вызвана, затухает, т. е. построить теорию предела распространения детонации.

Чем больше время химической реакции, тем больше уменьшение скорости детонации.

В свою очередь от скорости детонации зависят давление и температура, достигаемые при сжатии газа ударной волной данной скорости (положение точки *У*). Понижение скорости детонации влечет понижение температуры, при которой должна начаться реакция; для реакции, которая идет наиболее медленно именно вначале, температура, достигаемая в ударной волне, и определяет в основном время реакции. Таким образом, в элементарной формулировке теория предела сводится к трем уравнениям:

$$D = D_T - \beta\tau, \quad (7.4)$$

$$\tau = \gamma \cdot e^{AIRT_U}, \quad (7.5)$$

$$T_U = MD^2, \quad (7.6)$$

\* Мы говорим о потерях (конвективной теплоотдаче и трении о стенки трубы) для очень быстрого процесса, заканчивающегося раньше, чем вещество успеет пройти вдоль трубы расстояние, равное нескольким диаметрам трубы: это расстояние мы отсчитываем от места, в котором ударная волна резко приводит газ в движение и нагревает его, до места, в котором данный элемент газа достигает состояния *Б*. Известно, что на малом расстоянии непосредственно охлаждающее и тормозящее действие стенки распространяется на сравнительно узкий, прилегающий к стенке слой газа и не захватывает всего сечения трубы. Не опорачивает ли это наши представления? Нет, так как изменение скорости и плотности (зависящей от температуры) газа, находящегося в слое, прилегающем к стенке трубы, неизбежно повлияет и на скорость в центральном ядре потока, потому что задан по величине и не может измениться общий поток вещества через все сечение трубы. Для того чтобы удовлетворить условию постоянства потока и соответственно изменить скорость в центральном ядре, должно будет измениться давление в данном сечении. В потоке, в котором скорость распространения возмущения превышает скорость детонации (как это имеет место для состояний в волне), изменение давления в одном сечении вызовет некоторую перестройку всего течения, в частности также изменение амплитуды и скорости самой волны. Таким образом, локальное непосредственное действие стенки на вещество, находящееся в волне, не противоречит влиянию соответствующих потерь тепла и количества движения на весь режим и на скорость распространения детонации. По сравнению с упрощенным одномерным расчетом, в котором предполагается, что теплоотдача и трение равномерно распределены по всему сечению, достаточно сложный расчет действительной картины с учетом неравномерного распределения по сечению дает для скорости детонации результаты, отличающиеся только численными множителями.

где  $D$  — скорость детонации;

$D_T$  — „теоретическая“ скорость детонации, вычисленная в отсутствие потерь;

$\tau$  — время реакции;

$\beta$  — коэффициент, характеризующий потери; вычисляется из теории турбулентного теплообмена и сопротивления, обратно пропорционален диаметру трубы;

$\gamma$  — постоянная, зависящая от состава смеси, характеризует скорость реакции;

$A$  — теплота активации реакции;

$T_y$  — температура сжатия в ударной волне скорости  $D$ ;

$M$  — постоянная, зависящая от молекулярного веса теплоемкости смеси; вычисляется из теории ударной волны.

Первое уравнение описывает падение скорости детонации, зависящее от потерь в ходе реакции. Второе уравнение представляет собой зависимость времени реакции от начальной температуры. Третье уравнение есть предельная зависимость температуры газа, сжатого ударной волной, от скорости ударной волны; простой вид формула приобретает для случая мощной ударной волны  $D \gg c_0$  ( $c_0$  — скорость звука),  $p_y \gg p_0$ ; в случае детонации соотношения эти выполняются.

Исследование системы показывает, что она отнюдь не всегда имеет вещественное решение; условие, необходимое и достаточное для существования решения, может быть записано так:

$$\frac{2e^{\beta\tau}MRD_T}{A} e^{A/RMD_T^2} \leq 1. \quad (7.7)$$

При этом оказывается, что для всех возможных режимов характерно сравнительно малое изменение скорости, тем меньшее, чем сильнее зависимость скорости реакции от температуры, чем больше теплота активации

$$\frac{D_T - D}{D_T} \leq \frac{1}{2} \frac{RT_y}{A} = \frac{RMD_T^2}{2A}. \quad (7.8)$$

Этот вывод действительно находится в удовлетворительном согласии со всей совокупностью опытного материала: во всех случаях мы имеем дело либо со сравнительно медленным или нестационарным распространением пламени, либо с детонацией, скорость которой мало отличается от расчетной. По мере изменения условий в направлении, затрудняющем детонацию (уменьшение диаметра трубки, понижение давления, разбавление взрывчатой смеси инертными газами), происходит падение скорости; разность между вычисленной и измеренной скоростью детонации растет. Однако раньше, чем эта разность станет значительной и превысит  $10-15\%$   $D$ , наступает предел, и стационарное распространение детонации прекращается вовсе (Вендландт, Бретон). Таким потерям в трубе диаметром  $10-20$  мм отвечает время реакции, не превышающее  $2 \div 3 \cdot 10^{-4}$  сек.

Величина эта, малая по сравнению с периодами индукции, измеренными обычными методами при более низкой температуре, весьма велика по сравнению с временем сжатия в ударной волне  $10^{-10} - 10^{-11}$  сек.

## § 8. Распространение детонации в шероховатых трубах

Мы упоминали опыты Щелкина: в стеклянные трубы внутрь вставлялись спирали, свитые из проволоки. Спирали прилепали к внутренним стенкам трубки так, что поверхность трубки становилась шероховатой, причем величина шероховатости задавалась диаметром проволоки, из которой свита спираль. В этих опытах наблюдалось значительное падение скорости детонации по сравнению с расчетной скоростью и скоростью, наблюдаемой при прочих равных условиях в гладкой трубе. Падение скорости естественно в том отношении, что при равном времени реакции потери увеличиваются вследствие увеличенного коэффициента сопротивления. Однако с точки зрения теории предела мы должны теперь считать удивительным и искать специального объяснения тому, что увеличение потерь не приводит к прекращению детонации.\*

В опубликованных опытах Щелкина скорость падала до  $60-50\%$   $D_T$ , что несовместимо с развитой выше теорией предела; поведение детонации в шероховатых трубах в этом отношении различается от поведения детонации в гладких трубах; мы могли бы увеличить потери и в гладкой трубе путем уменьшения ее диаметра, но в этом случае, вместо стационарного распространения с пониженной скоростью, мы наблюдаем прекращение распространения детонации.

В чем объяснение особого поведения шероховатых труб? С одной стороны, в шероховатой трубе, в которой сопротивление преобладает, после сжатия исходной смеси в ударной волне продолжается повышение давления и температуры; в этом отличие шероховатой трубы от гладкой меньшего диаметра, в которой увеличены и сопротивление и теплоотдача. Время реакции в шероховатой трубе должно быть отнесено не к температуре в ударной волне  $T_y = MD^2$ , а к другой более высокой температуре; в результате время реакции слабее зависит от скорости, что и дает качественное объяснение большему возможному понижению скорости.

С другой стороны, в шероховатой трубе можно представить себе принципиально иной механизм распространения детонации (сокращенно ВМ — второй механизм или воспламенения механизм). Пусть скорость детонации невелика, температура, достигаемая в ударной волне данной скорости, недостаточна для того, чтобы вызвать химическую реакцию, вызвать воспламенение сжатой смеси. В гладкой трубе этого достаточно, чтобы прекратить детонацию. В шероховатой трубе отражение ударной волны от каждой неровности сопровождается местным повышением давления и температуры, создает местные очаги воспламенения

\* Если детонация не распространяется с расчетной скоростью  $D_T$ , значит реакция при соответствующей температуре  $MD_T^2$  идет недостаточно быстро. Но тогда удивительно протекание реакции при гораздо более низкой температуре  $T_y = MD^2$ , отвечающей пониженной скорости  $D$ .

ния смеси. Воспламенение у поверхности дает начало распространению пламени от периферии к центру трубы. В то время как идет такое горение, ударная волна продвигается вперед, так что горение заканчивается с определенным отставанием, на определенном расстоянии после прохождения ударной волны; поверхность пламени (рис.21) образует конус, примыкающий основанием к плоской поверхности ударной волны и обращенный вершиной в сторону, обратную направлению распространения.

Сравним макроскопическую теорию такого режима с теорией нормального механизма детонации (НМ — нормальный механизм), изложенной в § 4 и 5. В обоих случаях в реакцию вступает вещество, сжатое ударной волной, параметры которой определяются ее скоростью.

В нормальном механизме (НМ) реакция одновременно идет во всем сечении трубы: приведенные в § 5 кривые иллюстрируют изменение

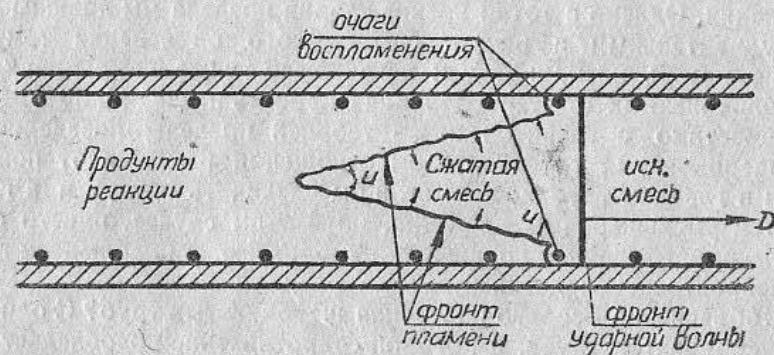


Рис. 21.

давления, температуры, состава. Вполне оправдано рассмотрение, в котором мы считаем все величины, характеризующие состояние, зависящими только от расстояния точки от фронта ударной волны. В случае ВМ, в том механизме, который мы выдвинули здесь для шероховатых труб, в каждом промежуточном сечении часть вещества не реагировала вовсе (ядро потока), часть вещества полностью прореагировала (периферические слои); состояние обеих частей — состав, температура, удельный объем — резко различно; общим является только давление, практически одинаковое в данном сечении в обеих частях потока (в сжатой, но не реагировавшей смеси и в продуктах горения), но меняющееся по мере хода горения от одного сечения к другому.

Математическая формулировка теории резко осложняется; однако физические выводы в части кривой изменения давления по мере хода реакции, принципа отбора и вычисления скорости детонации и влияния на скорость детонации внешних потерь остаются практически неизменными. Как и следовало ожидать, основанная на общих законах сохранения теория давления и скорости детонационной волны оказывается мало чувствительной к механизму протекания химической реакции.

Выясним другую сторону вопроса и сравним сами условия протекания реакции. В изложении НМ мы подчеркивали, что при огромных скоростях движения ни теплопроводность, ни диффузия не играют роли, каждый элемент вещества реагирует адиабатически, связан с другими только давлением. Между тем в случае ВМ мы полагаем, что вступление в реакцию смеси обусловлено распространением пламени, т. е. процессом, зависящим от теплопроводности и диффузии. Почему в этом случае роль теплопроводности и диффузии становится заметной и существенной? Результат зависит от отказа от одномерности теории.

В одномерной теории НМ мы можем представить себе только плоский фронт пламени, температура меняется только в зависимости от координаты, вдоль которой распространяется волна, направление градиента температуры совпадает с направлением распространения; мал градиент, мала (равна сечению трубы) поверхность, сквозь которую переносится тепло.

В теории ВМ мы отказываемся от одномерности; наибольшие разности температуры имеют место в каждом сечении между сгоревшим и несгоревшим веществом.

Локальный градиент температуры в зоне пламени теперь гораздо больше, чем это отвечает продольному изменению средней температуры.

Вместе с тем резко увеличилась и поверхность, через которую идет поток тепла, в отношении поверхности конуса к поверхности его основания. \* Эти причины вполне объясняют роль теплопроводности в ВМ; такие же соображения относятся и к диффузии.

Почему ВМ не осуществим в гладкой трубе? В этом случае после сжатия в ударной волне, одинакового по всему сечению, происходит охлаждение вещества в периферическом слое. Поэтому либо температура сжатия достаточна и реакция идет сразу во всем сечении (НМ), либо реакция вовсе не идет. В теории ВМ распространение пламени обеспечивает сгорание смеси во всем сечении трубы после воспламенения ее у стенок; однако необходимо еще и механизм воспламенения, которое следовало бы за распространением ударной волны; для этого скорость распространения пламени недостаточна; в шероховатых трубах таким механизмом является воспламенение при отражении ударной волны от неровностей.

Общее время реакции, которым определяются потери, для ВМ есть время распространения пламени от периферии к центру; время это лишь слабо зависит от температуры, достигаемой в ударной волне, откуда следует возможность (с точки зрения теории предела детонации) значительных потерь, значительного падения скорости детонации для ВМ.

### § 9. Теория возникновения детонации

До самого последнего времени возникновение детонации при тепловом воспламенении смеси, т. е. переход медленного горения в детонацию, оставалось совершенно необъясненным.

\* Сюда добавляется еще влияние неровности поверхности конуса, зависящее от турбулизации потока сжатого газа.

Детонация представляет собой распространение реакции, которому предшествует сжатие газа ударной волной огромной амплитуды; давление в этой ударной волне достигает десятков атмосфер. Как создается такая волна при распространении пламени, когда скорость пламени относительно газа в самых быстро горящих смесях не превышает 10 м/сек? Переход горения в детонацию происходит через ускорение пламени, скорость которого проходит через промежуточные значения 300, 500 м/сек. Каков механизм движения пламени с такой скоростью, слишком большой для распространения теплопроводностью и слишком малой, чтобы можно было предположить воспламенение ударной волной?

При распространении пламени в трубах, как правило, наблюдается определенная стадия равномерного распространения пламени („uniform movement“ английских авторов) с небольшой скоростью. Каковы причины ускорения пламени?

На ряду с трудными физическими вопросами имелись и формальные трудности. Три уравнения стационарного распространения реакции по смеси, находящейся в данном начальном состоянии — уравнение сохранения вещества, уравнение количества движения и баланса энергии — имеют две группы решений: одна группа отвечает скорости распространения, меняющейся от 0 до 100—200 м/сек, причем горение сопровождается расширением и незначительным падением давления, другая группа описывает детонационное распространение со скоростью 2000—4000 м/сек с уменьшением удельного объема и многократным повышением давления.

Прежде всего нужно представить себе механическую картину распространения пламени с промежуточной скоростью, „не уместящейся“ в теории адиабаты Гюгоню, созданной Чепменом и Жуге.

Рассмотрим ту или иную конкретную постановку опыта, например распространение пламени в длинной трубе постоянного сечения при воспламенении у закрытого конца. Горение смеси и зависящее от него расширение газа вызывают движение взрывчатой смеси перед фронтом пламени. Если средняя скорость пламени относительно исходной смеси равна  $\bar{u}$ , то в единицу времени сгорает объем  $\bar{u}S$  смеси, где  $S$  — сечение трубы; объем образовавшихся продуктов горения равен  $n\bar{u}S$ , где  $n$  — коэффициент, характеризующий изменение объема при горении, зависит от отношения температуры и числа молекул до и после реакции; обычно  $n$  лежит в пределах от 5 до 10.

Когда объем  $\bar{u}S$  исходной смеси замещается объемом  $n\bar{u}S$  горячих продуктов реакции, несгоревшая смесь должна передвинуться так, чтобы освободить объем, равный  $(n-1)\bar{u}S$ . Таким образом, движение пламени от закрытого конца со скоростью  $\bar{u}$  вызывает движение исходной смеси со скоростью  $(n-1)\bar{u}$ , т. е. в 4—11 раз большей. Пламя действует так, как действует движущийся поршень, приводя в движение находящийся перед ним (пламенем) газ.

Такое движение не охватывает сразу весь газ: возмущение распространяется при малой амплитуде со скоростью звука. На рис. 22 по-

казано распределение давления через  $t$  сек после зажигания (пренебрегая потерями — теплоотдачей, торможением). Отрезок  $O—I$  занят покоящимися продуктами горения, отрезок  $I—II$  исходной смесью, движущейся со скоростью  $(n-1)\bar{u}$ ; справа от  $II$  — простирается покоящаяся невозмущенная исходная смесь;  $I$  — представляет собой фронт пламени, движущийся со скоростью  $n\bar{u}$  относительно неподвижной системы координат и со скоростью  $\bar{u}$ , согласно условию, относительно движущейся смеси,  $II$  — представляет собой фронт ударной волны.

В такой постановке задачи мы можем построить режим с любой скоростью пламени относительно невозмущенной — вдали от фронта пламени — смеси. В частности, возможны и все промежуточные между медленным горением и детонацией значения скорости. Почему они стали возможными теперь, тогда как в уравнениях адиабаты Гюгоню промежуточным значениям скорости не отвечали никакие вещественные решения?

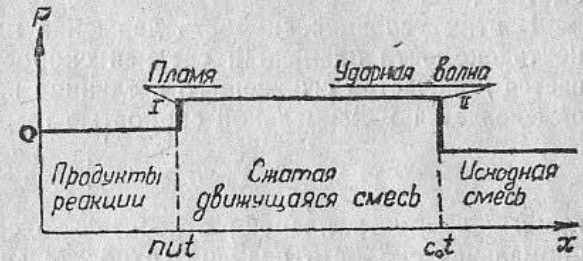


Рис. 22.

Рассматривая в описанном режиме рис. 22 распространение пламени относи-

тельно покоящейся исходной смеси, видим, что оно стало нестационарным: с течением времени растет зона, занятая сжатом, но не реагирующим газом  $I—II$  рис. 22. С другой стороны, мы видим, что непосредственно пламя распространяется теперь не по неподвижной смеси, состояние которой было задано, а по смеси, движущейся и сжатой, состояние которой само зависит от скорости пламени.\* По мере увеличения  $\bar{u}$  уменьшается различие скорости ударной волны и скорости распространения реакции  $u$ , наконец, при скорости детонации они совпадают, реакция стационарна, не отставая, следует за сжатием в ударной волне, образуя стационарный, не расползающийся комплекс. Так обстоит дело с механической возможностью промежуточных скоростей и картиной движения при промежуточных между медленным горением и детонацией режимах. Мы подготовлены теперь к выяснению физических причин, обуславливающих быстрое горение и ускорение пламени.

Пламя, как поршень, движет и сжимает перед собой газ. Нормальной скорости распространения пламени в гремучей смеси  $2H_2 + O_2$  (около 10 м/сек) отвечает скорость движения газа до 70 м/сек; скорость эта мала по сравнению со скоростью звука в этой смеси (500 м/сек). В ударной волне, вызванной распространением пламени, давление повышается

\* Автором были прослежены с аналогичными результатами режимы распространения при всех промежуточных значениях скорости также для других случаев, в частности — для случая стационарного распространения при учете потерь на теплоотдачу и трение в цилиндрической трубе.

с 1 до 1.15 ата, температура растет на 12°. Такое изменение состояния горячей смеси лишь незначительно меняет скорость пламени, не может объяснить ускорения пламени.

Важнейший вывод заключается в том, что ускорение пламени зависит от самого движения газа; пока весь газ движется как целое, с постоянной во всем сечении скоростью, распространение пламени по движущемуся газу не отличается от распространения пламени по покоящемуся газу. Но по мере движения газа, заключенного в трубе с неподвижными стенками, прилегающие к стенке слои газа тормозятся, и соответственно ускоряется движение газа в центре трубы; распределение скорости по сечению становится неравномерным. Появляются струи газа, скорость движения которых меньше средней скорости, и струи, движущиеся быстрее.

В этих условиях скорость движения пламени относительно газа (разность скорости пламени и средней скорости газа) повышается; увеличивается количество сгорающего в единицу времени газа: движение пламени определяется максимальной скоростью газовой струи

$$\bar{u} = u_n + w_m - \bar{w},$$

где  $\bar{u}$  — скорость пламени относительно среднего движения газа,  $u_n$  — нормальная скорость пламени (относительно неподвижного газа),  $w_m$  — максимальная и  $\bar{w}$  — средняя скорость газа. Соответствующее увеличение общего количества сгорающего в единицу времени газа объясняется тем, что в струе с переменной по сечению скоростью фронт пламени изгибается; в результате увеличивается его поверхность и пропорционально увеличивается количество сгорающего вещества.

Щелкин приписывает ускорение пламени турбулизации движущегося газа. Однако оценки, основанные на теории турбулентного горения, показывают, что влияние турбулизации меньше влияния профиля скорости, которое следует считать основным.

Таким образом, картина возникновения детонации сводится к следующему: горение вызывает движение газа перед фронтом пламени; торможение прилегающего к стенкам слоя газа приводит к перестройке профиля скорости; изменение профиля вызывает увеличение скорости горения, которое, в свою очередь, приводит к увеличению скорости движения газа; увеличенной скорости движения отвечает увеличенная скорость пламени и т. д. По мере ускорения пламени растет и амплитуда ударной волны; наконец, температура сжатия достигает температуры самовоспламенения смеси; окончена самая трудная для объяснения фаза начального ускорения пламени; легко можно доказать, что дальнейшее развитие явления после самовоспламенения приводит к распространению детонации. Действительно, самовоспламенение характеризуется определенным значением периода индукции; каждая частица газа через определенное время после сжатия ударной волной будет вступать в реакцию. Режим движения будет меняться до тех пор, пока скорость ударной волны не достигнет стационарной скорости детонации. При этом состояние сжатой смеси во время периода индукции описывается точкой У, состояние продуктов

реакции точкой В рис. 16. Только в таком режиме распространение ударной волны и следующей за ней с определенным постоянным отставанием по времени химической реакции станет стационарным.

В какой мере изложенная концепция согласуется с основными фактами?

Наша концепция приписывает существенную роль торможению газа стенками трубы. Опыт показывает, что с увеличением диаметра трубы увеличивается расстояние, на котором детонация возникает. В сферических бомбах с центральным зажиганием возникновение детонации до сих пор не наблюдалось.

Расстояние, на котором совершается переход горения в детонацию, достигает нескольких десятков диаметров трубы. Это расстояние совпадает по порядку величины с той длиной, на которой по данным гидродинамики происходит выработка профиля скорости.\*

Чрезвычайно яркий факт облегчения перехода горения в детонацию в шероховатых трубах открыт К. И. Щелкиным, который руководствовался при этом представлениями о роли турбулизации газа.

Чтобы интерпретировать этот недавно открытый, но совершенно фундаментальный факт, рассмотрим внимательнее условия движения газа. Пламя функционирует, как поршень, и написанная ранее зависимость

скорости газа от скорости пламени  $w = (n-1) \bar{u}$  правильна постольку, поскольку продукты горения не охлаждаются. Поэтому для возникновения детонации особенно важно отношение сопротивления и теплоотдачи; именно, в шероховатых трубах условия наиболее благоприятны, повышенное сопротивление ускоряет выработку профиля скорости, тогда как теплоотдача практически не изменяется при введении шероховатости.

Мы изложили теорию применительно к воспламенению смеси у закрытого конца трубы. Воспламенение на некотором расстоянии от закрытого конца увеличит количество сгорающего в единицу времени вещества (так как горение будет распространяться в обе стороны от места воспламенения), ускорит движение газа, зависящее от расширения его при горении. И действительно, опыт показывает некоторое уменьшение расстояния возникновения детонации.

Напротив, при воспламенении у открытого конца трубы расширяющиеся продукты горения вытекают в атмосферу и создают во много раз меньшее сжатие и движение газа перед фронтом пламени. Однако по мере того, как пламя проходит дальше внутрь трубы, отток продуктов горения затрудняется вследствие гидравлического сопротивления пройденного отрезка трубы; увеличиваются сжатие и скорость движения смеси, вызванного горением. Мы приближаемся к условиям стационарного распространения пламени в длинной трубе (см. подстрочное примечание, стр. 61). Таким образом, при зажигании у открытого конца

\* Изменение давления и температуры в волне сжатия, отвечающее изменению скорости горения, происходит чрезвычайно быстро. Если бы это изменение было причиной ускорения пламени, переход горения в детонацию происходил бы на расстоянии, всего несколько раз превышающем ширину зоны реакции в пламени, т. е. на расстоянии не более нескольких миллиметров.



возникновение детонации затрудняется, но не становится невозможным. Вывод этот согласуется с опытом; вполне естественно также, что и в случае зажигания у открытого конца введение шероховатости облегчает переход горения в детонацию.

Для возникновения детонации необходимо, чтобы по достижении определенной амплитуды ударной волны произошло самовоспламенение смеси; такое самовоспламенение на некотором расстоянии впереди фронта пламени, т. е. там, где исключено непосредственное тепловое или диффузионное воздействие пламени, отмечено Боном и Беккером в некоторых случаях.

Однако мы знаем, что кинетические характеристики, от которых зависит скорость пламени, отличны от факторов, определяющих условия самовоспламенения: в частности, самовоспламенение относительно затруднено, а распространение пламени облегчено в случае автокаталитической реакции или реакции с разветвленными цепями.

Начальное ускорение пламени, определяющее невозможность распространения его с постоянной малой скоростью, зависит, как мы видели, от скорости пламени и гидродинамических условий распространения.

При этом вполне возможно, что при ускорении пламени, несмотря на увеличение амплитуды ударной волны, предшествующей пламени, условия самовоспламенения не будут достигнуты, самовоспламенение не наступит. Мы получим своеобразный стационарный режим быстрого распространения пламени; скорость его относительно неподвижного (далеко впереди) газа может превышать скорость звука: в действительности пламя распространяется в этом случае по смеси, сжатой ударной волной, так что скорость пламени относительно сжатого газа — подзвуковая, хотя и того же порядка, что и скорость звука. Истинная (нормальная) скорость распространения пламени относительно газа всегда составляет лишь малую часть скорости звука (ч. I, § 3); в соответствии с развитой выше теорией ускорения пламени, высокая скорость пламени возможна лишь за счет торможения прилегающих к стенке струй газа и связанного с этим ускорения центральных струй, несущих пламя вперед. На рис. 23 представлено расположение ударной волны и пламени; в нижней части рисунка показан вид профиля скорости в трех сечениях. Мы назовем такой режим распространения ТМ (третий механизм или торможения механизм). Точное вычисление свойств ТМ требует трудного детального анализа конкретных гидродинамических условий.

Общие утверждения, которые можно высказать относительно ТМ, сводятся к следующим.

1. Для того чтобы возможно было распространение с большой скоростью, во много раз превышающей нормальную скорость пламени, необходимо, чтобы торможение (трение газа о стенки) было значительно интенсивнее теплообмена газа со стенкой; такое соотношение имеет место как раз в шероховатых трубах.

2. Скорость распространения ТМ не превышает 85—87% теоретической скорости детонации  $D_T$ . Вычисление  $D_T$  производится в предположении химической реакции, протекающей после сжатия ударной волной без каких-либо тепловых или гидродинамических потерь. Между тем,

в случае ТМ сама возможность распространения быстрого пламени со скоростью ударной волны зависит от перераспределения скоростей в результате торможения прилегающих к стенке слоев. При составлении уравнений для всего движения в целом торможение играет роль потери, уменьшающей скорость. В действительности скорость будет еще меньше приведенного значения: к потерям в зоне гидродинамической подготовки (зоне перераспределения скорости, между фронтом ударной волны и передней точкой фронта пламени, зона I—II на рис. 23) добавятся потери в зоне горения (от передней точки фронта пламени до сечения, в котором горение закончилось, зона II—III рис. 23).

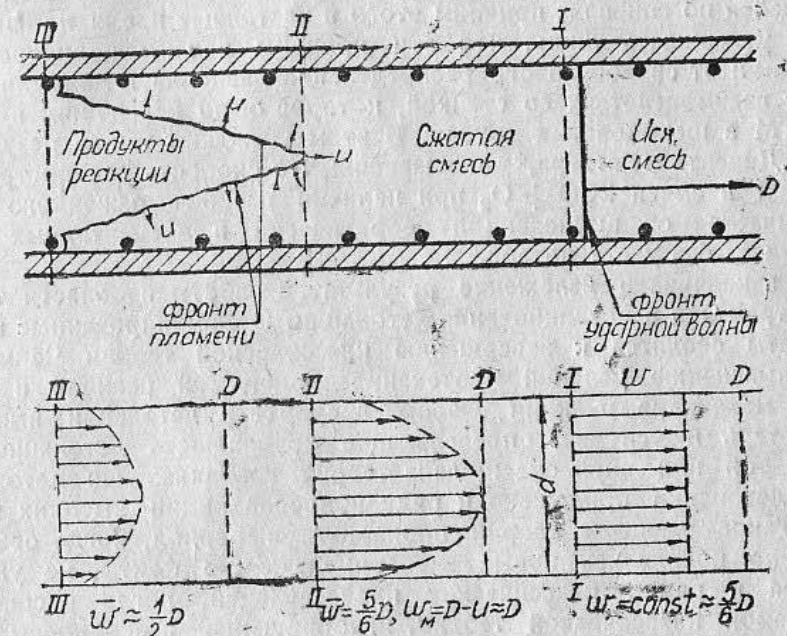


Рис. 23.

3. По внешним проявлениям — развиваемому давлению, разрушительному действию, температуре продуктов и тому подобным признакам — ТМ мало отличается от детонации в собственном смысле, т. е. от НМ.

Представление о ТМ необходимо для описания наблюдаемых Дицентом и Шелкиным\* режимов распространения пламени в смесях окиси углерода с воздухом и смесях эфира с воздухом в длинных трубах с крупной шероховатостью. В этих опытах было наблюдеено устойчивое, стационарное распространение пламени с постоянной скоростью порядка 300—500 м/сек (в зависимости от состава смеси, диаметра и шероховатости трубы). При такой скорости ни сжатие в ударной

\* Неопубликованная работа Института химической физики 1940 г.

волне, ни дополнительное сжатие при отражении ударной волны от шероховатостей недостаточны для того, чтобы вызвать воспламенение смеси.

Загадочное явление представляет собой детонационный спин — распространение детонации по спиральному пути, открытое Кемпбеллом в 1922 г.\* Теоретические попытки описать спин как периодическое распространение находятся в противоречии с наблюдаемой картиной явления. Повидимому, мы имеем дело с явлением того же характера, что и ВМ или ТМ, при котором не происходит одновременного самовоспламенения по всему сечению. Более благоприятные условия воспламенения или распространения имеют место в определенной точке, движущейся по спирали; причины этого в настоящее время не известны. Можно утверждать лишь, что эти причины являются внутренними, зависящими от своеобразного распределения давления и движения газа, а не от взаимодействия со стенкой, которое было решающим в случае ВМ и ТМ в шероховатых трубах. В этом убеждают также результаты расчета Дицента и Ратнера,\*\* показавших, что скорость распространения детонации в смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2$  при наличии резко выраженного спина не отличается от вычисленной теоретически в элементарных предположениях, без учета потерь.

Мы заканчиваем изложение результатов работы в области теории распространения и возникновения детонации. Сформулированные кратко результаты сводятся к завершению классической теории Чепмена и Жуге, выяснению условий протекания химической реакции в волне и связи механизма реакции с теорией скорости детонации; выяснены роль потерь и условия, определяющие возможность детонационного горения той или иной смеси; дана теория возникновения детонации; теория детонации приложена к ряду вопросов химии высоких температур. Такое развитие теории произошло в период, когда особенно интенсивно появлялись новые экспериментальные факты, не укладывающиеся в рамки классических представлений, когда расширение узких рамок классической теории, игнорирующей все вопросы химической кинетики, стало насущной необходимостью.

В свою очередь, развитые в настоящем труде представления связывают явление детонации с широкими областями газовой динамики и химической кинетики и выдвигают новые экспериментальные задачи, решение которых принадлежит будущему.

Основные идеи предлагаемой монографии зародились, были развиты теоретически и подверглись экспериментальной разработке в процессе творческой работы коллектива лаборатории горения Института химической физики, и я считаю своим приятным долгом особенно отме-

\* В 1903 г. Диксон отметил „периодическое распределение свечения, слишком правильное для того, чтобы быть случайным“. Рядом изящных опытов, например одновременным фотографированием в двух перпендикулярных плоскостях и фотографированием с торца трубки, Кемпбелл показал, что в действительности имеет место именно винтовое, спиральное движение, которое только кажется периодическим в одной проекции.

\*\* Лаборатория горения ИХФ, 1940 г.; не опубликовано.

тить участие гг. Барского, Дроздова, Кокочашвили, Лейпунского, Садовникова, Франк-Каменецкого и Шелкина и поблагодарить их здесь за разрешение использовать полученные ими результаты.

Заканчивая этот труд, выражаю искреннюю признательность директору ИХФ академику Н. Н. Семенову за его живой интерес и ценные дискуссии, в значительной мере определившие направление работы в период обростания тепловых, диффузионных и гидродинамических принципиальных построений живой плотью исследования конкретных химических систем и академику А. Ф. Иоффе за его внимание к работе автора.

## ЛИТЕРАТУРА

### Теория горения газов

1. Беляев А. Ф. ЖФХ, **12**, 92, 1938; **14**, 1000, 1940.
2. Кокочашвили В. Э. Диссертация. ИХФ—Тбилис. унив., 1942.
3. Михельсон. Собр. соч., т. I, 1930.
4. Садовников П. Я. Научно-техн. бюлл. ИХФ, № 32, 1941.
5. Семенов Н. Н. Цепные реакции. ХТИ, 1934.
6. Clusius u. Cutschmid. Zs. Elektroch., **42**, 498, 1936.
7. Coward a. Brinsley. J. Ch. Soc., **105**, 1859, 1914.
8. Danielle. Proc. Roy. Soc., **126**, 393, 1930.
9. Goldmann. Zs. phys., Ch. (B) **5**, 307, 1929.
10. Haber. Thermodynamik technischer Gasreaktionen. 1905.
11. Holm. Phil. Mag., **14**, 18, 1932.
12. Jahn. Der Zündvorgang in Gasmischen. Berlin, 1934.
13. Lewis a. Eibe. J. Ch. Phys., **2**, 537, 1934.
14. Mallard et Le Chatelier. Ann. de Mines, **4**, 274, 1883.
15. Passauer. Gas. u. Wasserfach., **73**, 313, 1930.
16. Payman. Ind. Eng. Ch., **20**, 1026, 1928.
17. Stevens. Ind. Eng. Ch., **20**, 1028, 1928.
18. Taffanel. Com. Rend., **157**, 714, 1913; **158**, 42, 1913.
19. Taffanel et Le Floch. Comp. Rend., **156**, 1544, 1912.
20. Tamman u. Thiele. Zs. an. Ch., **192**, 68, 1930.
21. White. J. Ch. Soc., **121**, 1268, 1922.
22. Jouguet. Mécanique des Explosifs. Paris, 1917.

### Теория детонации газов

1. Апин и Харитон. Сб. рефератов работ хим. отд. АН СССР, 1940.
2. Гриб А. А. Диссертация. Ленингр. горный инст., 1940.
3. Михельсон. Собр. соч., т. 1, 1930.
4. Ривин и Соколик. ЖФХ, **7**, 571, 1936.
5. Соколик. Успехи химии, **7**, 976, 1938.
6. Соколик и Щелкин. ЖФХ, **5**, 1459, 1934.
7. Годес и Измайлов. Докл. НТС ИХФ, 1935.
8. Щелкин. ЖЭТФ, **10**, 823, 1940; ДАН СССР, **23**, 7, 636, 1939.
9. Berthelot et Vieille. Comp. Rend. (CR), **93**, 18, 1881.
10. Becker. Zs. f. Phys., **8**, 321, 1922.
11. Herzberg. Ch. Rev., **20**, 145, 1937; J. Ch. Phys., **10**, 306, 1942.
12. Campbell. J. Ch. Soc., **121**, 2483, 1922.
13. Charmann. Phil. Mag., **47**, 90, 1899.
14. Dixon. Phil. Trans. Roy. Soc. A, **184**, 27, 1893; **200**, 315, 1903.
15. Jost. Zs. phys. Ch. (B), **42**, 136, 1939.
16. Jouguet. Mécanique des Explosifs. Paris, 1917.
17. Lewis. J. Am. Ch. Soc., **52**, 3120, 1930.
18. Kinch a. Penney. Proc. Roy. Soc., **179**, 214, 1941.
19. Kohn. Zs. f. Ph., **3**, 145, 1920.

20. Mallard et Le Chatelier. CR, 93, 145, 1881.  
 21. Schmid. Proc. Ph. Soc., 50, 283, 1938.  
 22. Wendt and Zs. ph. Ch., 110, 637, 1924, 116, 227, 1925.

## ЦИТИРОВАННЫЕ РАБОТЫ АВТОРА

### Теория горения газов

1. Зельдович Я. Б. и Франк-Каменецкий Д. А. Теория равномерного распространения пламени. ЖФХ, 12, 100, 1938.
2. Зельдович Я. Б. и Семенов Н. Н. Кинетика химических реакций в пламенах. ЖЭТФ, 10, 1116, 1940.
3. Зельдович Я. Б. Теория пределов распространения нормального пламени. ЖЭТФ, 11, 159, 1941.
4. Дроздов Н. П. и Зельдович Я. Б. Исследование диффузионных явлений на пределах распространения. ЖФХ (в печати).
5. Барский Г. А. и Зельдович Я. Б. Теплонапряженность химической реакции в пламени. Научно-техн. бюлл. ИХФ, 1941.
6. Барский Г. А., Зельдович Я. Б., Орлова Л. и Юдин Ф. Е. Теплота активации горения окиси углерода. Научно-техн. бюлл. ИХФ, 1941.

### Теория детонации газов

7. Зельдович Я. Б. К теории распространения детонации. ЖЭТФ, 10, 542, 1940.
8. Зельдович Я. Б. Об энергетическом использовании детонационного горения. ЖТФ, 10, 1454, 1940.
9. Зельдович Я. Б. и Ратнер С. Б. Расчет скорости детонации в газах. ЖЭТФ, 11, 170, 1941.
10. Зельдович Я. Б. О распределении давления и скорости в продуктах детонационного взрыва. ЖЭТФ, 12, 389, 1942.
11. Зельдович Я. Б. и Лейпунский О. И. Об изучении химических реакций в ударных волнах. ЖФХ (в печати).
12. Зельдович Я. Б. Теория ударных волн и введение в газодинамику. Изд. Акад. Наук СССР (в печати).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<i>Часть I. Теория горения газов</i>	
§ 1. Введение и обзор результатов . . . . .	3
§ 2. Условия протекания химической реакции в пламени . . . . .	5
§ 3. Теория скорости пламени . . . . .	10
§ 4. Пределы распространения; критический диаметр; история современной теории горения . . . . .	18
§ 5. Концентрационные пределы . . . . .	23
§ 6. Диффузионные явления на пределах распространения . . . . .	27
<i>Часть II. Теория детонации газов</i>	
§ 1. Введение . . . . .	35
§ 2. Классическая теория детонации . . . . .	36
§ 3. Движение продуктов реакции . . . . .	38
§ 4. Механизм химической реакции и отбор скорости детонации . . . . .	40
§ 5. Условия протекания химической реакции . . . . .	45
§ 6. Приложение к химии высоких температур . . . . .	47
§ 7. Потери и предел распространения . . . . .	53
§ 8. Распространение детонации в шероховатых трубах . . . . .	57
§ 9. Теория возникновения детонации . . . . .	59