

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ В ГОРЮЧИХ СМЕСЯХ, СОДЕРЖАЩИХ 0,03% СЕРОУГЛЕРОДА

В. Г. Воронков и Н. Н. Семенов

Цепная теория в ее обычном виде, где скорость реакции разветвления пропорциональна первой степени концентрации активных центров, приводит к следствию, что область самовоспламенения не должна перемещаться при изменении числа начальных центров.

Но еще в 1934 г. в монографии по цепной теории химических реакций¹ было указано, что в случае, когда скорость реакции разветвления связана с квадратом концентрации активных центров, т. е. когда имеет место положительное взаимодействие цепей, увеличение числа начальных активных центров (под действием освещения, разряда и т. п.) должно приводить к понижению температуры самовоспламенения и сдвигать в сторону более низких температур область самовоспламенения.

Однако в 1934 г. еще совершенно отсутствовал экспериментальный материал, подтверждающий факт существования взаимодействия цепей, и эта гипотеза долгое время была только «квадратичным» членом в обычном выражении для скорости цепной реакции:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - gn + f_0 n^2.$$

Непрекращающиеся с 1933 г. попытки экспериментально установить существование взаимодействия цепей² до последнего времени не приводили к цели. Хотя увеличение числа начальных активных центров под действием освещения, разряда и т. п. приводило к понижению температуры воспламенения, но, к сожалению, опытный материал не только не позволял произвести количественное сравнение выводов гипотезы взаимодействия цепей с экспериментальными данными, но даже качественное подтверждение гипотезы оставалось под сомнением вследствие неопределенности опыта (трудность учета разогрева газа в результате реакции, возможное изменение характера стенки под действием света и т. п.).

В 1934 г. Н. Н. Семеновым был предложен новый путь для экспериментального подтверждения существования эффекта взаимодействия цепей.

Основной предпосылкой при этом является предположение, что в зоне холодного пламени имеется большая концентрация активных продуктов, которые, диффундируя в несгоревшие слои газа, граничащие с фронтом пламени, должны, при наличии взаимодействия цепей, понижать температуру самовоспламенения их. При этом должно иметь место распространение холодного пламени, имеющего температуру более низкую, чем температура самовоспламенения. Это происходит потому, что концентрация спонтанно генерирующихся активных продуктов (количество которых определяет тем-

¹ Журнал физ. химии, т. XIII, вып. 12

пературу самовоспламенения) значительно ниже концентрации активных продуктов, диффундирующих из зоны пламени. Чтобы свести к минимуму возможный разогрев смеси, при ее сгорании, надлежит брать очень бедные горючие смеси, где даже адиабатический разогрев не может превышать нескольких градусов¹⁾.

В литературе были указания, что подобного рода явление имеет место при распространении пламени водорода, при комнатной температуре вверх по трубке, вблизи нижнего концентрационного предела.

Как известно, Хабер и Гольдман²⁾, выполнившие эту работу, дали другое объяснение существованию низкого концентрационного предела (около 4% водорода) распространения пламени в водородо-воздушных смесях вверх по трубке при комнатной температуре. Сущность их объяснения сводится к тому, что благодаря большому коэффициенту диффузии водород быстро диффундирует (по сравнению с кислородом, азотом и водой) в зону пламени, и фактическое выделение тепла в зоне пламени превосходит рассчитанное исходя из равномерного сгорания всей смеси.

В связи с работой Гольдмана в 1935 г. в лаборатории Н. Н. Семенова была поставлена специальная работа (выполнявшаяся Скаловым) для экспериментального подтверждения эффекта взаимодействия цепей на смесях водорода. Эта работа, давшая важный материал для теории распространения пламени²⁾, все же не решила основного вопроса, поставленного перед ней, хотя косвенно подтверждала правильность исходных положений.

Обширная литература была посвящена вопросу холодных пламен эфира и углеводородов. В частности, в Институте химической физики такого рода пламена исследовались Нейманом и сотрудниками.

Однако все эти холодные пламена получались лишь в смесях с большим избытком горючего. При этом адиабатическое повышение температуры, рассчитанное даже в предположении неполного сгорания, дает разогрев порядка нескольких сотен градусов. Поэтому как объект для нашего исследования эти пламена не удовлетворяют необходимым условиям³⁾. Необходимо было найти другой объект исследования.

По литературным данным, сероуглерод имеет низкую температуру и низкий концентрационный предел самовоспламенения, причем пламена сероуглерода высокоактивны и температура самовоспламенения снижается по мере обеднения смеси горючим⁴⁾.

В 1937 г. под руководством Н. Н. Семенова в ЛИХФ была поставлена дипломная работа студента ЛИИ Попильского, в которой в качестве объекта исследования был взят сероуглерод.

В этой работе⁵⁾ были ориентировочно обследованы скорости и пределы воспламенения и распространения пламени в воздушной смеси, содержащей 0,3% сероуглерода. Как оказалось, пламя могло

¹⁾ Это последнее обстоятельство крайне существенно для того, чтобы можно было сделать из эксперимента однозначные выводы, поскольку разогрев смеси формально приводит к тем же результатам, что и взаимодействие цепей, вследствие невозможности вычислить температуру пламени и трудностей ее измерения. В случае же очень бедных смесей мы с полным правом можем принимать температуру пламени и температуру трубки одинаковыми.

²⁾ Работа премирована на Всесоюзном конкурсе молодых ученых, посвященном 20-летию Октября.

³⁾ Правда, непосредственные измерения температуры холодного пламени эфира специальной термопарой, сделанные Скаловым, показали, что фактическая температура пламени при распространении по трубке, стенки которой находятся при комнатной температуре, лежит во всяком случае не выше, а может быть даже немного ниже температуры самовоспламенения той же смеси в той же трубке (работа будет вскоре опубликована).

распространяться при температуре трубки более низкой, чем температура самовоспламенения.

Однако разрыв между областями самовоспламенения и распространения пламени составлял около 20° , т. е. был меньше, чем возможный адиабатический разогрев смеси при ее сгорании ($\sim 150^\circ$).

Это обстоятельство делало недостаточно очевидным заключение авторов о том, что холодное пламя сероуглерода имело температуру более низкую, чем температура самовоспламенения. Правда, из самого факта крайне низких скоростей распространения (1 см/сек и ниже), а также из вида пламени (широкая бледно светящаяся зона) можно было предполагать, что процесс распространения идет скорее изотермически, чем адиабатически, и что температура пламени немногим отличается от температуры стенок трубки.

Несколько опытов, проведенных в этой работе с более бедными, чем 0,3% сероуглерода, смесями, указывали, что разрыв между областью самовоспламенения и распространения будет больше у более бедных смесей. Попытки Семенова, Попильского и Воронкова обследовать распространение пламени в воздушной смеси с 0,03% сероуглерода в сферических сосудах с поджиганием в центре хотя и обнаружили довольно значительный разрыв между двумя областями (около 80°), но результаты были недостаточно определены из-за экспериментальных трудностей (связанных с поджиганием в центре и использованием специальной глицериновой баней), благодаря чему в этой работе оставался не вполне точно фиксированным процент сероуглерода, и область самовоспламенения была обследована лишь для низких давлений. Для распространения же пламени получено только несколько точек в малом диапазоне давлений.

Задача, поставленная в настоящей работе, осталась прежней — дать непосредственное экспериментальное подтверждение существованию эффекта взаимодействия цепей.

В качестве рабочей смеси была принята смесь, содержащая 0,03% сероуглерода, в которой адиабатический разогрев в результате полного сгорания сероуглерода составляет не более 15° , а интенсивность свечения пламени еще вполне достаточна для визуального наблюдения. При скоростях распространения пламени порядка нескольких сантиметров (имевших место в этих смесях) теплоотдача из зоны пламени значительна, а следовательно, действительный разогрев смеси должен быть еще значительно меньше.

Применяя методику Малляра и Ле-Шателье, мы обследовали для этой смеси области самовоспламенения и распространения пламени и во всех случаях наблюдали существование разрыва в $50-100^\circ$ между областями самовоспламенения и распространения пламени (рис. 2), т. е. холодное пламя в смесях 0,03% сероуглерода может распространяться в трубке, когда температура зоны пламени и температура поверхности трубки по крайней мере на $50-85^\circ$ ниже, чем температура спонтанного воспламенения в этой трубке той же самой смеси.

Для объяснения этого факта нельзя пойти по пути Хабера и Гартека, так как их точка зрения применима только в том случае, если горючий компонент имеет молекулярный вес значительно более низкий, чем кислород, азот и продукты реакции. Сероуглерод имеет большой молекулярный вес и кроме того опыты, произведенные нами специально для выяснения роли направления в распространении пламени, показали, что в вертикальных трубках скорость распространения пламени остается одинаковой независимо от того, происходит ли распространение вертикально вверх или вертикально вниз.

Единственное объяснение наблюдаемому нами факту можно найти только в гипотезе взаимодействия цепей.

После того как экспериментально было доказано существование эффекта взаимодействия цепей, естественно должна была возникнуть задача более подробного изучения явления с целью выяснения вопроса о количественном соответствии опытных закономерностей с выводами цепной теории, учитывающей взаимодействие цепей.

Равенство температур зоны пламени и окружающей среды является основным признаком холодного пламени и первым существенным отличием «холодного» пламени от «горячего», где температура в зоне пламени на $1000-1500^{\circ}$ превышает температуру стенок трубки, по которой оно распространяется.

Отсутствие сколь-либо заметного градиента температуры при распространении холодных пламен обуславливает:

- 1) допущение единственного механизма распространения—диффузии активных центров из зоны пламени в свежую смесь,
- 2) возможность теоретического анализа диффузионного распространения пламени и, как следствие этого,
- 3) при наличии достаточного фактического материала, возможность количественной проверки выводов теории.

С этой целью нами было поставлено подробное изучение явления распространения пламени в смесях $0,03\%$ сероуглерода, при различных соотношениях между кислородом и азотом в смеси. Изложением результатов этой работы является настоящая публикация.

Ниже (см. § 5, 6, 7) также будет показано, как, исходя из общих положений цепной теории, выводятся приближенные теоретические формулы, удовлетворяющие экспериментальным данным не только качественно, но и количественно (точных теоретических формул нам, к сожалению, получить не удалось из-за математических трудностей).

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Упрощенная схема установки изображена на рис. 1, где цифрами отмечены детали, упоминаемые в тексте.

1. Приготовление смеси

Смесь $0,3\%$ сероуглерода составлялась так. В откачанную до $10^{-4}-10^{-5}$ мм Hg колбу 1 напускались пары сероуглерода до желаемого давления, измеряемого манометром Мак-Леода (употребление которого возможно, поскольку упругость пара сероуглерода при комнатной температуре достаточно высока). Затем добавлялся воздух или азот и кислород до такого давления, чтобы смесь содержала $0,3\%$ CS_2 .

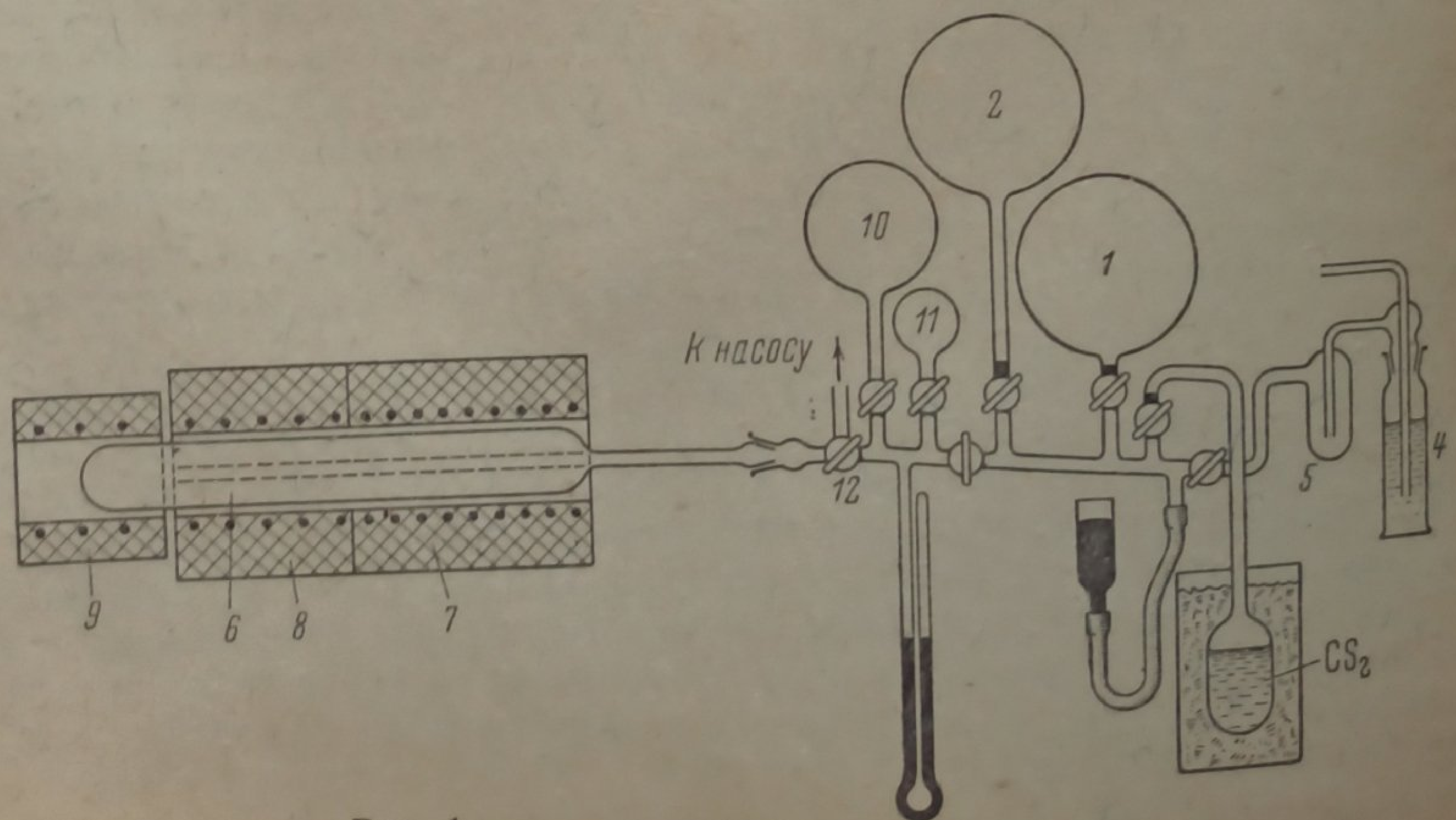


Рис. 1

Эта исходная смесь сохранялась в затемненной колбе, закрытой краном. Трубка, ведущая от крана к смеси, была залита ртутью.

Рабочая смесь 0,03% сероуглерода получалась из порции исходной смеси 0,3% сероуглерода. В откачанную колбу 2 набиралась порция исходной смеси и разбавлялась в 10 раз азотно-кислородной смесью нужного соотношения между азотом и кислородом.

Запас CS_2 (продажный х. ч.) хранился в защищенном от света сосуде, отключенном от остальной системы столбиком ртути и краном.

При приготовлении смеси сероуглерод испарялся из сосуда, причем при каждом составлении смеси первые порции паров сероуглерода выбрасывались.

Сероуглерод не подвергался дополнительной очистке, а потому, хотя упругость его пара и соответствовала табличным данным, в нем все же могли быть небольшие примеси посторонних веществ. Азот и кислород перед употреблением пропускались через дрексель с H_2SO_4 4 и ловушку 5, погруженную в дьюаровский сосуд с жидким кислородом.

Специальными опытами было установлено, что хранение смесей в течение нескольких месяцев не вызывает заметных изменений в явлениях, нами исследуемых, даже в том случае, если краны не защищаются ртутным затвором.

2. Устройство реакционного сосуда и печей

Реакционным сосудом являлась трубка 6 из молибденового или пайрексового стекла длиной около 120 см. Трубка помещалась в трех рядом стоящих электрических печах, отделенных друг от друга асбестовыми перегородками. Две печи 7 и 8 (с продольной обмоткой) имели вдоль своей оси щели шириной 10 мм (закрытые стеклянными пластинками), служившие для наблюдения за распространением пламени. Длина печи 7 составляла 60 см, печи 8 — 40 см. Большая тепловая инерция этих печей позволила отказаться от применения терморегулятора, так как случайные колебания напряжения в электросети не вызывали заметных колебаний температуры, и мы имели возможность в течение нескольких часов подряд поддерживать постоянную температуру с точностью до 2—3°.

Измерение распределения температуры по длине печей, произведенное подвижной термопарой, показало хорошее постоянство, а начало медленного спада температуры отмечено только на расстоянии нескольких сантиметров от конца.

Третья значительно более короткая печь 9 была без щели, с обычной намоткой сопротивления и малой тепловой инерцией. Назначение этой печи — воспламенить смесь. Для получения воспламенения и распространения пламени в сферических сосудах с $d=200$ мм и в цилиндрических с d до 120 мм были построены две печи — глицериновая ванна и электропечь сопротивления с продольной щелью, внутренним диаметром равным 400 мм.

3. Порядок опыта

В каждой из трех печей 7, 8 и 9 устанавливается нужная для опыта температура, замеряемая термопарами, а именно: в печи 7 температура, при которой нужно обследовать скорость или предел распространения пламени; в печи 8 поддерживается температура на 20—30° выше, чем в печи 7, и в печи 9 — температура, достаточная для воспламенения смеси при всех обследуемых давлениях. Таким образом печь 8 в данном случае выполняла функции «буфера» между печами 7 и 9 с целью уменьшения градиента температуры в начале печи 7, где производились измерения скоростей и пределов распространения.

После того как температуры установятся, диффузионными насосами откачиваются перепускные сосуды 10 и 11, промываются небольшой порцией рабочей смеси и после этого наполняются из колбы 2 рабочей смесью до давления, определяемого умножением давления, которое мы хотим иметь в трубке, на перепускной коэффициент.

В течение 5 мин. откачивается реакционная трубка, затемняется комната и поворотом трехходового крана 12 трубка отключается от лангмюровского насоса и соединяется с перепускным объемом. Всплеснутая в трубку смесь воспламеняется в печи 9¹⁾ и пламя распространяется к другому концу трубки, проходя последовательно печь 8, где не производится измерений, и печь 7, в средней части которой производится измерение скорости распространения пламени. Так как скорость распространения обычно не превышала нескольких сантиметров в 1 сек., то измерение ее производилось с помощью засекания на секундомере времени прохождения передним краем зоны пламени двух светящихся отметок, отстоящих друг от друга на расстоянии 20 см.

¹⁾ Воспламенение происходит после некоторого периода индукции обычно порядка нескольких секунд, но при низких температурах периоды индукции достигают минут.

Пламя бледное, особенно при низких давлениях и вблизи границ распространения. В последних случаях для точного определения границы наблюдатель должен перед измерением в течение некоторого времени находиться в темноте. Длина зоны пламени составляет около 10 см и более при низких давлениях и уменьшается до 1 см — при высоких.

При скоростях пламени, превышающих 15—20 см/сек, расстояние между отметками увеличивалось до 50 см, а иногда и до 90 см путем выравнивания температур в обеих печах 7 и 8.

Точность измерения времени прохождения пламени между отметками падает при увеличении скорости распространения; измерения делаются практически совершенно невозможными при скоростях, превышающих 80 см/сек.

При давлениях ниже некоторого p_1 или выше некоторого p_2 при некоторой постоянной температуре пламя перестает распространяться в печи 7 (нижний и верхний пределы распространения). Точно так же пламя перестает распространяться, если при постоянном давлении снизить температуру печи 7 ниже некоторой критической температуры, различной для различных давлений. Пределы распространения измерялись либо путем постановки ряда опытов с последовательным изменением давления при постоянной температуре, либо последовательным изменением температуры печи 7 при постоянном давлении смеси. В каждом опыте отмечалось, имеет ли место распространение пламени или нет. За границу области распространения пламени (в координатах температура — давление) принималась усредненная кривая, проходящая между точками, изображающими опыты, в которых наблюдалось распространение пламени, и крестиками, изображающими опыты, в которых распространение пламени отсутствовало.

При определении пределов самовоспламенения печь 9 снималась, и стеклянная трубка была целиком заключена в печи 7 и 8. Самовоспламенение наблюдалось при этом в печи 8, поскольку печь 7 обычно поддерживалась при более низкой температуре. Меняя давление при постоянной температуре печи 8, делали определения нижнего и верхнего пределов самовоспламенения. Понижая температуру печи 8 при заданном давлении, определяли температуру самовоспламенения при данном давлении.

После того как было установлено, что пределы воспламенения не зависят от длины реакционного сосуда, была построена другая установка для определения пределов воспламенения с реакционной трубкой длиной 18—20 см и тем же диаметром, что и трубка, в которой измерялось распространение пламени.

4. Оценка методики и характер полученных результатов

Принятая нами методика обеспечила измерение скорости распространения пламени с точностью 5—10% при скоростях, не превышающих 10 см/сек, и с точностью 10—20% при скоростях 30—40 см/сек. Существенным преимуществом принятого метода измерения скорости являлась его простота в сравнении с той сложной и капризной аппаратурой, которую пришлось бы применять для реализации объективного метода измерения столь мало интенсивных пламен.

Кроме того, наши измерения скорости не носят в себе систематической ошибки, а следовательно, при достаточном числе опытов они дают действительные значения линейной скорости распространения пламени. Приводимые ниже кривые зависимости скорости от начального давления, температуры и содержания кислорода в смеси дают представление о величине и характере разброса экспериментальных данных.

Колебания в определении пределов распространения пламени в наших измерениях лежали в интервале от 5 до 10% от измеряемого давления или в пределах 2—6° при определении температуры прекращения распространения.

Область распространения пламени в координатах p и T , как оказалось, имеет форму полуострова, аналогичную ранее известной области самовоспламенения.

На рис. 2 изображены по усредненным экспериментальным данным область самовоспламенения (кривая 1) и область распространения пламени (кривая 2) в трубке из молибденового стекла диаметром 20 мм, для воздушной смеси 0,03% сероуглерода. Как видим, область

распространения пламени по отношению к области самовоспламенения сдвинута в среднем на 100° в сторону более низких температур, что более чем в 5 раз превосходит возможный адиабатический разогрев смеси в результате реакции; этот факт вряд ли может быть объяснен иначе, как с помощью предположения о взаимодействии цепей. Точность определения пределов воспламенения того же порядка, как и при определении пределов распространения.

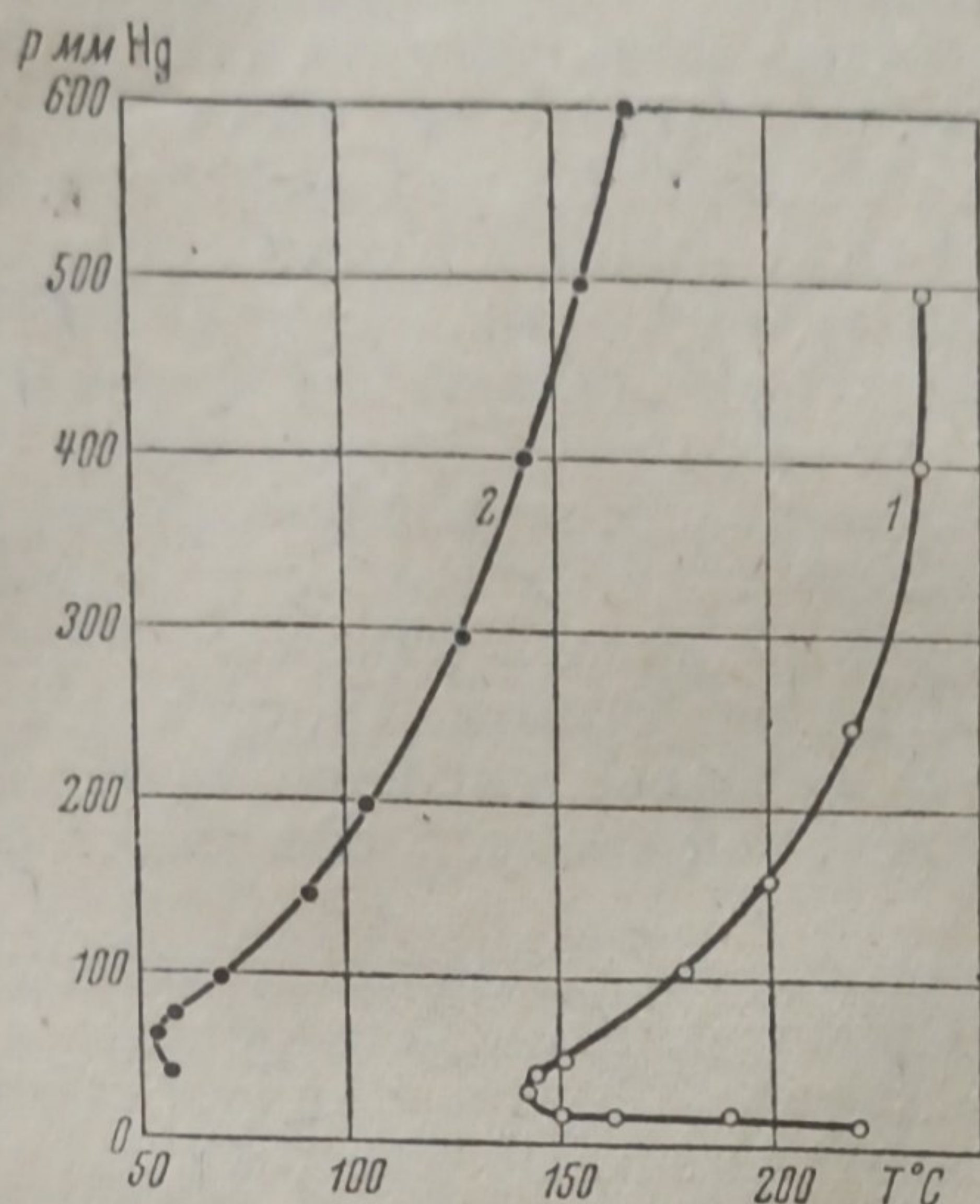


Рис. 2

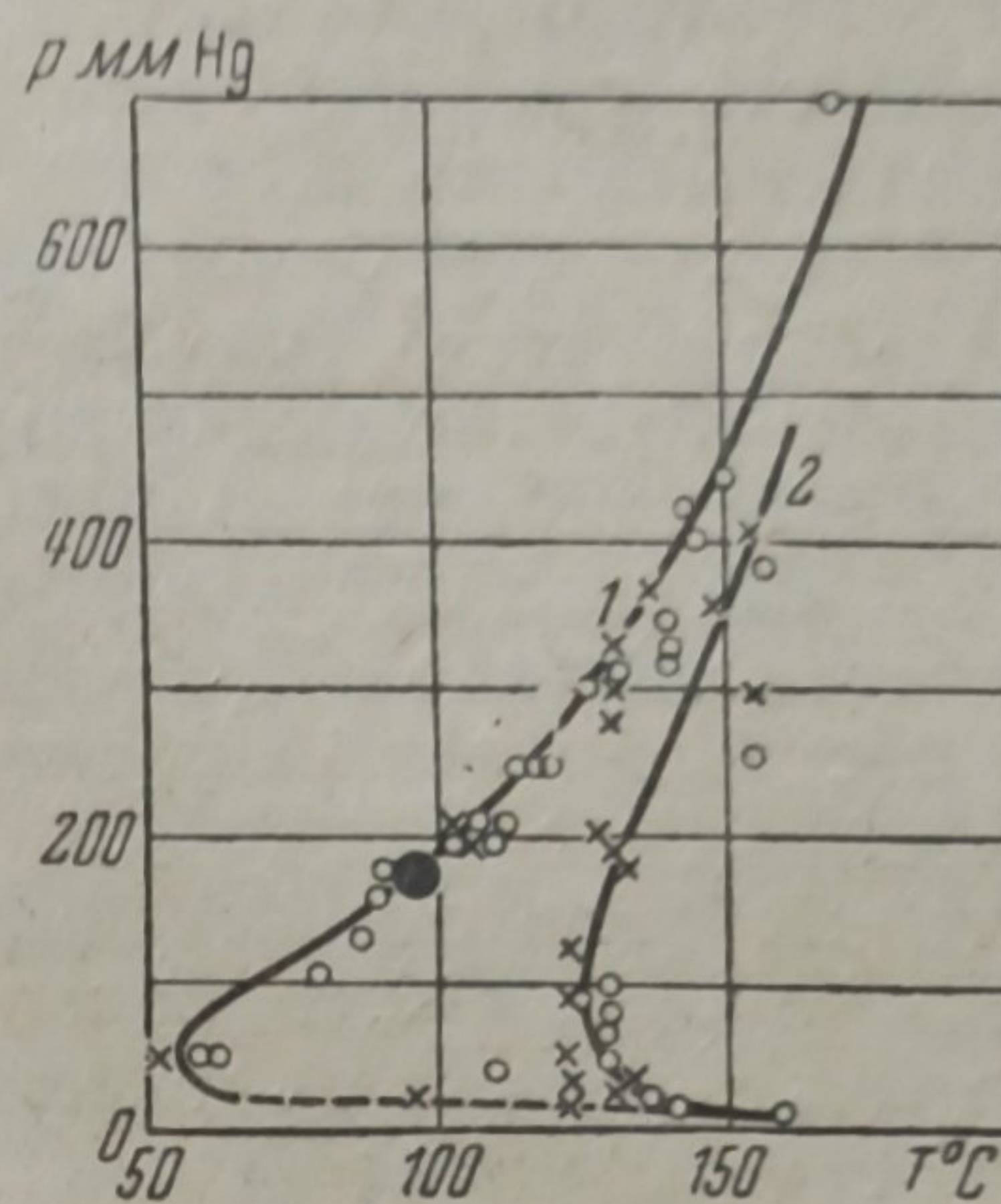


Рис. 3

На рис. 3 сплошной линией 1 ограничена область распространения пламени (та же, что и на рис. 2), кружочками же изображены отдельные опыты, где имело место распространение пламени, а крестиками — те опыты, где распространение пламени отсутствовало¹⁾.

Эти опыты проведены с воздушными смесями 0,03% сероуглерода, приготовленными в различное время в различных трубках из молибденового стекла диаметром 20 мм. Разброс данных, полученных из разных серий опытов, гораздо больше, чем в опытах одной серии (см. рис. 6), но и он, как мы видим, не превышает 20%.

Следует особо отметить весьма неприятное и далеко еще не выясненное нами явление «порчи» трубки. Оно заключается в том, что трубка, в которой перед этим было произведено нередко много сотен наблюдений с воспроизводимыми нормальными результатами, вдруг начинает давать меняющиеся от опыта к опыту (обычно уменьшающиеся) значения скорости, и в большинстве случаев после нескольких таких опытов распространение пламени вообще прекращается. В некоторых случаях такая «порча» происходит с самого начала работы данной трубки. Раз «испортившуюся» трубку нам не удавалось «исправить» никакими методами обработки поверхности.

Качественные опыты с несколькими «порченными» трубками показали, что это явление связано со смещением мыса полуострова

¹⁾ Температура 97° была принята за базисную точку, по которой проверялась воспроизводимость результатов в работающей трубке и устанавливалось качество каждой вновь принимаемой трубки. Поэтому при температуре 97° сделано большое число опытов, но все их невозможно изобразить на рисунке. На рис. 3 для температуры 97° поставлен кружок, внутри которого заключено большинство экспериментально наблюдаемых значений.

распространения в сторону более высоких температур, причем иногда при этом смещении деформируется форма мыса (он делается более тупым). В качестве примера приведена кривая 2 на рис. 3, где крестиками и кружочками изображены опыты в одной из испорченных трубок (кружочки отвечают распространению пламени, крестики — отсутствию такового). Мы видим, что порча трубки вызывает существенные изменения в области распространения пламени.

Мы сделали предположение, что явление «порчи» связано с таким изменением поверхности, которое резко повышает нижний предел распространения и тем самым (см. теоретическую часть работы) вызывает смещение мыса в сторону более высоких температур. Для проверки этого мы искусственно «испортили» трубку, покрыв ее поверхность серебром. Действительно, в этой трубке мы получили сильно повышенный нижний предел и обнаружили перемещения мыса на 50° в сторону более высоких температур. Однако такой вид «порчи» трубки, во всяком случае, не является единственным, поскольку в естественно «испортившихся» трубках во многих случаях был зарегистрирован нормальный нижний предел (при тех температурах, когда в испортившейся трубке пламя могло распространяться), между тем значительный сдвиг мыса в сторону высоких температур имел место. До сих пор мы не знаем, как следует объяснить это явление.

Что касается скоростей распространения пламени в «испортившихся» трубках в той области температур, где они способны распространить пламя, то опытный материал по этому вопросу у нас слишком мал, чтобы делать определенное заключение (обычно, как только трубка переставала распространять пламя при низких температурах, мы ее заменяли новой). Однако те немногие опыты, которые были проделаны, как будто дают основание предполагать, что там, где в испорченных трубках пламя может распространяться, оно распространяется с нормальной скоростью, т. е. с той же, что и в нормальных трубках при тех же температурах.

Явление «порчи» трубки хотя и является теоретически неясным, не может поставить под сомнение полученный нами материал, поскольку «порча» проявляется совершенно резко или отсутствует вообще. Отсутствие промежуточных случаев, медленной, систематической порчи трубок и однозначность и полная воспроизводимость результатов, при нормальной работе различных трубок, дает нам основание считать полученный нами экспериментальный материал достаточно определенным, чтобы делать из него теоретические выводы.

II. ТЕОРИЯ ВОПРОСА

Для того чтобы облегчить восприятие излагаемого ниже экспериментального материала, мы коротко остановимся на теоретических предпосылках, которые сделаны, исходя из общих положений теории взаимодействия цепей и анализа полученного экспериментального материала.

5. Общие теоретические предпосылки

Пусть цепная реакция развивается с помощью двух чередующихся активных центров N_1 и N_2 (например радикалов), причем скорости реакции продолжения цепи равны $k_1 n_1$ и $k_2 n_2$, где n_1 — концентрация N_1 , а n_2 — концентрация N_2 (концентрации мы выражаем здесь в числе молекул в единице объема). Если $k_1 \ll k_2$ (а значит, $n_1 \gg n_2$), то реакция обрыва цепи практически определяется уничтожением центров N_1 .

Мы полагаем скорость реакций обрыва равной $(k_5 + k_6)n_1$, где k_5 отвечает обрыву в объёме, а k_6 — на поверхности сосуда.

Пусть при одной из реакций основной цепи, например при реакции центра N_1 с исходным веществом, получается наряду с N_2 некий промежуточный продукт π , который исчезает двумя путями: 1) путем реакции с исходным веществом, идущей со скоростью b (π) и приводящей к образованию конечного продукта; 2) путем реакции между двумя молекулами π со скоростью $k_3(\pi)^2$, причем наряду с конечным продуктом при этой реакции взаимодействия воссоздается один из активных центров основной цепи, т. е. возникает разветвление (квадратичное разветвление или взаимопомощь цепей).

Если продолжительность жизни промежуточного продукта относительно велика, а скорость реакции взаимодействия его молекул между собой мала, то мы будем иметь крайний случай цепной реакции, когда в первой стадии значительное количество горючего переходит в промежуточный продукт, а затем, во второй стадии, идут реакции превращения промежуточного вещества в конечные продукты.

В этом случае, как показано в другом месте¹⁾, концентрация (π) промежуточного вещества растет со временем согласно уравнению:

$$\frac{d(\pi)}{dt} = n_0 - b(\pi) + \frac{k_1 k_3}{k_5 + k_6} (\pi)^2. \quad (1)$$

Здесь n_0 — число спонтанно зарождающихся каждую секунду молекул промежуточного продукта в единице объема (в результате первоначальной реакции между молекулами исходного вещества; n_0 обычно очень мало).

В уравнении (1) переменную (π) можно заменить безразмерной величиной $\xi = \frac{(\pi)}{[CS_2]_0}$, где $[CS_2]_0$ есть число молекул горючего в исходной смеси.

Вводя переменную $\eta = \frac{\Delta[CS_2]}{[CS_2]_0}$, где $\Delta[CS_2]$ есть количество исчезнувшего к данному моменту времени горючего (η меняется от 0 до 1), мы получим следующие уравнения для определения ξ и η :

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= a - b\xi + f\xi^2; \\ \frac{d\eta}{dt} &= a + f\xi^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где $a = \frac{n_0}{[CS_2]_0}$ и $f = \frac{[CS_2]_0 k_1 k_3}{k_5 + k_6}$.

Константы a , b и f зависят от концентрации исходных веществ, и вид этой зависимости определяется детальным механизмом цепной реакции. Однако мы все же можем, не входя в разбор детального механизма, сделать некоторые заключения о зависимости этих констант от давления исходной смеси данного состава.

Полагая реакцию зарождения центров бимолекулярной реакцией, продолжения цепи и исчезновения промежуточного продукта и обрыва в объеме би- или тримолекулярными, мы получаем следующие зависимости величин n_0 , k и b от давления:

n_0	пропорционально	p^2
k_1	»	p^1 или p^2
k_3	»	p^0 » p^1
k_5	»	p^1 » p^2
b	»	p^1 » p^2

¹⁾ Соответствующая статья одновременно публикуется в Докладах Академии Наук.

Что касается константы k_6 , то она будет обратно пропорциональна p , если каждое соударение активного центра со стенкой ведет к его уничтожению, и не будет зависеть от p в другом крайнем случае, когда вероятность ϵ уничтожения центра при встрече со стенкой очень мала. Действительно, в первом случае скорость $k_6 n_1$ определяет собой число центров, диффундирующих из единицы объема за единицу времени к стенке. Отсюда $\frac{1}{k_6}$ есть среднее время τ диффузии активного центра до стенки. Согласно соотношению $D\tau \approx d^2$ (где D — коэффициент диффузии, а d — диаметр сосуда), получаем:

$$k_6 = \frac{1}{\tau} \approx \frac{D}{d^2} = \frac{D_0}{pd^2} = \frac{B}{p}, \quad (3)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при давлении $p=1$. Константа B обратно пропорциональна квадрату диаметра сосуда и увеличивается при уменьшении молекулярного веса инертного газа, если он разбавляет смесь (например при замене азота в воздушной смеси гелием).

Во втором случае концентрацию N_1 активных центров можно считать одинаковой во всем объеме. Число погибающих на всей поверхности S активных центров будет $\frac{\epsilon u}{4} S n_1$, где u — скорость теплового движения. Количество погибающих на поверхности активных центров, отнесенных к единице объема, получится делением предыдущего выражения на объем сосуда v , откуда

$$n_1 k_6 \approx \frac{\epsilon u}{4} \frac{S}{v} n_1$$

или

$$k_6 \approx \frac{\epsilon u}{d} = B. \quad (4)$$

В этом случае k_6 не зависит от давления смеси, не зависит от молекулярного веса инертного газа, если он разбавляет смесь, и обратно пропорционально диаметру сосуда.

Итак, коэффициенты уравнения (2) будут:

$$a = a_0 p; \quad b = g p^q; \quad f = \frac{A p^s}{C p^n + \frac{B}{p^m}}, \quad (5)$$

где q может быть равно 1 или 2; s — 2, 3 или 4; n — 1 или 2; m — 0 или 1.

Величины g , A , C , B являются экспоненциальными функциями температуры, причем наиболее сильно зависит от температуры величина A .

Наконец, коэффициенты a_0 , b и f , конечно, меняются по мере выгорания, являясь функциями переменной η , и мы можем пренебрегать этой зависимостью и считать эти величины постоянными только для начальных стадий реакции.

В дальнейшем будем полагать, что f и b зависят от η простейшим образом, а именно: $f \approx f(1 - \eta)$, $b = b(1 - \eta)$.

В случае, когда $4af \geq b^2$, система уравнений (2) не дает стационарного решения. Как известно, при этом возникает целное самовоспламенение. Получающееся холодное пламя распространяется вдоль более холодной части трубы за счет диффузии промежуточного продукта.

Нетрудно составить уравнения, определяющие распространение холодного пламени в предположении, что существует некая скорость V его равномерного распространения.

Для этого возьмем систему координат, ось x которой направлена по оси трубки, а начало координат движется со скоростью V вместе с фронтом пламени. Обозначая через D коэффициент диффузии про-

межуточного и конечного продуктов и пренебрегая величиной a в уравнении (2), получаем два уравнения для определения η и ξ во фронте пламени, а также и для определения неизвестного параметра V .

$$\begin{aligned} D \frac{d^2 \xi}{dx^2} - V \frac{d\xi}{dx} - b(1 - \eta)\xi + f(1 - \eta)\xi^2 &= 0; \\ D \frac{d^2 \eta}{dx^2} - V \frac{d\eta}{dx} + f(1 - \eta)\xi^2 &= 0; \end{aligned} \quad (6)$$

при граничных условиях: $\xi = \eta = 0$ при $x = -\infty$; $\eta = 1$; $\xi = 0$ при $x = +\infty$, причем в середине интервала ξ имеет максимум.

Обозначая через $\zeta = \eta - \xi$, где ζ — относительная концентрация конечного продукта, мы можем переписать систему уравнения в более удобном виде. Качественно зависимость ζ и ξ от x может быть иллюстрирована кривыми 1 и 2 на рис. 4.

Нам не удалось решить систему уравнений (6) и пришлось сделать новое допущение, заключающееся в том, что скорость распространения фронта пламени определяется в основном первой стадией реакции (где главная масса горючего превращается в промежуточные продукты) и что мы можем получить приближенное решение, полагая $\xi = \eta$ в первом уравнении из системы уравнений (6) и интегрировать одно это уравнение в граничных условиях: $\xi = 0$ при $x = -\infty$, $\xi = 1$ при $x = +\infty$.

К сожалению, доказать математически, что получаемое при этом решение может рассматриваться как первое приближение для решения системы (6) мы не смогли. Однако физически принятая нами гипотеза представляется вероятной.

Уравнение

$$D \frac{d^2 \xi}{dx^2} - V \frac{d\xi}{dx} - b(1 - \xi)\xi + f(1 - \xi)\xi^2 = 0 \quad (7)$$

в указанных выше граничных условиях, как показал Франк-Каменецкий⁶, легко интегрируется, причем для параметра V получается выражение:

$$V = \sqrt{\frac{fD}{2}} \left(1 - 2 \frac{b}{f}\right). \quad (8)$$

Зависимость ξ от x , вытекающая из уравнения (7), графически изображена кривой 2—2' (рис. 4).

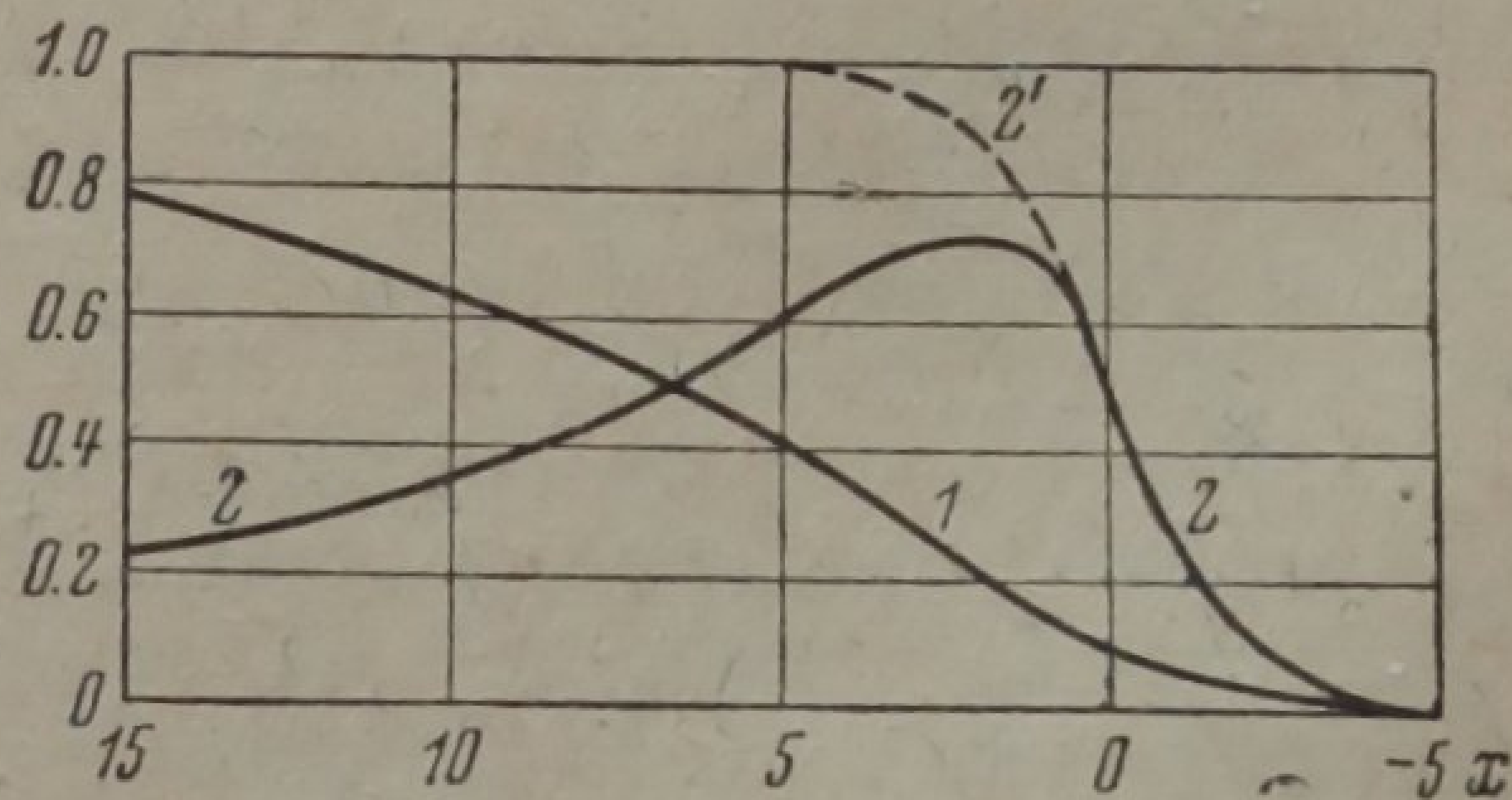


Рис. 4

6. Теория пределов самовоспламенения и распространения пламени

Область самовоспламенения определяется условием:

$$4af - b^2 \geq 0.$$

Граница области определяется уравнением:

$$4af = b^2$$

или, подставляя из формул (5) значения a , b и f :

$$\frac{4a_0 A p^{1+s}}{C p^n + \frac{B}{p^m}} = g^2 p^{2q}.$$

При малых давлениях, когда $C p^n \ll \frac{B}{p^m}$, мы имеем для предела воспламенения при заданной температуре:

$$p_1^{1+s+m-2q} = \frac{g^2 B}{4a_0 A}. \quad (9)$$

При больших p , когда $Cp^n \gg \frac{B}{p^m}$,

$$p_2^{2q+n-s-1} = \frac{4a_0A}{g^2C}. \quad (10)$$

В случае воспламенения сероуглерода имеет место нижний и верхний пределы. Поэтому целые числа q , n , m и s должны удовлетворять неравенствам:

$$\begin{aligned} 1+s+m-2q &> 0, \\ 2q+n-s-1 &> 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Экспериментальные данные показывают, что при окислении сероуглерода следует полагать $m=0$. В таком случае неравенства (11) переписутся так:

$$1+s-2q > 0; \quad 2q+n-s-1 > 0.$$

Учитывая эти соотношения, получаем: при $q=1$, $n=2$, $s=2$; при $q=2$, $n=2$, $s=4$. Однако значение $s=4$, $n=2$ и $q=2$ представляется крайне маловероятным, так как это означает, что все реакции цепи, а именно: реакции продолжения цепи, реакция разветвления, реакция гибели промежуточного продукта и реакция обрыва цепи в объеме, — все они должны быть тримолекулярными.

Поэтому из двух возможных значений величин q выберем первое, т. е. будем полагать:

$$m=0; \quad q=1; \quad s=2; \quad n=2, \quad (12)$$

а следовательно:

$$b=gp; \quad f = \frac{Ap^2}{Cp^2+B}. \quad (13)$$

Отсюда верхний и нижний пределы самовоспламенения, которые будем обозначать P_1 и P_2 , будут:

$$P_1 = \frac{Bg^2}{4a_0A}; \quad P_2 = \frac{4a_0A}{g^2C}. \quad (14)$$

В силу экспоненциальной зависимости A от температуры P_2 будет расти с температурой, а P_1 — падать. Полная область самовоспламенения будет представлять собой типичный полуостров самовоспламенения. Переходим к пределам распространения пламени.

Согласно формуле (8) скорость распространения пламени делается равной нулю при $f=2b$.

Это означает, что при $f > 2b$ пламя распространяется, при $f < 2b$ — не распространяется. Следовательно, условие $f=2b$ определяет собой границы распространения пламени. Подставляя значения f и b из уравнения (13), получаем уравнение границы распространения пламени:

$$\frac{Ap^2}{Cp^2+B} = 2gp$$

или

$$2gCp^2 - Ap + 2gB = 0. \quad (15)$$

Решение этого уравнения дает два корня:

$$p_1 = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{16g^2BC}{A^2}}}{4 \frac{gC}{A}}; \quad (16)$$

$$p_2 = \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{16g^2BC}{A^2}}}{4 \frac{gC}{A}},$$

соответствующие верхнему и нижнему пределам распространения холодного пламени. Учитывая, что из всех коэффициентов A наиболее быстро растет с температурой, мы всегда можем при достаточно больших температурах считать $\frac{16g^2 BC}{A^2}$ малым. При этих температурах

$$p_1 = \frac{2gB}{A}; \quad p_2 = \frac{A}{2gC}. \quad (17)$$

Зависимость от температуры в этом случае может быть выражена следующим образом:

$$p_1 = \frac{2gB}{A} = K_1 e^{+\frac{E_1}{RT}} = K_1 \cdot 10^{\frac{\beta}{T}}.$$

$$p_2 = \frac{A}{2gC} = K_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} = K_2 \cdot 10^{-\frac{\alpha}{T}}. \quad (18)$$

При более низких температурах p_1 и p_2 начинают отступать от указанных законов, поскольку величиной $\frac{16g^2 BC}{A^2}$ нельзя пренебрегать, но равенства:

$$p_1 + p_2 = \frac{A}{2gC} = K_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad \text{и} \quad \frac{p_1 p_2}{p_1 + p_2} = \frac{2gB}{A} = K_1 e^{+\frac{E_1}{RT}} \quad (19)$$

будут соблюдаться при всех температурах. При некоторой температуре T_k величина $\frac{16g^2 BC}{A^2}$ делается равной единице, а значения p_1 и p_2 сравниваются.

Температура T_k является наинизшей температурой распространения пламени и определяет собой оконечность мыса полуострова распространения пламени. Согласно уравнению (18):

$$1 = \frac{16g^2 BC}{A^2} = \frac{4K_1}{K_2} e^{\frac{Q+E}{RT_k}} \quad \text{или} \quad \frac{Q+E}{RT_k} = \ln \frac{K_2}{4K_1},$$

откуда

$$T_k = \frac{Q+E}{R \ln \frac{K_2}{4K_1}} = \frac{\alpha + \beta}{\lg \frac{K_2}{4K_1}}. \quad (20)$$

При выводе уравнения распространения пламени мы полагали, что a весьма мало в сравнении с b и f ; иначе говоря, спонтанная генерация активных молекул промежуточного продукта значительно меньше количества диффундирующего из зоны пламени в свежую смесь. Отсюда $a_0 p \ll gp$, или $\frac{a_0}{g} \ll 1$.

Сравнивая пределы самовоспламенения P_1 и P_2 с пределами распространения p_1 и p_2 , получаем [см. формулы (14) и (17)]:

$$\frac{P_2}{p_2} = \frac{4a_0 A 2gC}{Ag^2 C} = \frac{8a_0}{g} \ll 1 \quad \text{или} \quad P_2 \ll p_2;$$

$$\frac{P_1}{p_1} = \frac{Bg^2 A}{4a_0 A 2gB} = \frac{g}{8a_0} \gg 1 \quad \text{или} \quad P_1 \gg p_1. \quad (21)$$

Это означает, что область распространения пламени значительно шире области самовоспламенения в соответствии с опытными данными для сероуглерода. Надо подчеркнуть, что такой результат является следствием предположения о взаимопомощи цепей, т. е. предположения о том, что разветвления появляются в результате реакции между двумя активными молекулами.

Если такая взаимопомощь отсутствует и разветвление происходит только линейно, т. е. только в результате реакции между активным

продуктом и исходным веществом, то области самовоспламенения и распространения пламени должны совпадать. Строго говоря, в этом случае распространение холодного пламени должно отсутствовать, поскольку в достаточно длинной трубке смесь будет самовоспламеняться в различных точках независимо от движения фронта пламени.

В промежуточных случаях, когда есть и линейное и квадратичное разветвление, разрыв между областью самовоспламенения и областью распространения сохраняется, и этот случай принципиально ничем не отличается от рассматриваемого нами.

7. Скорость распространения холодного пламени

Согласно нашей приближенной формуле скорость распространения пламени по уравнению (8), учитывая соотношения (13), выразится:

$$V = \sqrt{\frac{fD}{2}} \left(1 - 2\frac{b}{f}\right) = \sqrt{\frac{Ap^2}{2Cp^2 + 2B} \frac{D_0 T^{\frac{3}{2}}}{p T_0} \left[1 - \frac{2gp(Cp^2 + B)}{Ap^2}\right]} =$$

$$= \sqrt{\frac{D_0 g \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}}{\frac{2Cg}{A} p + \frac{2gB}{A} \cdot \frac{1}{p}} \left(1 - \frac{2gC}{A} p - \frac{2gB}{A} \frac{1}{p}\right)}. \quad (22)$$

Здесь D_0 — коэффициент диффузии при $p=1$ и $T=T_0$.

Поскольку величина g представляет собой константу скорости бимолекулярной реакции, то

$$g = g_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}} e^{-\frac{E}{RT}},$$

где g_0 есть константа скорости при $T=T_0$. Отсюда:

$$V = \frac{T}{T_0} \sqrt{D_0 g_0} e^{-\frac{E}{RT}} \frac{1 - \frac{2gC}{A} p - \frac{2gB}{A} \frac{1}{p}}{\sqrt{\frac{2gC}{A} p + \frac{2gB}{A} \frac{1}{p}}} = K_0 \frac{T}{T_0} e^{-\frac{E}{RT}} \frac{1 - \alpha}{\sqrt{\alpha}}. \quad (23)$$

Согласно формуле (17), когда $p_1 \ll p_2$, мы можем полагать

$$\frac{A}{2gC} = p_2 \quad \text{и} \quad \frac{2gB}{A} = p_1, \quad \text{откуда}$$

$$\alpha = \frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2}. \quad (24)$$

Большинство наших опытов по исследованию скорости распространения пламени отвечают условию $p_1 \ll p_2$. Формула (23) для этого случая будет иметь следующий вид:

$$V = K_0 \frac{T}{T_0} e^{-\frac{E}{RT}} \frac{1 - \frac{p_1}{p} - \frac{p}{p_2}}{\sqrt{\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2}}}. \quad (25)$$

Большое количество опытов было сделано при температуре 137°C , каковую мы и приняли за $T_0 = 137^\circ\text{C} = 410^\circ\text{K}$. Опыты со смесями $0,03\%$ сероуглерода и различным соотношением азота и кислорода показали,

что E можно положить равным нулю, а величину $K_{410^\circ} = 56 \frac{[O_2]}{p}$, где $[O_2]$ — парциальное давление кислорода в смеси.

Учитывая эти замечания, формула (25) окончательно может быть переписана в следующем виде:

$$V = K \frac{1 - \frac{p_1}{p} - \frac{p}{n_2}}{\sqrt{\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2}}} = 56 \frac{T}{410} \frac{[O_2]}{p} \frac{1 - \frac{p_1}{p} - \frac{p}{p_2}}{\sqrt{\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2}}} \quad (26)$$

или

$$\frac{V}{K} = \frac{1 - \alpha}{\sqrt{\alpha}} = \frac{1 - \frac{p_1}{p} - \frac{p}{p_2}}{\sqrt{\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2}}}$$

В случае если цепи обрываются на стенке при каждом соударении ($m = 1$), то можно показать, что формула для скорости изменится лишь в том отношении, что вместо $\frac{p_1}{p}$ будет стоять $\left(\frac{p_1}{p}\right)^2$:

$$\frac{V_{m=1}}{K} = \frac{1 - \alpha_1}{\sqrt{\alpha_1}} = \frac{1 - \left(\frac{p_1}{p}\right)^2 - \frac{p}{p_2}}{\sqrt{\left(\frac{p_1}{p}\right)^2 + \frac{p}{p_2}}} \quad (27)$$

Эта формула не удовлетворяет опытным данным, полученным в стеклянных трубках, но хорошо описывает результаты, полученные в посеребренной трубке.

На рис. 5 изображены четыре кривые $\frac{V}{K}$ как функции p ; три из них построены по формуле (26), причем первая при $p_1 = 5$ и $p_2 = 200$; вторая при $p_1 = 10$ и $p_2 = 200$; третья при $p_1 = 20$ и $p_2 = 200$ мм Hg. Кривая IV построена при тех же p_1 и p_2 , что и I, но вычислена по формуле (27). Сравнение кривых I и IV уясняет характер расхождений между случаем $m = 0$ и $m = 1$.

Весь приведенный в этом и предыдущем параграфах теоретический материал непосредственно не применим к анализу опытных данных по следующей причине: дело в том, что уже при выводе границ распространения мы полагали, что скорость распространения на границах равна нулю. Опыт же показывает, что скорость пламени на границах мала, но вовсе не равна нулю. Поэтому и экспериментальные кривые зависимости V от p , совпадая по виду с теоретическими, отличаются, однако, от них тем, что крайние отрезки кривых ab и cd (рис. 5) на опыте не реализуются, и в точках b и c происходит срыв кривых, который определяет наблюдаемые значения нижнего и верхнего пределов распространения $(p_1)_{набл}$ и $(p_2)_{набл}$. Для приведения к соответствию теории и опыта мы предлагаем в формулах (25), (26) и (27) под p_1 и p_2 подразумевать не $(p_1)_{набл}$ и $(p_2)_{набл}$, но те значения их, которые получаются экстраполяцией кривых зависимости скорости от давления к нулю скорости. Най-

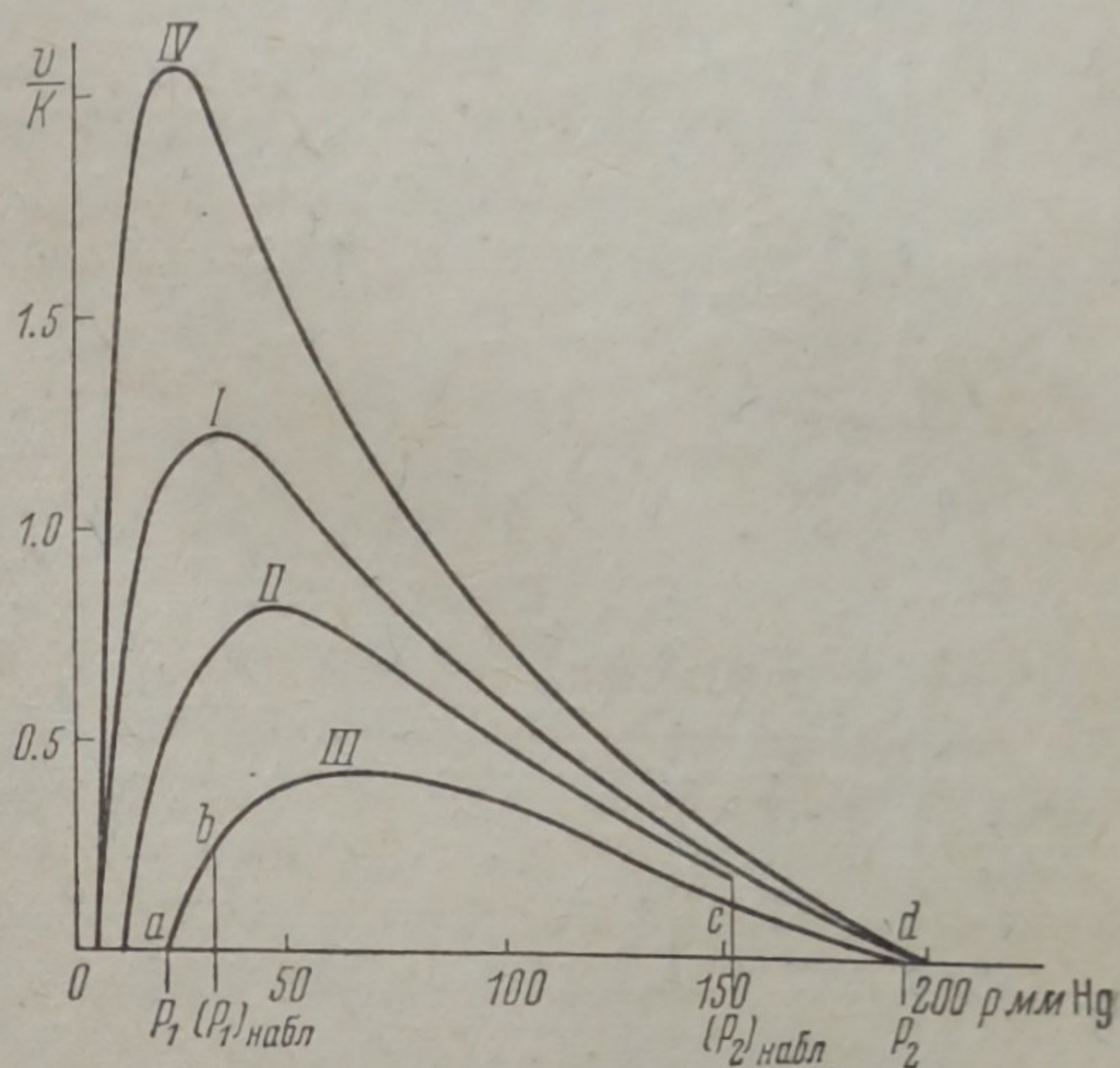


Рис. 5

денные, таким образом, экстраполированные значения p_1 и p_2 мы будем называть верхним и нижним пределами и подставлять их в соответствующие формулы¹⁾.

Экстраполяция кривых (V, p) к $V=0$ с обоих концов затруднительна: со стороны больших давлений из-за слишком медленного убывания V с увеличением p , а со стороны малых давлений из-за слишком быстрого убывания V с уменьшением p .

Во многих случаях экстраполяция со стороны больших давлений все же возможна и приводит к тому, что экстраполированные значения p_2 в среднем на 10% превышают наблюдаемое значение верхнего предела. Поэтому в дальнейшем при подстановке в формулу (26) p_2 полагается равным $1,1 (p_2)_{набл.}$

Значительно сложнее дело обстоит с нижним пределом, так как из-за малой интенсивности пламен вблизи нижнего предела точность наблюдения мала, а экстраполяция из-за очень большой крутизны кривой вообще невозможна.

Поэтому при данном значении p_2 мы выбирали для каждой кривой (V, p) такое значение p_1 , при подстановке которого в формулу (26) она лучше всего соответствовала экспериментальной кривой; ориентировочно p_1 может быть определено из положения максимума экспериментальной кривой по формуле:

$$p_1 = \frac{p_m^2}{p_2}, \quad (28)$$

где p_m — давление, соответствующее максимуму кривой (V, p) .

Реальность полученных таким образом значений нижнего предела проверялась тем, что вычисленные таким образом p_1 в зависимости от температуры, содержания кислорода и диаметра сосуда давали плавные кривые, и притом соответствующие теоретическим формулам. Пропорциональности между вычисленными значениями p_1 и наблюдаемыми, вообще говоря, не наблюдалось.

При выводе формулы для скорости распространения холодного пламени мы сделали три гипотезы:

- 1) что время жизни промежуточного продукта много больше времени развития и обрыва основной цепи;
- 2) что система двух уравнений (6) может быть приближенно заменена одним (7);

3) что вместо наблюдаемых пределов в формуле (26) надо подставить экстраполированные из кривых (V, p_1) значения p_1 и p .

Эти гипотезы непосредственно не проверены и об их правильности мы судим только по конечным результатам, сравнивая формулы (26) с опытом. Однако совпадение опыта и формулы (26) настолько хорошо, что формула эта во всяком случае должна рассматриваться как точная эмпирическая формула, и всякая теория распространения холодного пламени должна ей удовлетворять.

¹⁾ Можно указать на аналогичное явление отсутствия скорости, равной нулю, на границах распространения в случае горячих пламен. Тепловая теория без учета теплоотдачи в стенки трубки приводит к нулевым граничным скоростям. Учет неадиабатичности процесса из-за теплоотдачи, как показал Даниэль, а также недавно Зельдович (еще не опубликовано), ведет к тому, что пламя в соответствии с опытом не должно распространяться при скоростях меньше определенных. В нашем случае неадиабатичность процесса относится не к температуре, а к промежуточному продукту. На самом деле максимум ξ не равен единице, а затем, в хвосте пламени, ξ спадает до нуля. Между тем при выбранном нами приближении (замена двух уравнений одним) мы полагаем, что процесс идет относительно промежуточного продукта «адиабатически», т. е. промежуточный продукт не теряется путем перехода в конечный и достигает значения единицы. Вероятно, это упрощение и приводит к возможности нулевых скоростей, которые экспериментально не реализуются.

Следует отметить, что система уравнений (2) при $b = b(1 - \eta)$ и $f = f(1 - \eta)$ без дополнительных предположений несовместима с условием $\xi_{\infty} = 0$ и $\eta_{\infty} = 1$, так как $\frac{d\xi}{dt}$ всегда более нуля. Происходит это потому, что в предположении $b = b(1 - \eta)$ заключено утверждение, что промежуточный продукт превращается в конечный лишь при реакции с исходным горючим. Гораздо естественнее предположить, что b не зависит от η и что, следовательно, промежуточный продукт превращается в конечный независимо от концентрации горючего.

Получающаяся система уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= -b\xi + f\xi^2(1 - \eta), \\ \frac{d\eta}{dt} &= f\xi^2(1 - \eta) \end{aligned} \quad (A)$$

совместна с условием $\xi_{\infty} = 0$ и η близка, хотя и не равна точно, единице. Полагая, как и ранее, для первой стадии реакции, $\xi \approx \eta$, мы получим для кинетики первой фазы реакции приближенное уравнение:

$$\frac{d\xi}{dt} = -b\xi + f\xi^2(1 - \xi),$$

которое дает для $t \rightarrow \infty$

$$\xi_{\infty} = \frac{1 + \sqrt{1 - 4\beta}}{2},$$

где $\beta = \frac{b}{f}$.

Соответственно приближенное уравнение распространения пламени будет:

$$D \frac{d^2\xi}{dx^2} - V \frac{d\xi}{dx} - b\xi + f\xi^2(1 - \xi) = 0; \quad (B)$$

при граничных условиях $x = -\infty; \xi = 0; x = +\infty$

$$\xi = \frac{1 + \sqrt{1 - 4\beta}}{2}.$$

$$-b\xi + f\xi^2(1 - \xi) = f\xi \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 4\beta}}{2} - \xi \right) \left(\xi - \frac{1 - \sqrt{1 - 4\beta}}{2} \right).$$

Заменяя переменную ξ переменной y , где $\xi = \frac{1 + \sqrt{1 - 4\beta}}{2} y$, мы можем привести уравнение (B) к виду:

$$D \frac{d^2y}{dx^2} - V \frac{dy}{dx} - by(1 - y) + f \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 4\beta}}{2} \right)^2 (1 - y)y^2 \quad (C)$$

при условиях $y = 0$ при $x = -\infty$ и $y = 1$ при $x = +\infty$, т.е. мы получаем в точности то же уравнение, что и уравнение (7), только вместо f стоит $f' = f \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 4\beta}}{2} \right)^2$.

Отсюда

$$V = \sqrt{\frac{Df'}{2}} \left(1 - 2\frac{b}{f'} \right) = \left(1 - \frac{8\beta}{(1 + \sqrt{1 - 4\beta})^2} \right) \sqrt{\frac{Df}{2}} \frac{1 + \sqrt{1 - 4\beta}}{2} \quad (D)$$

или приближенно:

$$V = (1 - 3\beta - 3\beta^2) \sqrt{\frac{fD}{2}}. \quad (E)$$

Величина β всегда является малой дробью, и не слишком близко к пределу мы будем приближенно иметь

$$V = \left(1 - 3\frac{b}{f} \right) \sqrt{\frac{fD}{2}}, \quad (H)$$

т. е. формулу, отличающуюся от формулы (8) только тем, что вместо коэффициента 2 при \bar{f} стоит 3. Эта разница приводит в уравнении (26) лишь к тому, что константа K умножается на $\sqrt{\frac{3}{2}}$, если под p_1 и p_2 разумеать экстраполированные нижний и верхний пределы. Впрочем, здесь в силу приближенности формулы (H) пределы p_1 и p_2 , из нее определенные, оказываются большими, чем те, которые получаются из точной формулы (E), и может быть в этом заключаются некоторые несоответствия между экспериментальными и теоретическими значениями скоростей вблизи пределов.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводились со смесями, содержащими 0,03% CS_2 при следующем содержании кислорода в смеси с азотом: 100, 50, 20 и 10%.

Для всех этих смесей основные эксперименты были сделаны в трубках молибденового стекла $d = 20$ мм и только для сопоставления делались опыты в трубках другого диаметра или другого стекла.

8. Пределы распространения пламени

На рис. 6 изображены экспериментальные кривые для областей распространения пламени в смесях 0,03% сероуглерода.

Первая кривая проведена по экспериментальным данным, причем кружки нанесены по опытам, в которых наблюдалось распространение пламени, а крестики — по опытам, в которых распространение отсутствовало. Для кривой 3 экспериментальные данные нанесены только для верхнего предела. Кривые 2 и 4 проведены по усредненным точкам.

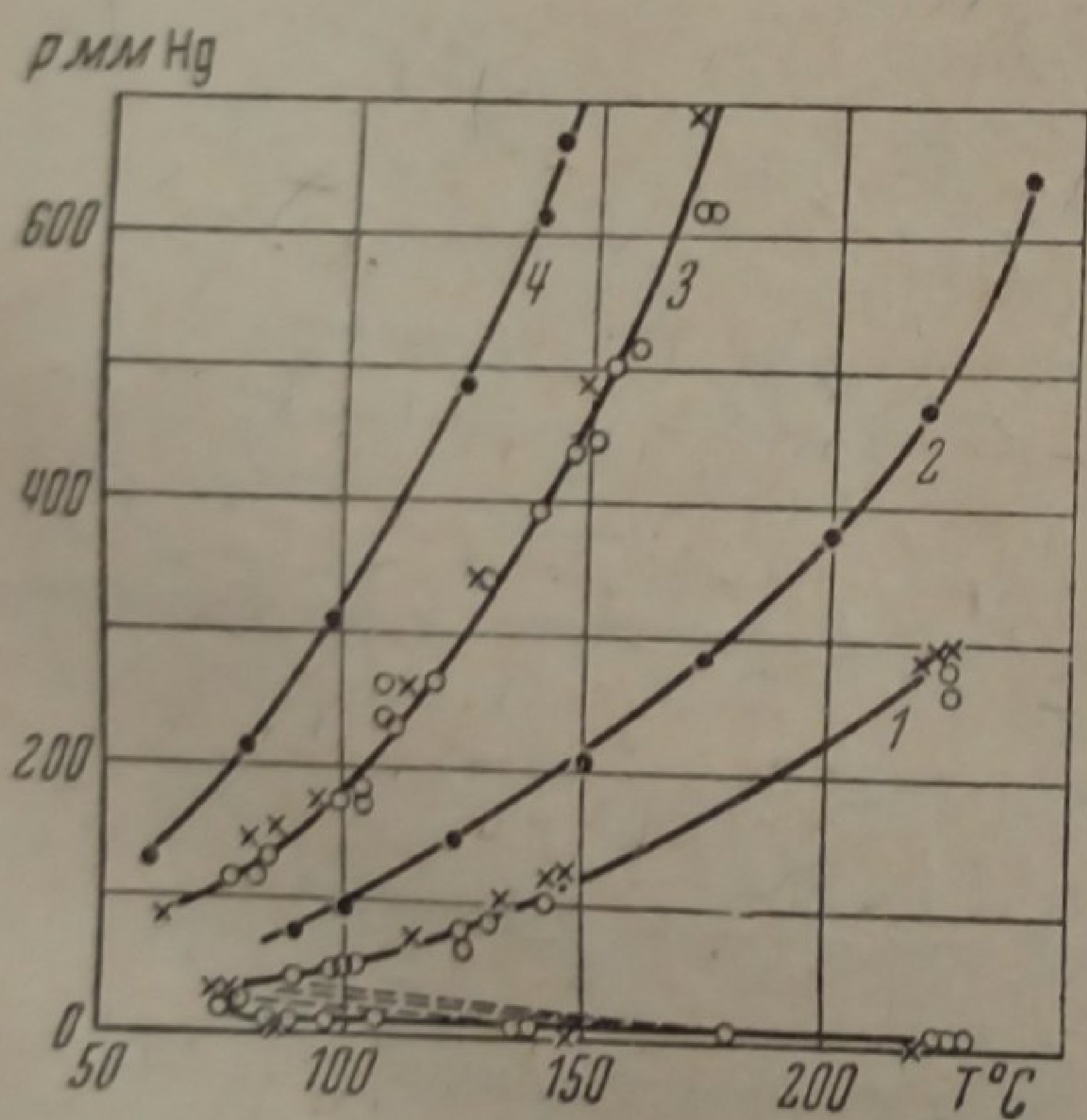


Рис. 6

По мере уменьшения количества кислорода от 100 до 10%¹⁾ область распространения пламени расширяется. Так, например, при давлении 30 мм в смеси 0,03% $\text{CS}_2 + 100\%$ O_2 пламя может распространяться при температуре трубки не ниже 225° , а в смеси 0,03 $\text{CS}_2 + 10\%$ $\text{O}_2 + 90\%$ N_2 распространение возможно при температуре около 100° .

Таким образом, изменение количества кислорода в 10 раз ведет к существенному смещению минимальной температуры, при которой возможно распространение пламени при давлениях, находящихся на верхнем пределе, несмотря на то, что во всех смесях количество кислорода в сотни раз превосходит необходимое для полного сгорания всего горючего.

Если нанести значения верхнего предела в координатах $(\lg p, \frac{1}{T})$, то получим серию практически параллельных прямых линий (рис. 7)

¹⁾ Ввиду малого количества сероуглерода в смесях (0,03%) при написании состава смеси мы пользовались упрощением и, например, вместо — 0,03% $\text{CS}_2 + 99,97\%$ O_2 писали — 0,03% $\text{CS}_2 + 100\%$ O_2 . Также в целях упрощения написания и расчетов количество кислорода в воздухе принималось равным $\frac{1}{5}$ объема.

с угловым коэффициентом, равным 1150. Все результаты эксперимента по определению верхнего предела могут быть описаны одной эмпирической формулой следующего вида:

$$\lg p_2 = -\frac{1150}{T} + \lg K_2 \quad \text{или} \quad \ln p_2 = -\frac{5510}{RT} + \ln K_2 \dots, \quad (29)$$

где K_2 — константа, зависящая от содержания в смеси кислорода.

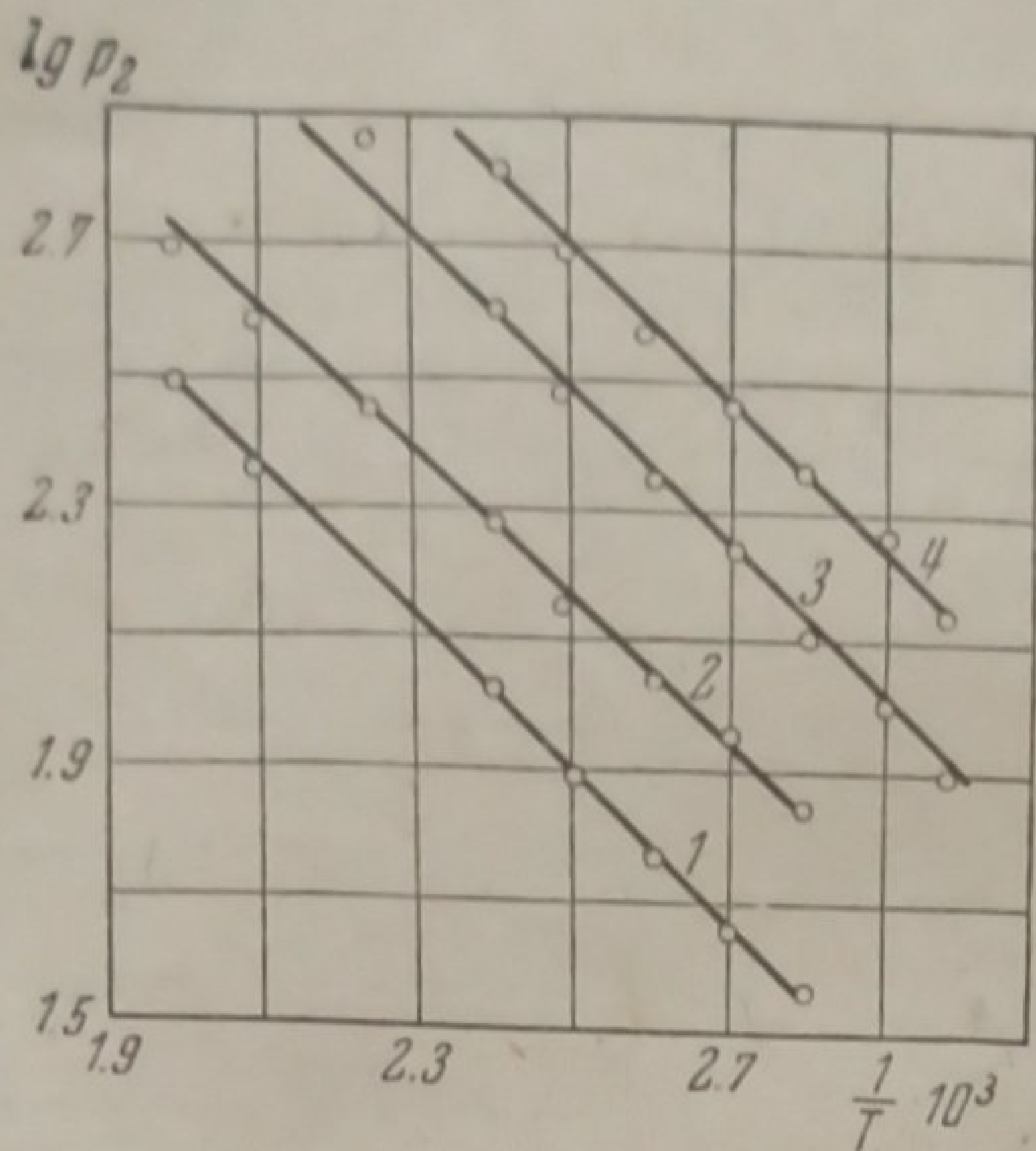


Рис. 7

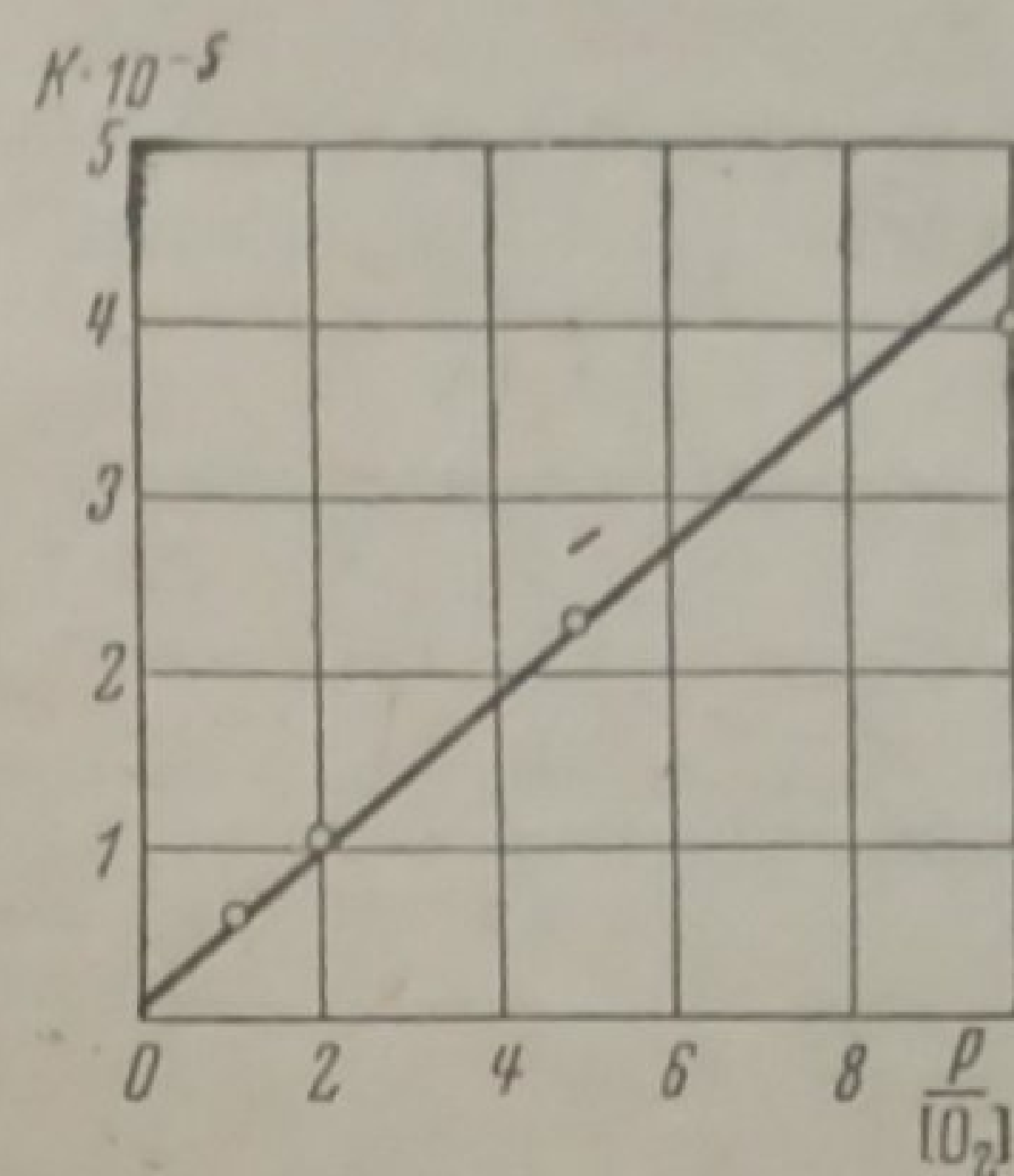


Рис. 8

На рис. 8 изображена зависимость K_2 от относительной концентрации кислорода в смеси. Эмпирическая формула, приблизительно выражающая эту зависимость, будет:

$$K_2 \approx 4,5 \cdot 10^4 \frac{P}{[O_2]}. \quad (30)$$

Потенцируя уравнение (29) и подставляя в него значения K_2 , получим:

$$p_2 = 4,5 \cdot 10^4 \frac{P}{[O_2]} e^{-\frac{5510}{RT}} = \frac{A}{2gC}, \quad (31)$$

т. е. эмпирическую формулу, находящуюся в количественном соответствии с экспериментальными данными по определению верхнего предела распространения пламени. В соответствии с теорией опыт дает, что в трубках диаметром 20 и 40 мм значения верхнего предела для воздушной смеси практически одинаковы. Что касается нижнего предела, то экспериментальное определение его сильно затруднено из-за чрезвычайно слабой интенсивности свечения пламени при подходе к нему. Кроме того, самые незначительные изменения поверхности трубки приводят к смещениям нижнего предела. Поэтому определения его не точны и не могут служить базой для расчетов. Рассматривая рис. 6, на котором нанесены опытные данные для кислородной смеси и показана область, внутри которой ложатся экспериментальные значения нижних пределов для остальных трех смесей, можно сделать только следующий грубо качественный вывод: наблюдаемые нижние пределы распространения вдали от оконечности мыса стремятся к одному и тому же значению независимо от содержания в смеси кислорода.

Если для нахождения нижнего предела воспользоваться способом, указанным в теоретической части (сущность которого заключается в экстраполяции экспериментальных кривых зависимости скорости распространения от давления до нулевой скорости), то получим следующую табл. 1 экстраполированных значений нижнего предела (в мм Hg) распространения пламени:

Таблица 1¹⁾

$t^{\circ}C$	10% O ₂	20% O ₂	50% O ₂	100% O ₂	20% O ₂ + 80% He
97—100	20	16	15	—	20
138	15	10	10	9	10
216	4	—	5	4	5

В соответствии со способом их нахождения абсолютные значения нижних пределов распространения лежат значительно ниже наблюдаемых. Нанося указанные в табл. 1 значения p_1 как функции температуры

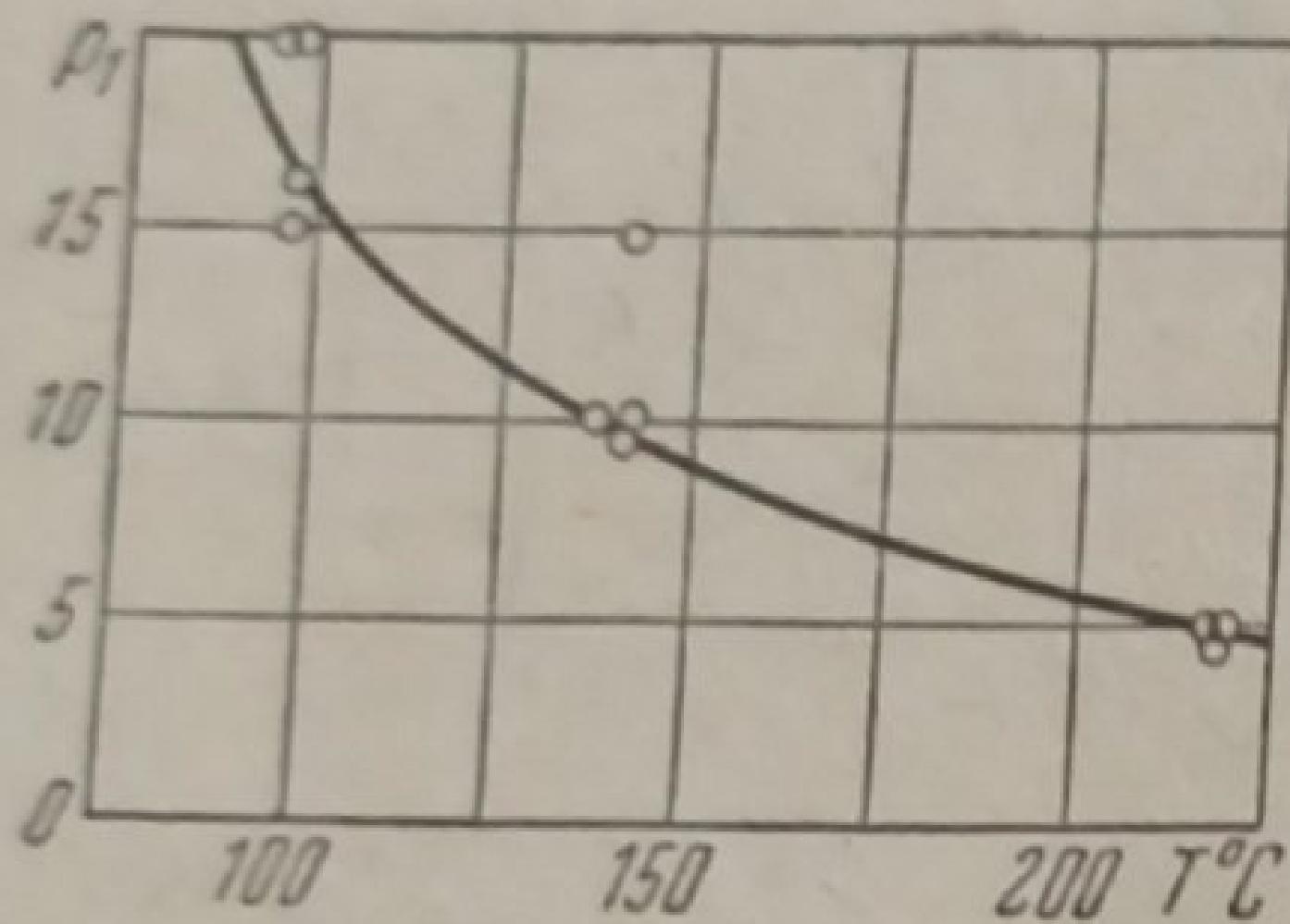


Рис. 9

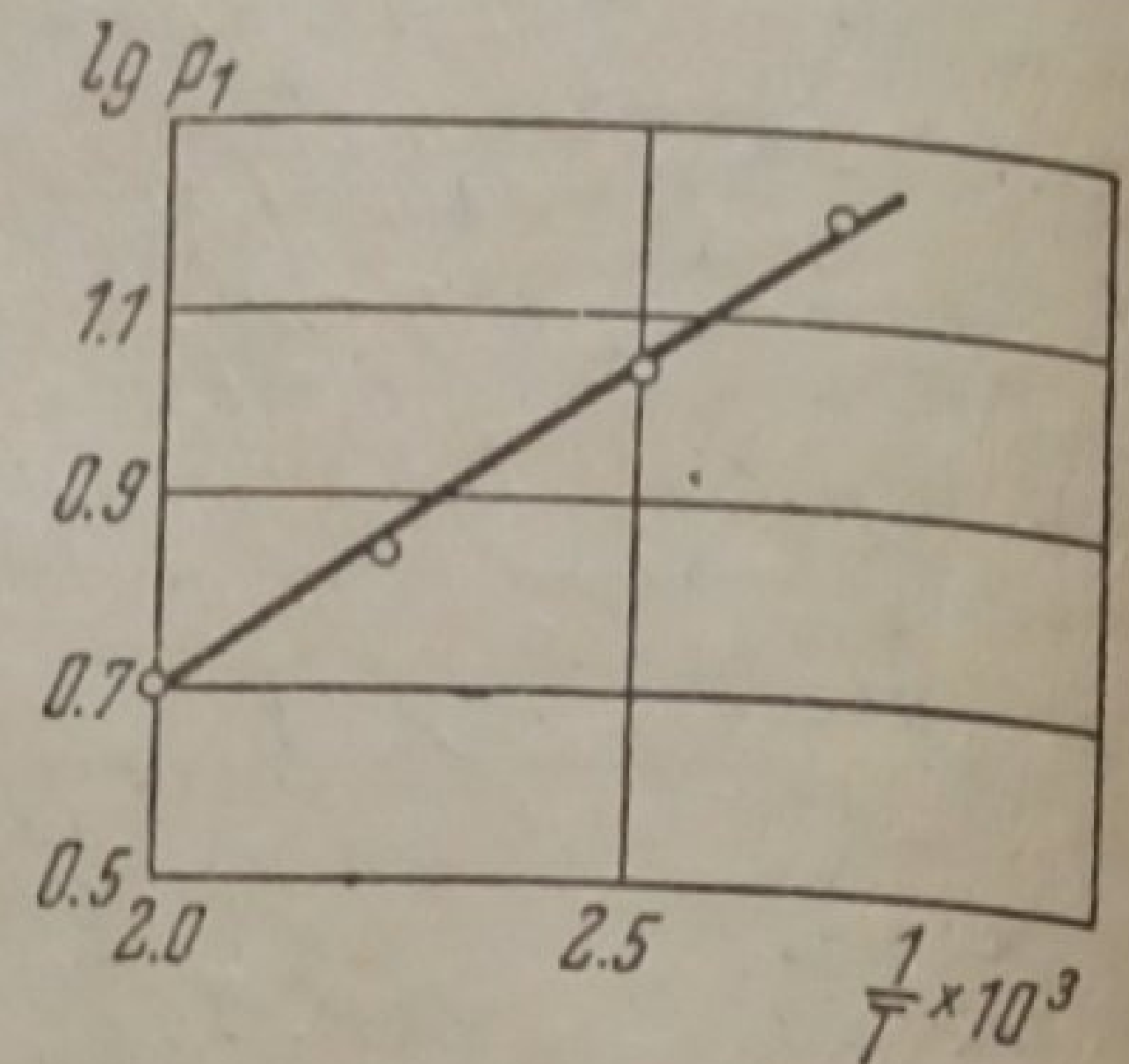


Рис. 10

ры, мы получим плавную кривую (рис. 9), которая в координатах $(\lg p_1, \frac{1}{T})$ (рис. 10) изображается прямой линией с угловым коэффициентом около 700, удовлетворяющей уравнению:

$$\lg p_1 = \frac{700}{T} + \lg K_1' \quad \text{или} \quad \ln p_1 = \frac{3200}{RT} + \lg K_1. \quad (32)$$

Константа K_1 в противоположность константе K_2 практически не зависит от содержания в смеси кислорода и равна приблизительно 0,2, а следовательно, уравнение (32) может быть переписано следующим образом:

$$p_1 = 0,2 e^{\frac{3200}{RT}} = \frac{2gB}{A}. \quad (33)$$

Из сопоставления формул (31) и (33) видно, что температурная зависимость нижнего предела гораздо слабее, чем у верхнего предела, и имеет противоположный знак. Независимость от содержания в смеси кислорода и небольшой температурный коэффициент для экстраполированных нижних пределов соответствуют поведению наблюдаемого нижнего предела. Особенно наглядно это соответствие видно на примере посеребрянной трубки, где нижний предел удалось наблюдать с большей степенью точности, чем в непосеребрянной.

Зависимость экстраполированного нижнего предела от диаметра сосуда можно видеть из данных табл. 2, полученных для воздушной смеси, т. е. нижний предел, в соответствии с теорией, обратно пропорционален диаметру.

В разделе, посвященном изложению теоретических основ явления распространения пламени, было указано, что в дей-

Таблица 2

$t^{\circ}C$	$d=20 \text{ мм}$	$d=40 \text{ мм}$
137	9,4	5
97	16	8

¹⁾ Соответствующие данные см. § 9.

ствии стенки на активные центры могут существовать два крайних случая:

- а) каждый активный центр, столкнувшийся со стенкой, погибает и
- б) вероятность ϵ гибели активного центра при столкновении со стенкой очень мала.

С какого рода активными центрами мы имеем дело в бедных сероуглеродом смесях, можно установить, меняя молекулярный вес разбавителя, а следовательно, величину коэффициента диффузии активного центра к стенке. Как показано в § 5, в случае (а) изменение коэффициента диффузии должно привести к изменению величины нижнего предела, а в случае (б) никаких изменений в положении нижнего предела не произойдет. С целью выяснения роли коэффициента диффузии была обследована смесь 0,03% CS₂ + (20% O₂ + 80% He). Нижний предел распространения пламени в этой смеси совпадает с нижним пределом для воздушной смеси, что свидетельствует о независимости количества гибнущих на стенке активных центров от величины коэффициента диффузии, т. е. на стенке из молибденового или пайрекссового стекла вероятность гибели активного центра очень мала.

Для проверки влияния природы поверхности на механизм обрыва на ней активных центров была изготовлена трубка диаметром 20 мм, внутренняя поверхность которой была покрыта (исключая тонкой полоски для наблюдения) осажденным из раствора серебром (способ Люмьера).

В этой трубке была снята область распространения пламени и измерены скорости распространения для воздушной смеси 0,03% CS₂.

В табл. 3 приведены экспериментальные данные по определению области распространения пламени в посеребренной трубке.

Таблица 3

Температура в °C	Давление смеси в мм Hg		Температура в °C	Давление смеси в мм Hg	
	при котором пламя распространяется	при котором нет распространения пламени		при котором пламя распространяется	при котором нет распространения пламени
105	—	110	140—142	283	326
106—108	110; 110	—	143—146	50	326—340
110—111	90; 147	77; 160	150	42; 38	33
114—116	65; 155	170; 186	161—162	405; 413	425
117—118	64	50	172—173	38; 33	—
119	65; 180	195	175—176	33; 50	—
121	180; 70	—	180—183	—	32; 572
124—126	59; 55; 187; 62	215	186	550	—
127—129	225	236; 50	196	600; 680	700
130	53; 62	267	216—217	28; 30; 830;	—
133—135	50	266; 40		900	

Сопоставляя рис. 11, где нанесены средние значения экспериментальных данных области распространения пламени в посеребренной трубке, с рис. 6, видим, что значения нижнего предела для посеребренной трубки гораздо выше, чем в непосеребренной.

Чтобы кривые верхнего и нижнего пределов в посеребренной трубке сравнивать с предыдущими результатами в непосредственной трубке, нужно помнить, что здесь вследствие высоких значений нижнего предела величины и верхнего и нижнего пределов не должны удовлетворять равенствам:

$$p_2 = \frac{A}{2gC} \quad \text{и} \quad p_1 = \frac{2gB}{A},$$

в то время как в непосеребренной трубке экспериментальные кривые верхнего и нижнего пределов почти до самой оконечности мыса удовлетворяют этим равенствам, поскольку p_1 везде значительно меньше p_2 .

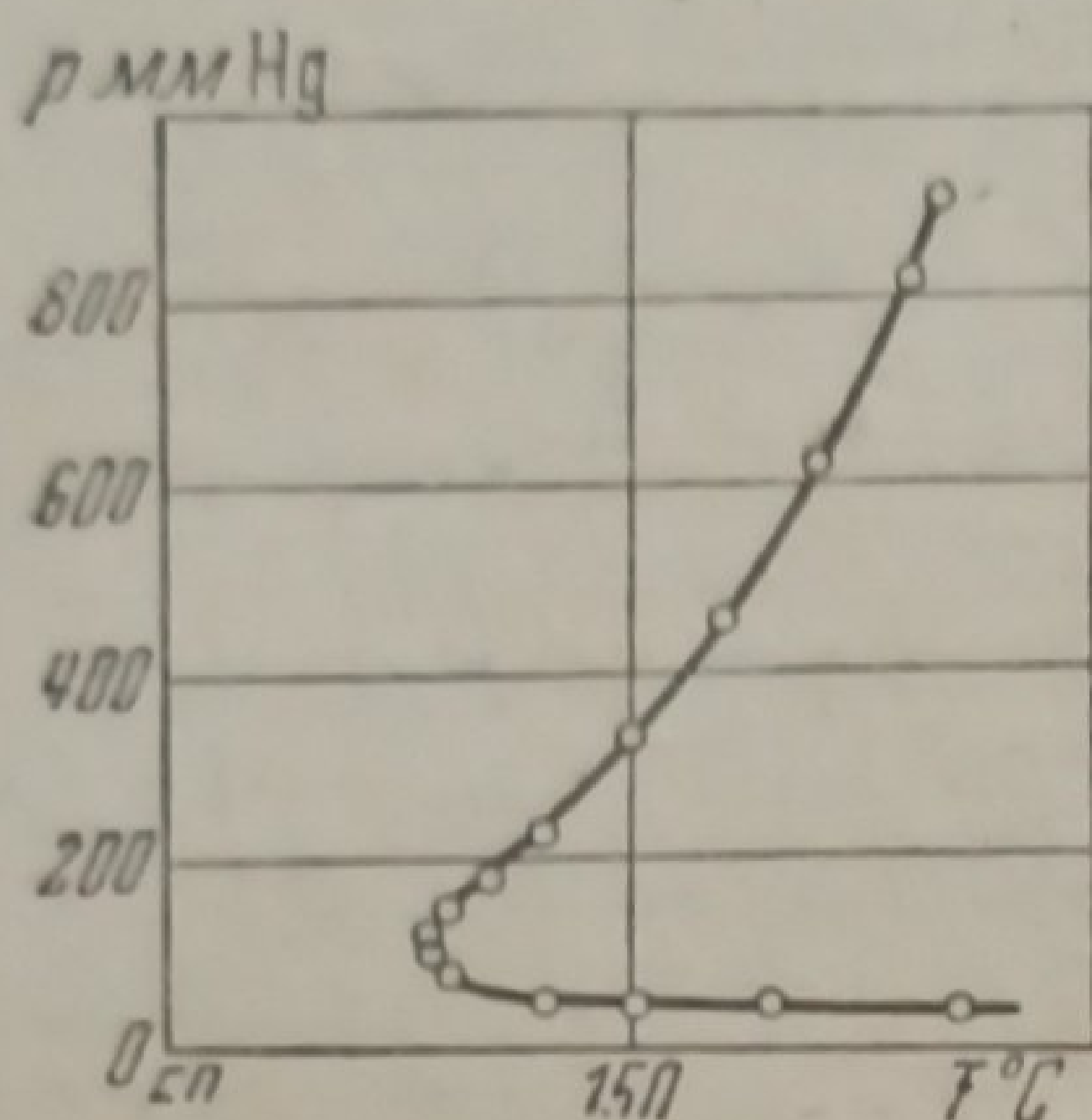


Рис. 11

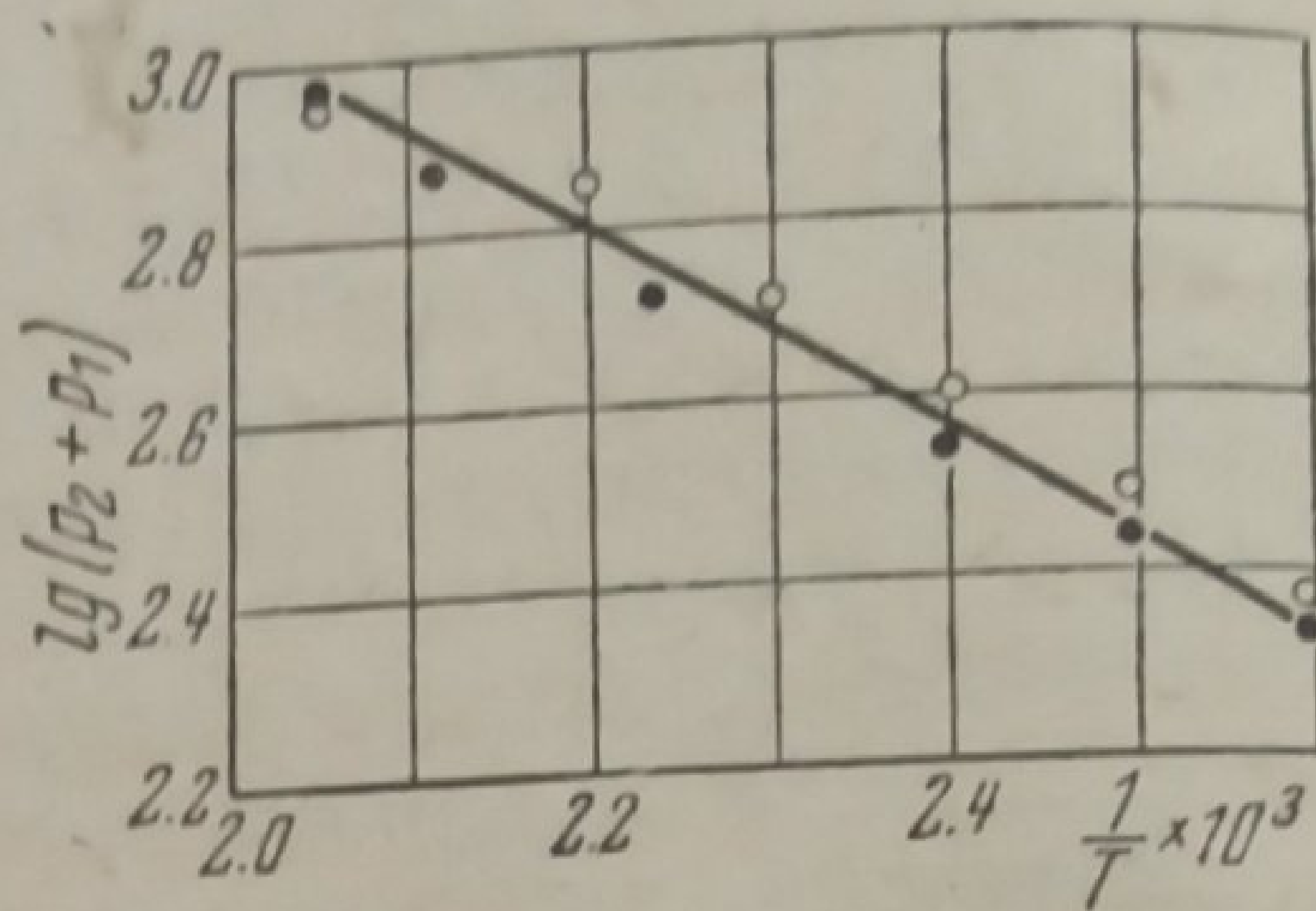


Рис. 12

Для посеребренной трубки справедливы (уравнение 19) следующие соотношения:

$$p_2 + p_2 = \frac{A}{2gC}; \quad \frac{p_1 p_2}{p_1 + p_2} = \frac{2gB}{A},$$

где p_1 и p_2 — наблюдаемые значения нижнего и верхнего пределов. На рис. 12 зачерненными кружками приведены значения $\lg(p_1 + p_2)$ и на рис. 13 — значения $\left(\lg \frac{p_1 p_2}{p_1 + p_2}\right)$ в зависимости от $\frac{1}{T}$ в посеребренной трубке. Те и другие в соответствии с теорией ложатся на прямую линию.

На рис. 12 кружками изображены значения $\lg p_2$ для непосеребренной трубки, и, как видим, они удовлетворительно ложатся на прямую линию $\lg(p_1 + p_2)$ для посеребренной трубки, т. е. в соответствии с теорией величина $\frac{A}{2gC}$ не зависит от природы поверхности.

Из рис. 12 и 13 для посеребренной трубки будем иметь:

$$\lg(p_1 + p_2) = -\frac{\alpha}{T} + \lg K'_2;$$

$$\lg\left(\frac{p_1 p_2}{p_1 + p_2}\right) = \frac{\beta}{T} + \lg K'_1.$$

Значения α и K'_2 практически совпадают со значениями, полученными для непосеребренной трубки. Константы же для нижнего предела имеют следующие значения:

$$\beta = 570; \quad K'_1 = 1,7.$$

Сопоставляя значения β и K'_1 с соответствующими величинами для непосеребренной трубки, видим, что если разница (700 и 570) в значениях температурного коэффициента недостаточно велика, чтобы утверждать ее реальность, то различие в константе K огромное.

Крайняя точка мыса полуострова T_k для посеребренной трубки лежит при температуре 105° вместо 50° в непосеребренной трубке.

Такое повышение T_k обусловлено, по видимому, повышением нижнего предела.

Согласно формуле (20) величина T_k для посеребренной трубки может быть рассчитана следующим образом:

$$T_k = \frac{\alpha + \beta}{\lg \frac{K_2'}{4K_1'}} = \frac{1150 + 570}{\lg \frac{22,5 \cdot 10^4}{4 \cdot 1,7}} = \frac{1720}{4,52} = 375^\circ \text{ (абс.)}$$

Расчетное значение T_k весьма близко к фактически наблюдаемому 378° . Для непосеребренной трубки соответственно найдем:

$$T_k = \frac{1150 + 700}{\lg \frac{22,5 \cdot 10^4}{4 \cdot 0,2}} = \frac{1850}{5,48} = 336^\circ \text{ (абс.)}$$

вместо фактически наблюдаемой 325° (абс.).

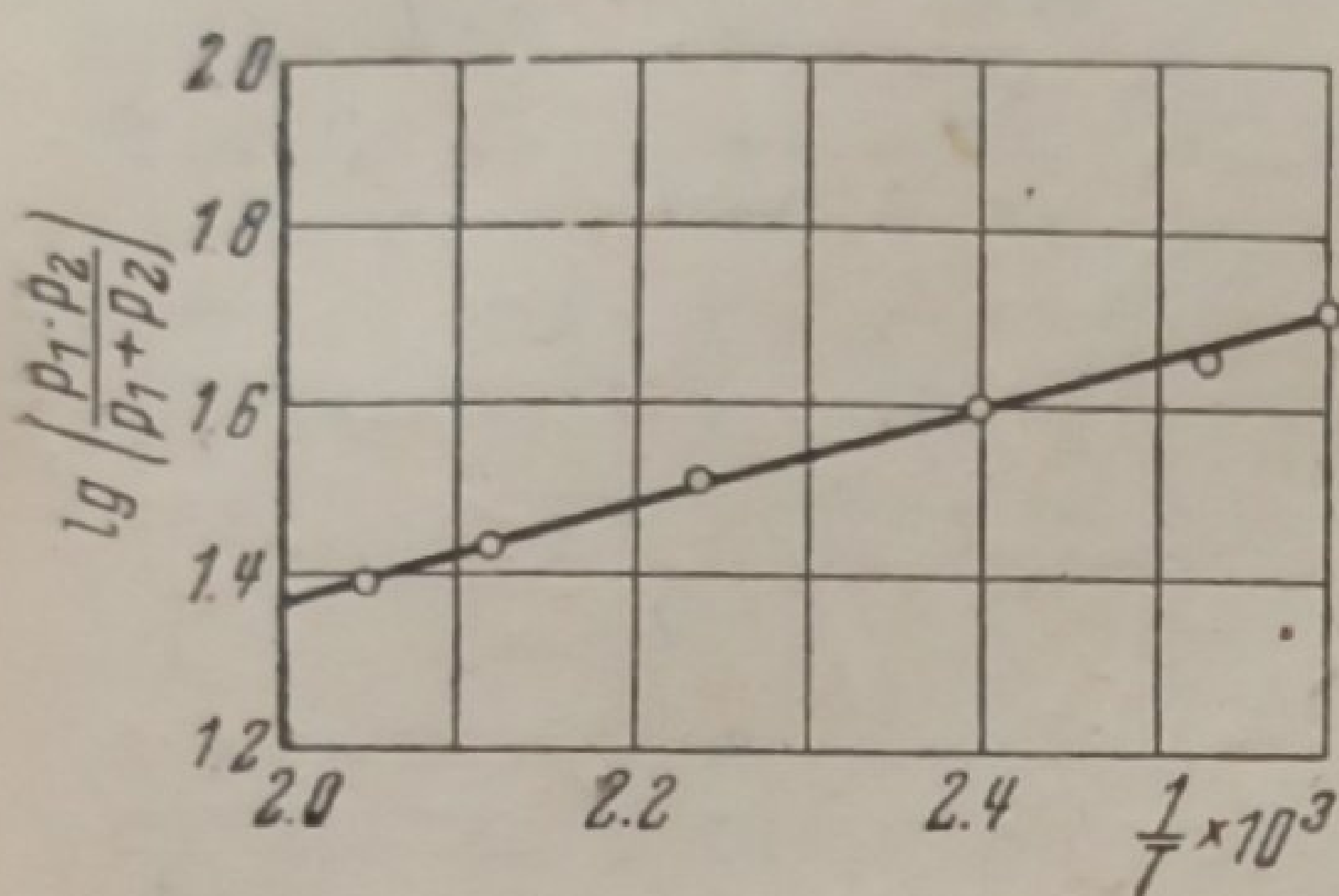


Рис. 13

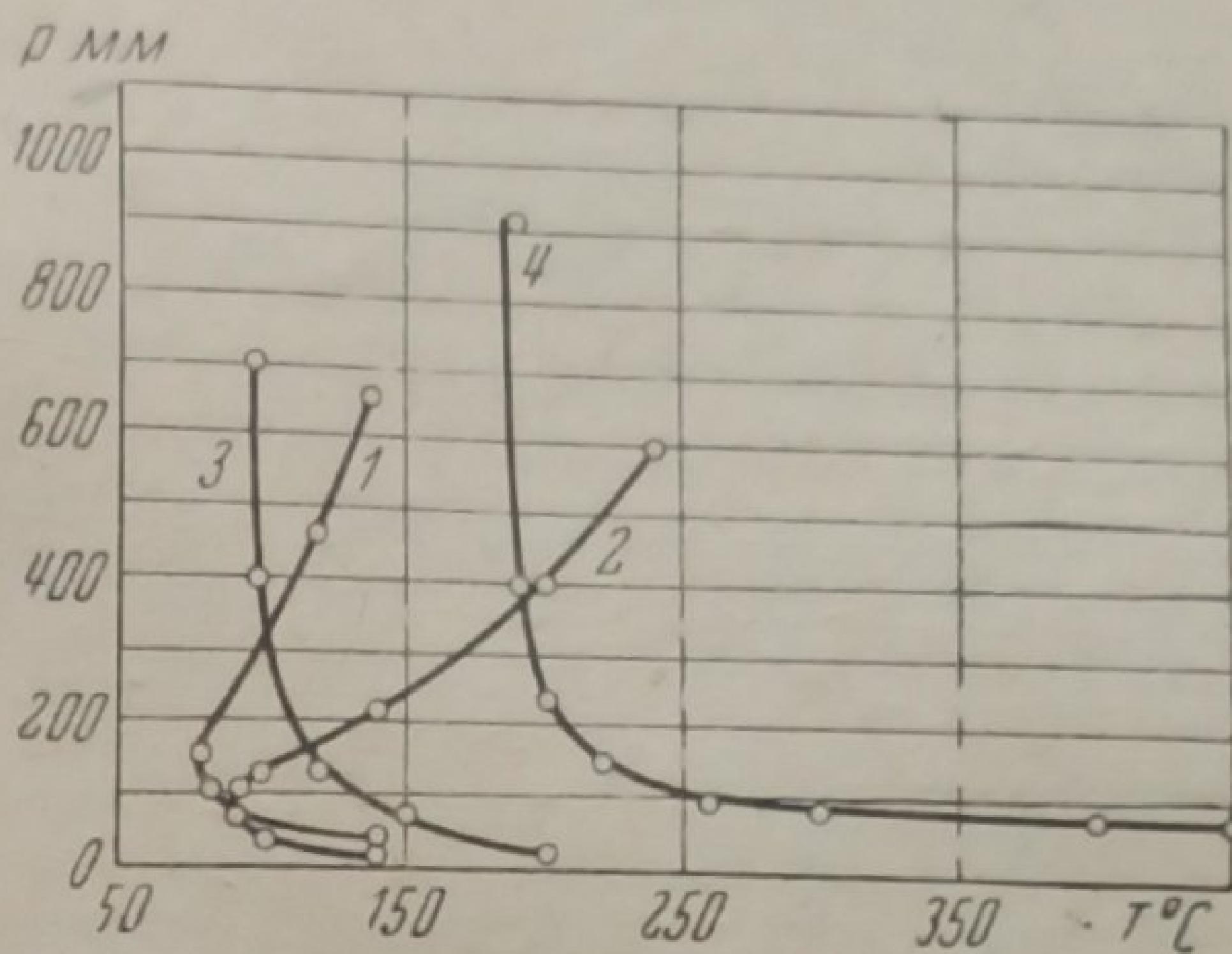


Рис. 14

Увеличение нижнего предела вдвое в непосеребренной трубке связано с повышением T_k на величину:

$$\Delta T_k = \frac{1850}{5,15} - \frac{1850}{5,45} = 360 - 338 = 22^\circ.$$

Повидимому, различные стеклянные трубки могут давать такого рода вариации значений p_1 , а следовательно, и положения оконечности мыса. Этим, повидимому, обусловлена большая невоспроизводимость минимальных температур распространения пламени.

В качестве примера можно привести результаты опытов, проведенных в трубках из молибденового стекла новой партии, усредненные данные которых нанесены на рис. 14. Сопоставляя кривую 1 рис. 14, полученную для смеси, содержащей 10% кислорода, с кривой 4 рис. 6, видим, что, хотя значения верхнего предела, начиная со 100° и выше полностью совпадают, однако мыс полуострова переместился приблизительно на 30° в сторону более высоких температур.

Всякого рода обработки поверхности раз «испортившейся» трубки вызывают то или другое перемещение оконечности мыса, но довести положение мыса до максимально низких температур, отвечающее кривым рис. 6, нам ни разу не удалось.

Однако, как это уже было указано в § 4, срезание мыса (которое лежит в основе явления «порчи» трубок), повидимому, не всегда связано с повышением нижнего предела распространения пламени, а обуславливается и другими причинами.

Так, например, имеются случаи, когда и наблюдаемые и вычисленные из кривых скоростей нижние пределы совпадают с нормальными, а мыс срезается на $30-60^\circ$. Причина такого рода смещения мыса при некоторых случаях «порчи» трубки для нас не ясна.

Для ориентировочного обследования смесей, содержащих меньше 10% кислорода, были проведены опыты со смесями: $0,03\% \text{ CS}_2 + 1\% \text{ O}_2 + 99\% \text{ N}_2$ и $0,03\% \text{ CS}_2 + 0,1\% \text{ O}_2 + 99,87\% \text{ N}_2$.

Кривая 3 рис. 14 изображает область распространения пламени для смеси с 1% кислорода. На том же рисунке изображены области распространения пламени для смеси с 10% кислорода (кривая 1) и для смеси с 50% кислорода (кривая 2), снятые в тех же самых трубках (новая партия молибденовых трубок). Из сопоставления этих кривых видно, что нижний предел начинает сильно расти с уменьшением кислорода в смеси от 10 до 1% и от 1 до 0,1%. Что касается верхнего предела, то вывода о его поведении из имеющегося материала пока сделать нельзя, так как мы его не обследовали.

Действительно, экстраполяция кривой (рис. 8) к 1% кислорода дает значения верхнего предела выше 3000 мм Hg, т. е. далеко за пределами давлений, которые мы обследовали. Однако если верхний предел для этих смесей реально существует, то из сопоставления кривых 1 и 3 на рис. 14 видно, что он, повидимому, продолжает повышаться по мере уменьшения кислорода, вплоть до стехиометрического количества.

Перемещение в сторону высоких температур мыса распространения и связанное с этим пересечение кривых является, повидимому, следствием повышения нижнего предела распространения в бедных кислородом смесях.

9. Зависимость скорости распространения пламени от давления

Производя измерения скорости распространения V холодного пламени при заданной температуре и различных давлениях, мы получили ряд кривых, показывающих, как меняется V в зависимости от давления p смеси.

На рис. 15—24 верхние кривые проведены по точкам, изображающим экспериментальные значения скоростей распространения пламени, выраженных в см/сек для смесей 0,03% сероуглерода.

Количество кислорода в смеси и температура, при которой были проведены опыты, указаны на каждом рисунке.

Сплошные нижние кривые изображают вычисленные значения V по теоретической формуле (26):

$$\frac{V}{K} = \frac{1 - \left(\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2} \right)}{\sqrt{\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2}}} = \frac{1 - \alpha}{\sqrt{\alpha}},$$

где p_1 и p_2 являются экстраполированными значениями нижнего и верхнего пределов (см. § 7), причем p_2 есть увеличенное на 10% значение наблюдаемого верхнего предела (см. рис. 6 и 7).

Что касается нижнего предела p_1 , то в силу указанной выше трудности экстраполяции он подбирается для каждой кривой так, чтобы она наилучшим образом передавала экспериментальные данные. В первом приближении p_1 определялся по те-

оретической формуле $p_1 = \frac{p_m^2}{p_2}$, где p_m — давление, отвечающее максимуму скорости в экспериментальных кривых.

Таблица 4

$t^\circ \text{C}$	100% O ₂	50% O ₂	20% O ₂	10% O ₂	20% O ₂ + +80% O ₂
97	—	15	16	23	20
137	9	10	10	15	10
217	4	5	—	4	—

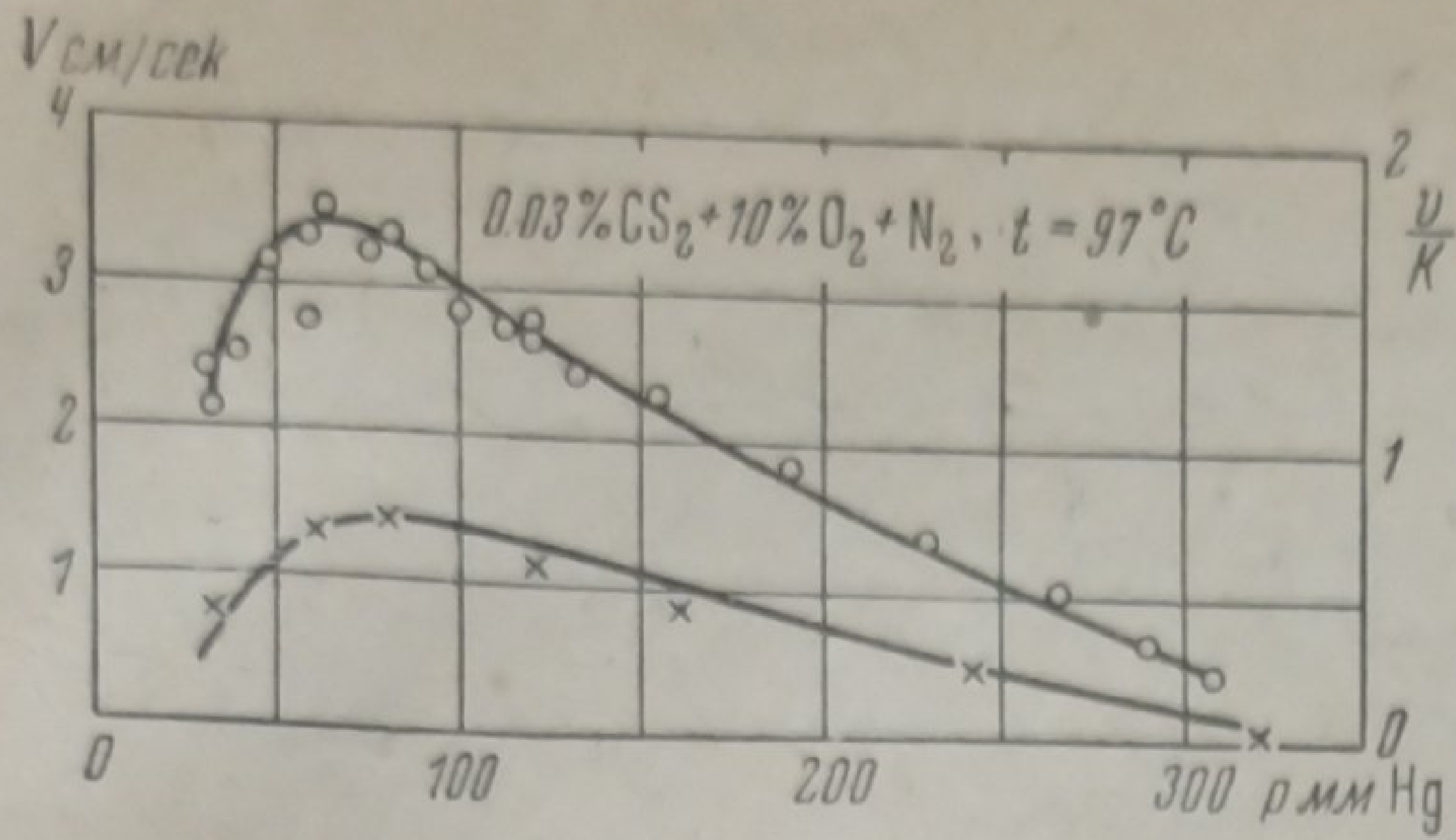


Рис. 15

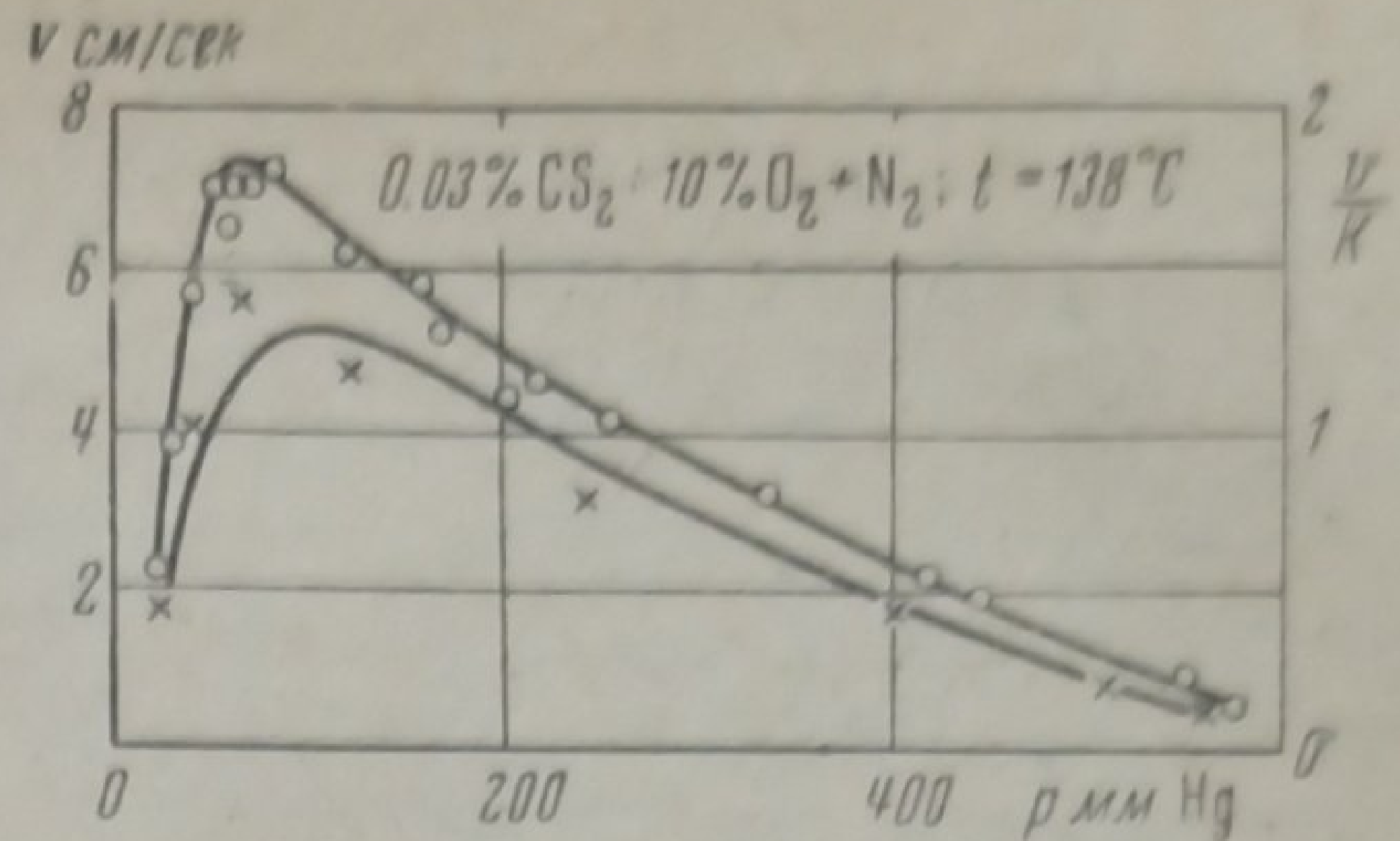


Рис. 16

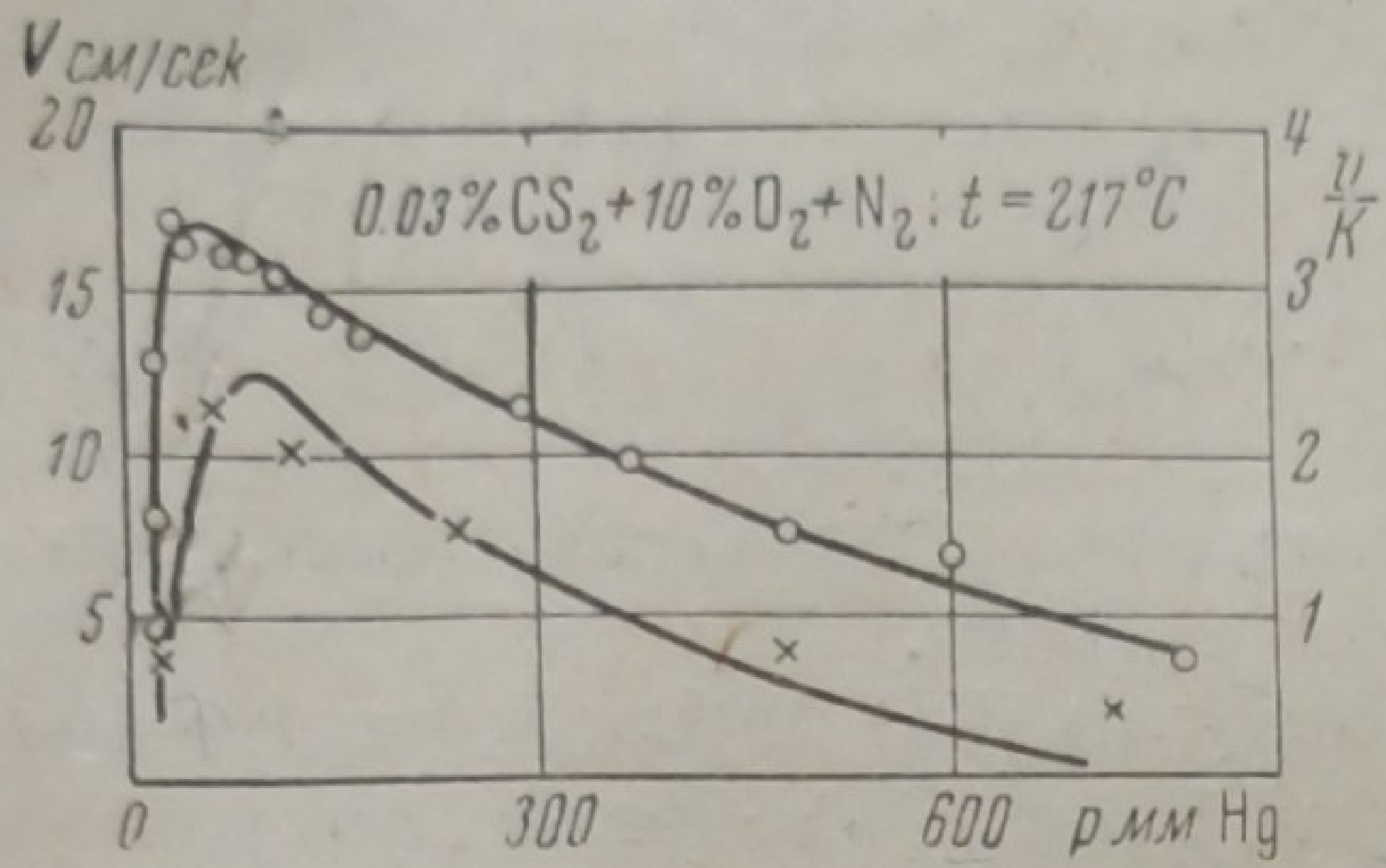


Рис. 17

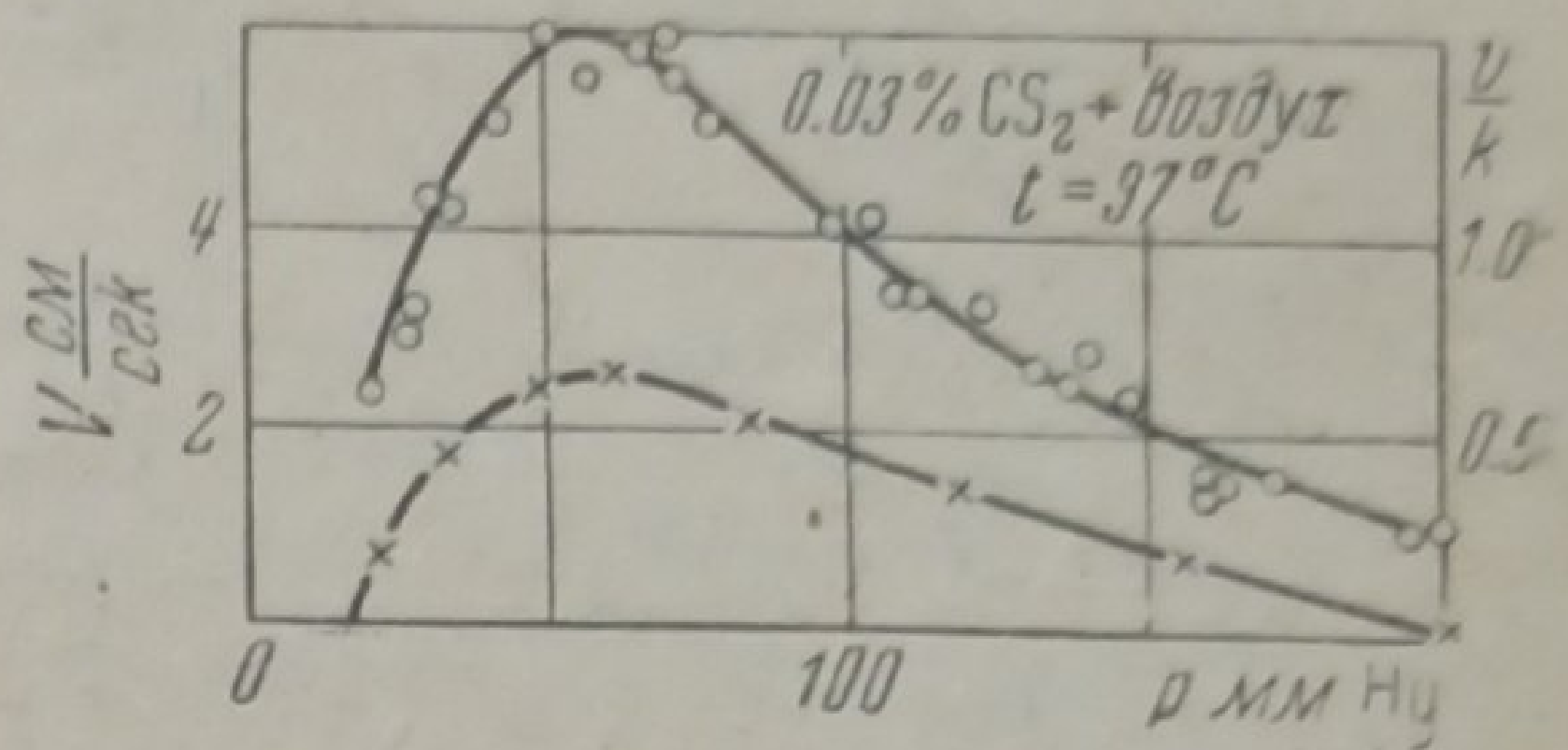


Рис. 18

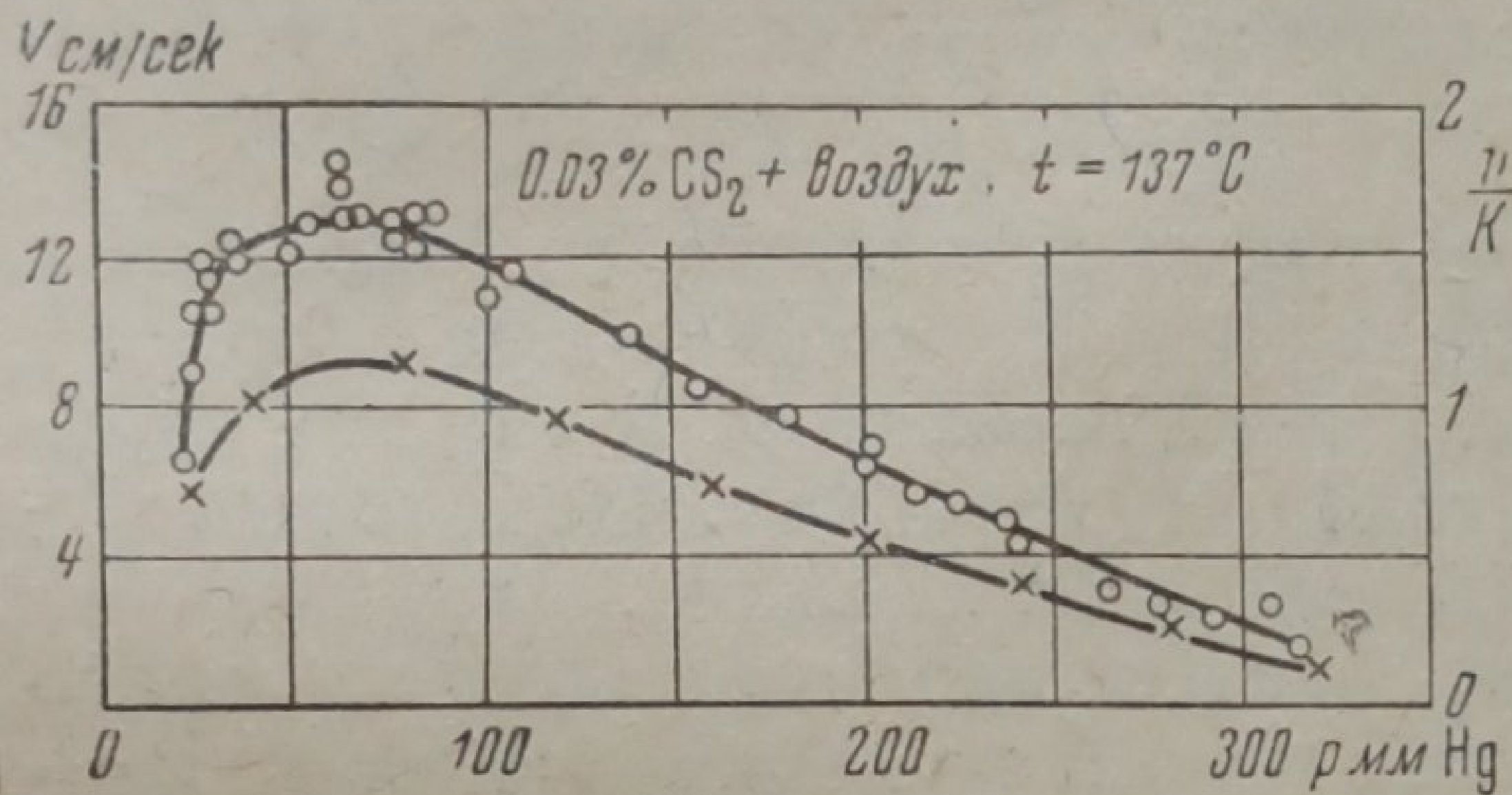


Рис. 19

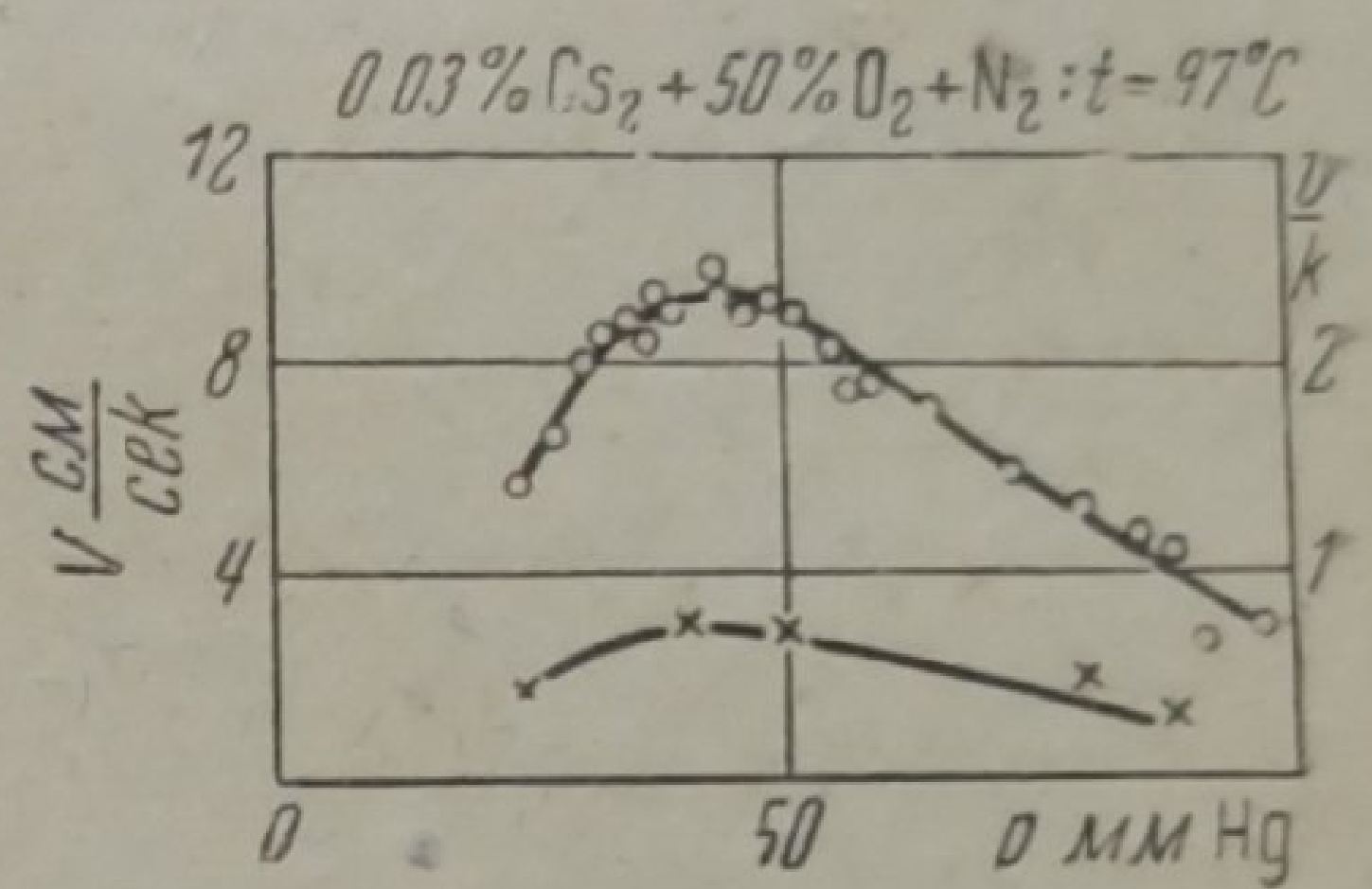


Рис. 20

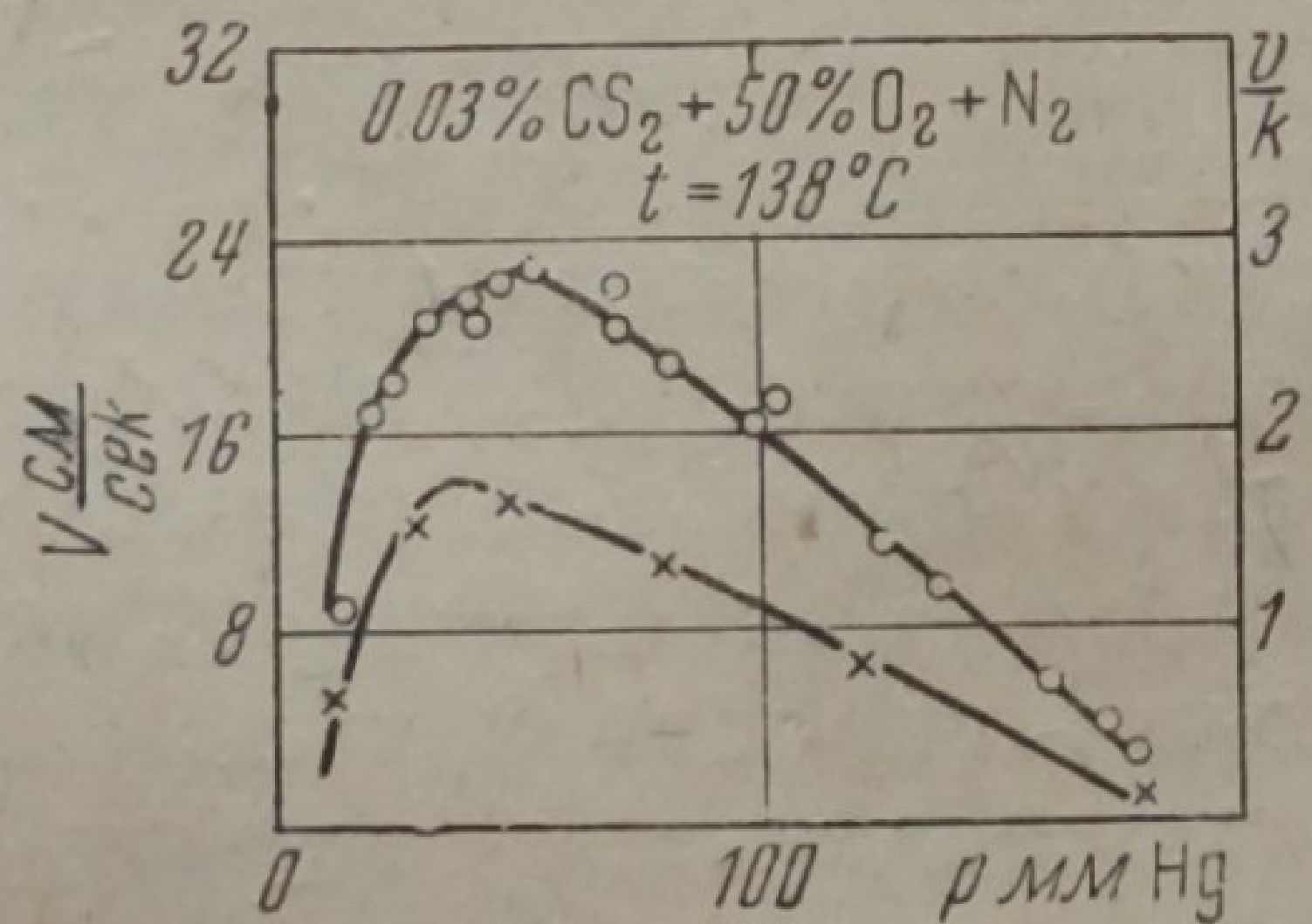


Рис. 21

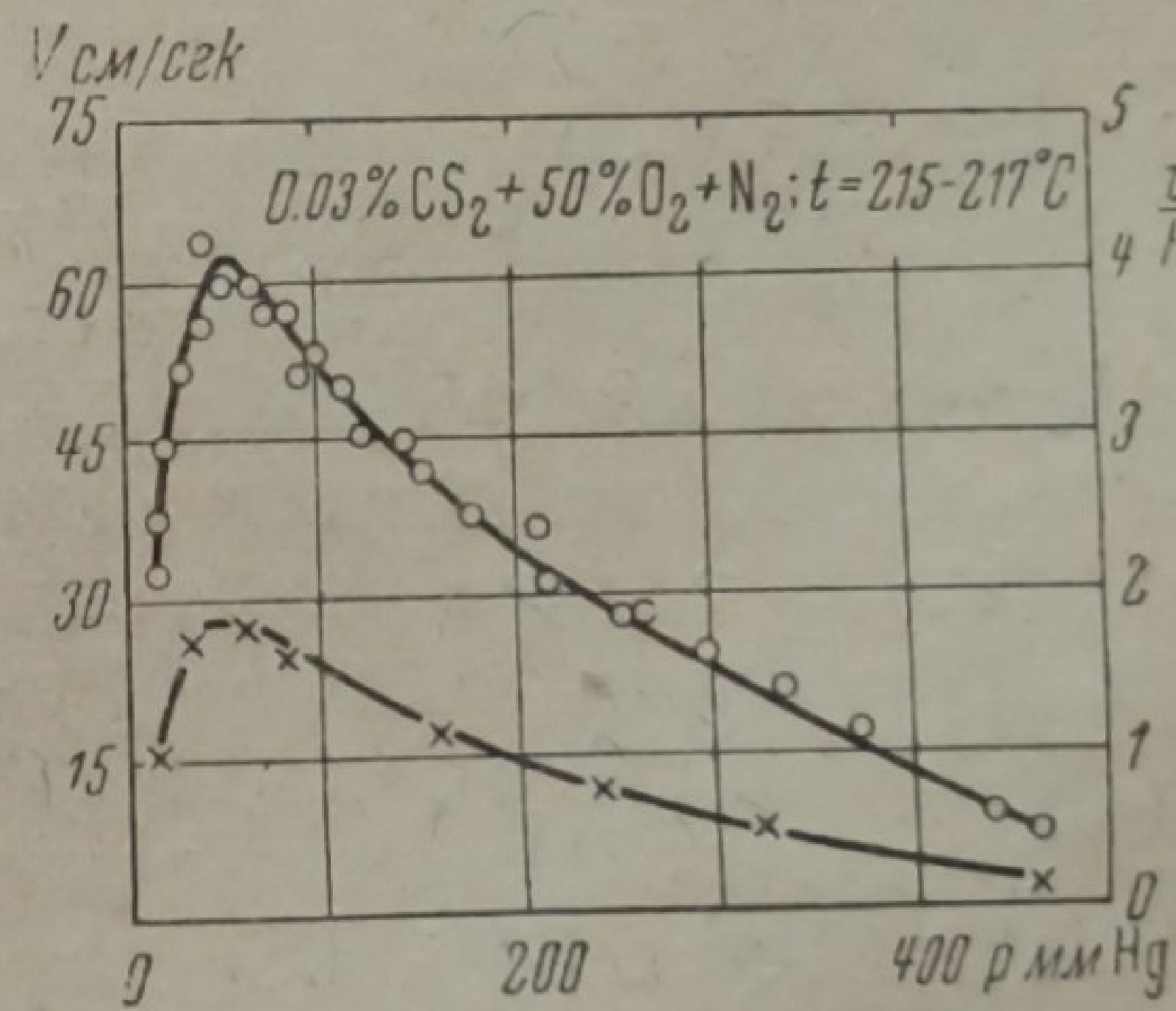


Рис. 22

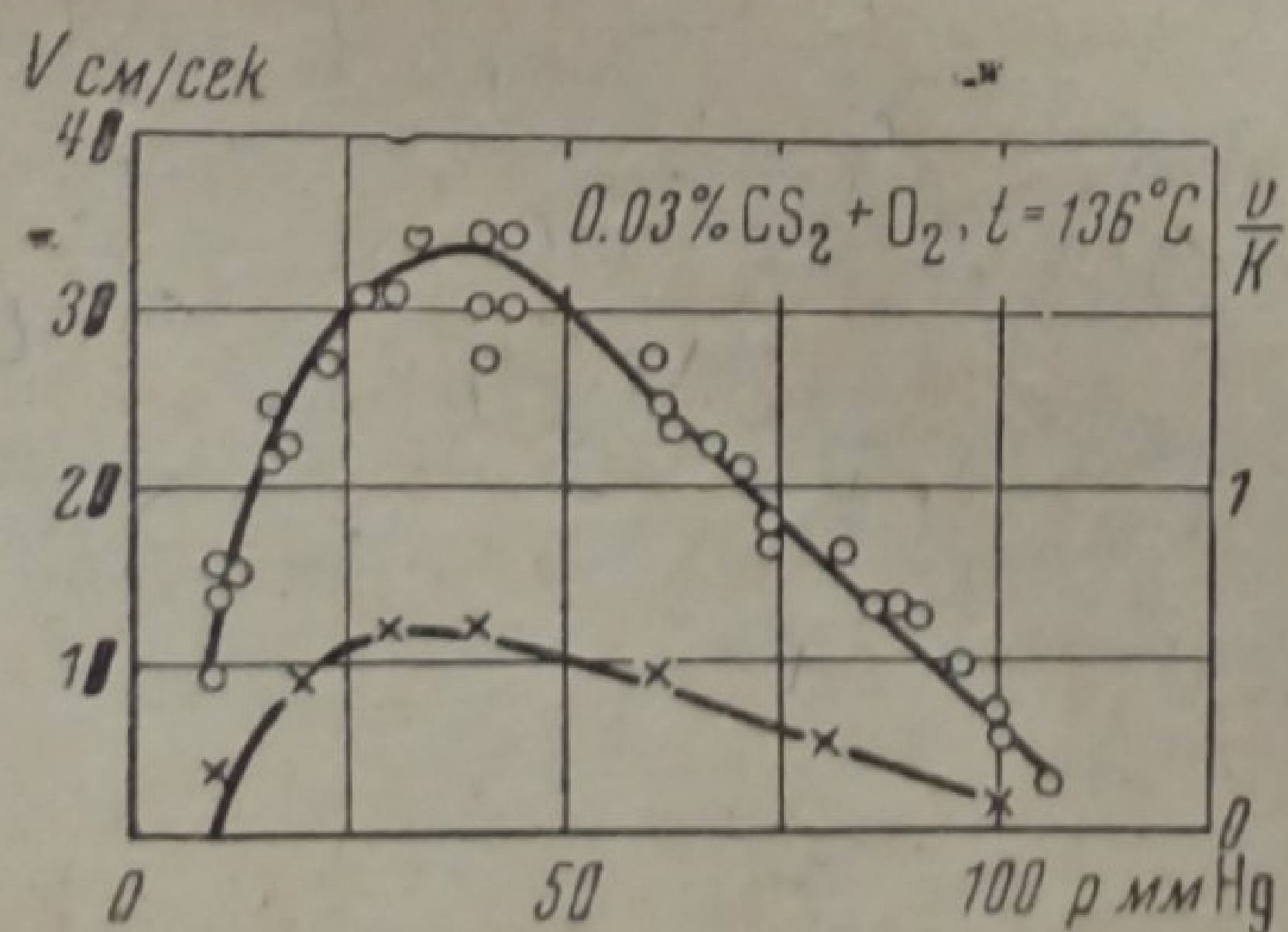


Рис. 23

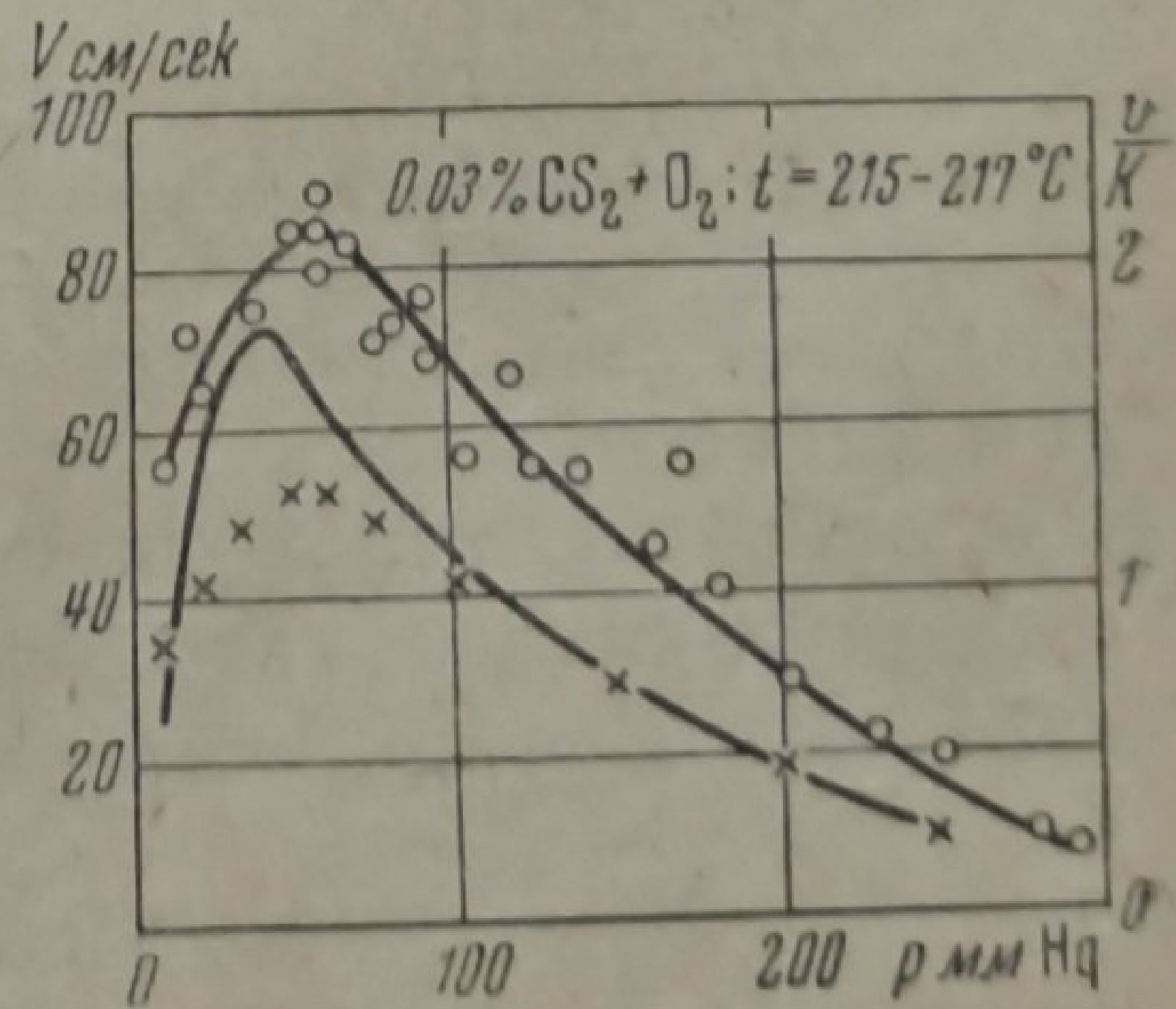


Рис. 24

В результате подбора была получена следующая таблица значений (табл. 4) p_1 , которые изображены на рис. 9 и 10 в усредненном виде.

Установить постоянство значений K для каждой данной кривой было нетрудно, но гораздо труднее было найти абсолютное значение ее, необходимое для приведения формулы (26) в количественное соответствие с экспериментальными данными.

Исходя из анализа кривых рис. 15—24 и зависимости их от температуры и содержания кислорода в смеси, удалось найти достаточно рациональное выражение для величины K следующего вида:

$$K = 56 \frac{T}{410} \cdot \frac{[O_2]}{p}. \quad (34)$$

Таким образом, были установлены значения всех параметров формулы (26) для вычисления теоретических кривых.

Для экспериментальной проверки формулы (26) наблюдаемые значения скорости V делились на соответствующее значение постоянной K ¹⁾ и полученные таким образом значения $\frac{V}{K}$ наносились крестиками на рис. 15—24. Масштаб величины $\frac{V \text{ см/сек}}{K}$ изображен на правой шкале.

Как мы видим, крестики весьма точно совпадают со сплошными кривыми, что показывает, что теоретическая формула для скорости распространения (23—26) не только качественно, но и строго количественно описывает экспериментальный материал. Некоторые отклонения показывают лишь две кривые (рис. 17 и 24).

В первом случае нам был неизвестен верхний предел, и его пришлось получить далекой экстраполяцией экспериментальной кривой 4 рис. 7.

Полученное при этом значение $p_2 = 2200 \text{ мм}$ (с помощью которого и построена нижняя кривая рис. 17), повидимому, несколько мало. Полное согласие получается при $p_2 = 3000 \text{ мм}$.

Во втором случае расхождение вблизи максимума, видимо, связано с очень большими экспериментальными ошибками в измерении скоростей распространения, превосходящих 80 см/сек .

Диаметр сосуда не входит непосредственно в формулу (26) и должен проявляться только через изменение нижнего предела распространения, причем p_1 должно быть обратно пропорционально диаметру. Учитывая это и беря соответствующие значения, можно из формулы (26) вычислить значения скорости распространения пламени в воздушной смеси $0,03\% \text{ CS}_2$ для двух молибденовых трубок диаметром 20 и 42 мм. Сплошными кривыми на рис. 25 изображены теоретические значения скоростей, вычисленных по формуле (26), в которой $p_2 = 1,1 p_{2 \text{ набл}}$, равное 220 мм Hg , в соответствии с теорией

взято одинаковым для обеих трубок; p_1 для трубки диаметром 20 мм взято из табл. 3, а для трубки диаметром 42 мм p_1 взято в два раза меньше, чем для трубки 20 мм. Наблюдаемые значения скорости нанесены в виде точек для трубки диаметром 42 мм и крестиков — для трубки диаметром 20 мм.

Как мы видим, теоретические кривые хорошо отражают специфику действия диаметра трубки на кривые зависимости скорости от давления.

Как мы видим, теоретические кривые хорошо отражают специфику действия диаметра трубки на кривые зависимости скорости от давления.

Как мы видим, теоретические кривые хорошо отражают специфику действия диаметра трубки на кривые зависимости скорости от давления.

Как мы видим, теоретические кривые хорошо отражают специфику действия диаметра трубки на кривые зависимости скорости от давления.

¹⁾ Ясно, что K для каждой кривой различно в зависимости от температуры T и содержания кислорода $\frac{[O_2]}{p}$ в смеси.

Согласно формуле (23) константа K пропорциональна корню из коэффициента диффузии активного центра в газовой смеси.

Поэтому можно было считать, что при замене азота воздуха гелием скорости распространения пламени возрастут.

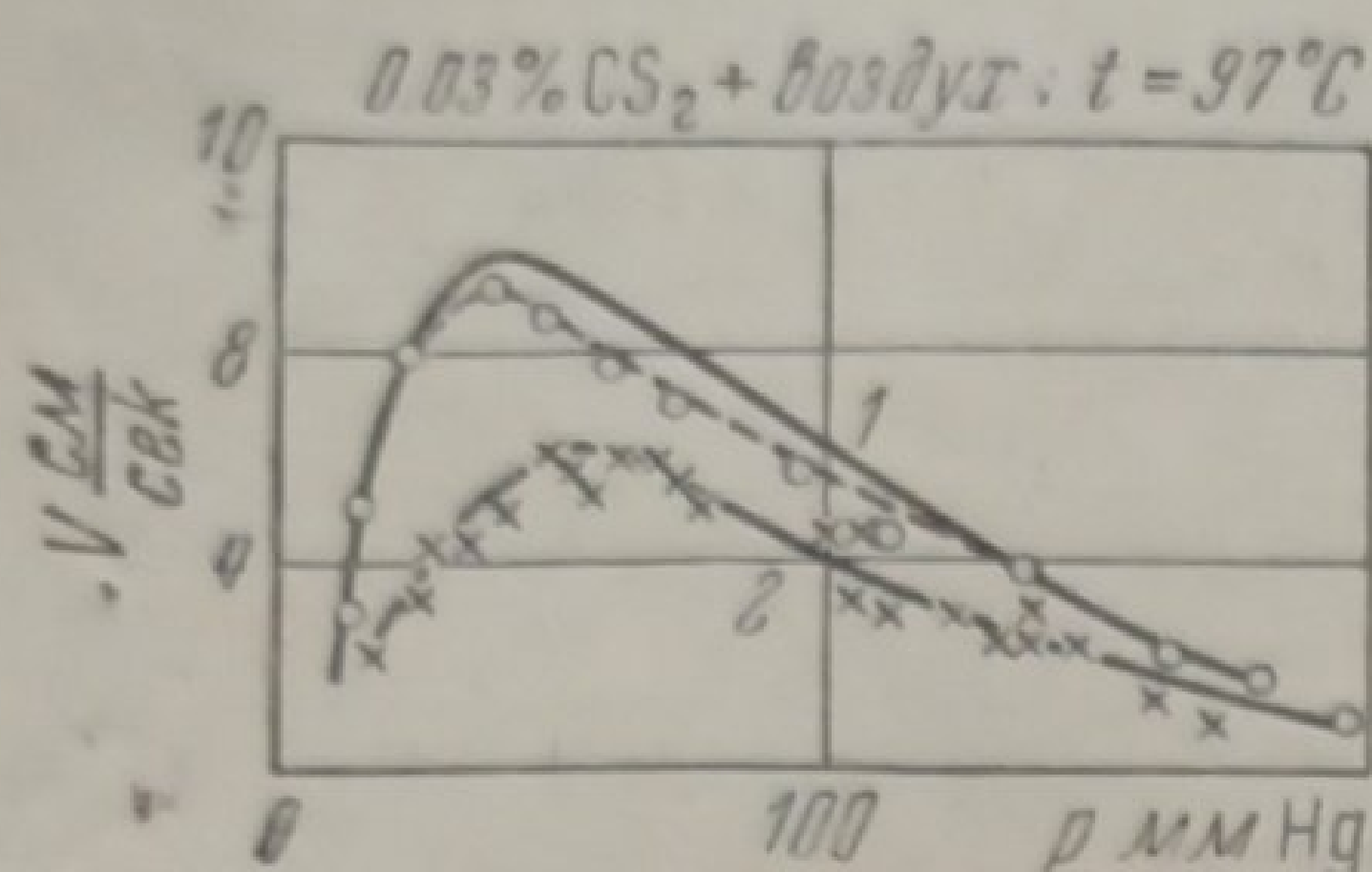


Рис. 25

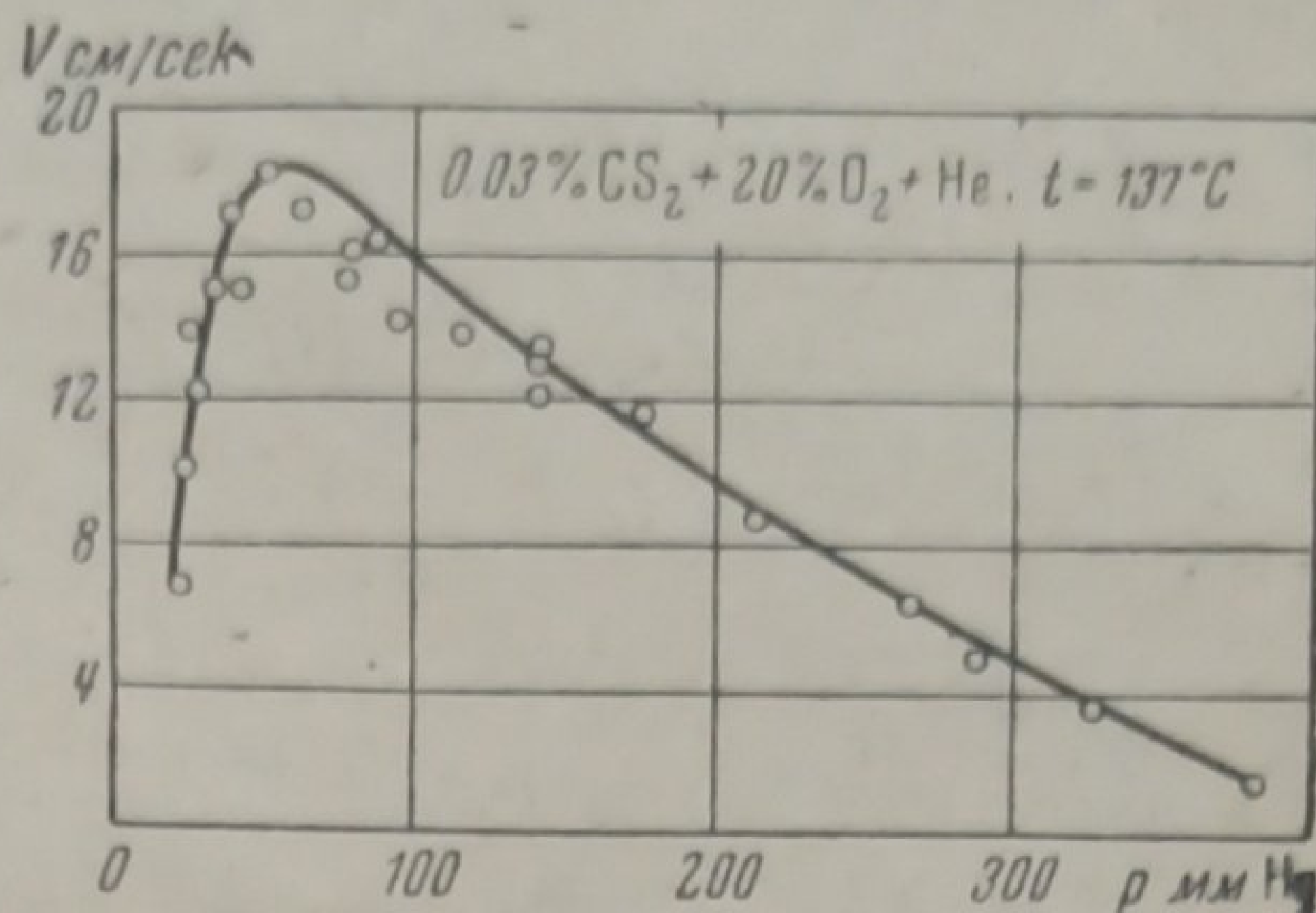


Рис. 26

На рис. 26 точками изображены экспериментальные значения скорости распространения пламени в смеси 0,03% $CS_2 + (20\% O_2 + 80\% He)$ при температуре 137° .

Для сопоставления с теорией и вычисления константы k для гелиевой смеси была вычислена функция:

$$\frac{1-\alpha}{V\sqrt{\alpha}} = \frac{1 - \left(\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2} \right)}{\sqrt{\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2}}} = F.$$

Значение p_2 было найдено из экспериментально определенного верхнего предела для гелиевой смеси при 137° :

$$p_2 = p_{2 \text{ набл}} \cdot 1,1 = 420 \text{ мм Hg}.$$

В соответствии с теорией p_1 был взят тот же, что и для воздушной смеси ($p_1 = 10$). Деля экспериментальные значения V на значение функции F , мы обнаружили, что величина $K = \frac{V}{F}$ при всех давлениях сохраняет постоянное значение, равное 14,6 против 11,2 для воздушной смеси при той же температуре.

Вычисленные по формуле (26) скорости V с константой K , равной 14,6, изображены сплошной кривой на рис. 26. Совпадение экспериментальных точек и кривой иллюстрирует степень точности наших теоретических рассуждений.

Мы видим, что отношение

$$\frac{K_{\text{гелий}}^2}{K_{\text{воздух}}^2} = 1,22. \tag{35}$$

Проверка правильности полученного для гелиевой смеси значения K была сделана по экспериментальным данным, полученным при температуре 97° . Беря для этой температуры $K_{\text{гелий}} = 1,22$ и $K_{\text{воздух}} = 13,2$, $p_1 = 20 \text{ мм Hg}$ и $p_2 = 1,1$, $p_{2 \text{ набл}} = 280 \text{ мм Hg}$ и подставляя эти значения в формулу (26), получим кривую, изображенную на рис. 27 сплошной линией, хорошо совмещающуюся с экспериментальными данными.

Согласно теории (27) квадрат отношения постоянных K должен равняться отношению коэффициентов диффузии активного центра в смеси, содержащей 80% гелия в качестве разбавителя, и в воз-

душной смеси. Величина $\frac{K^2_{\text{гелий}}}{K^2_{\text{воздух}}} = 1,46$ приблизительно соответствует теоретически требуемому отношению коэффициентов диффузии в двух указанных смесях при вероятных предположениях о молекулярном весе активного промежуточного продукта. Делать из этих опытов какие-либо определенные заключения о массе активного

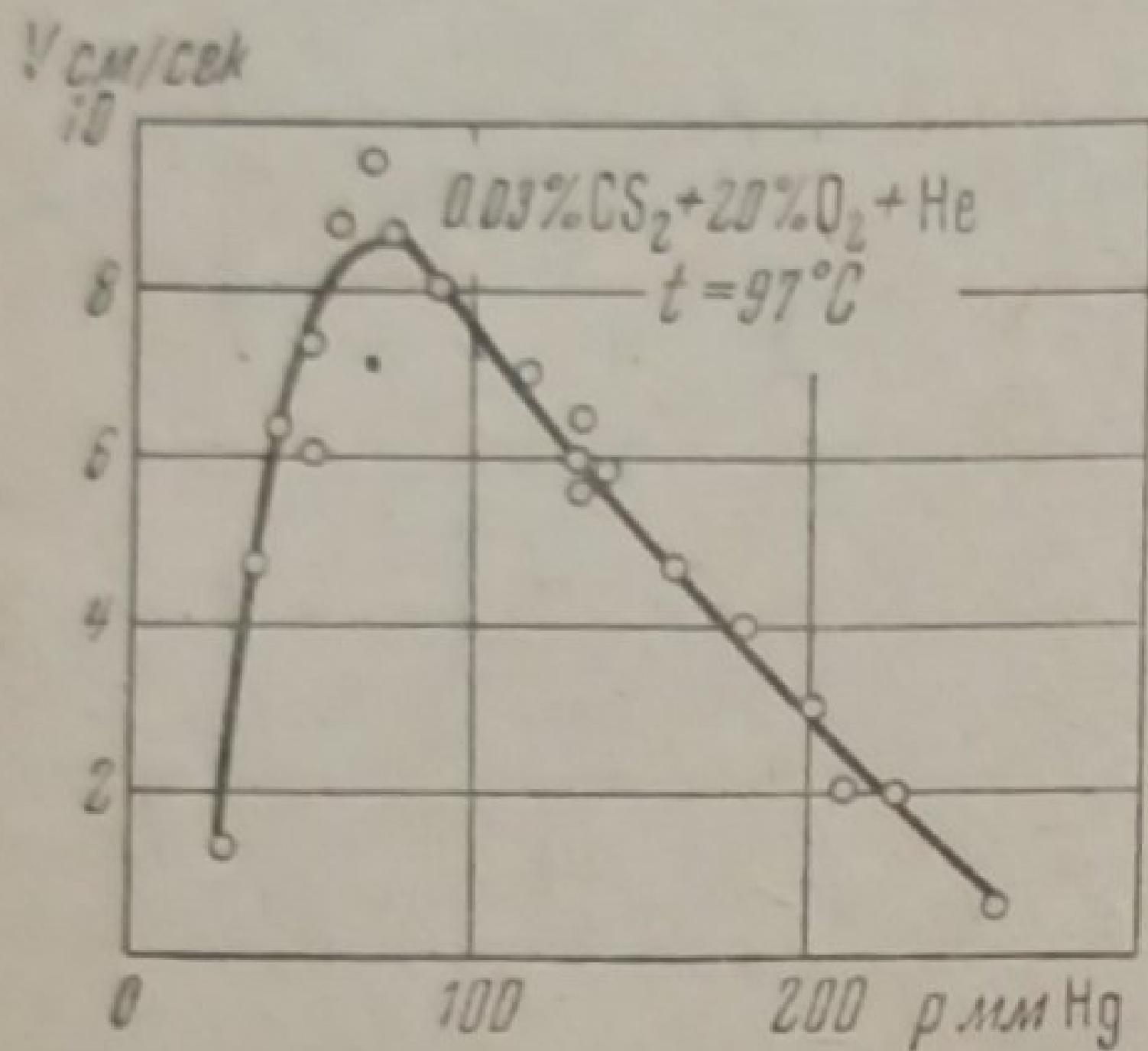


Рис. 27

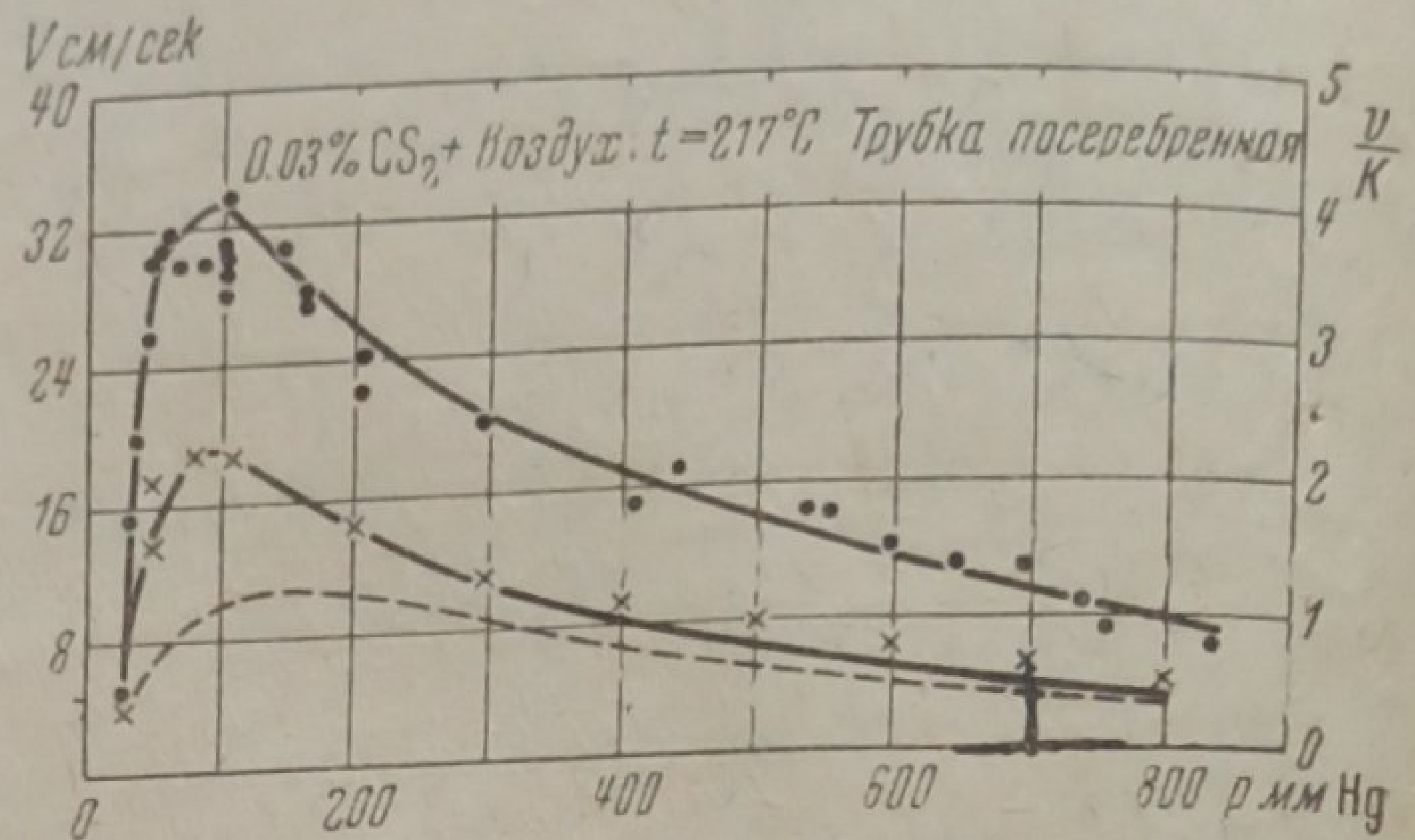


Рис. 28

центра пока преждевременно, хотя дальнейшее развитие экспериментов может сделать это возможным.

Уже при рассмотрении пределов распространения пламени было показано, что формула, выведенная в предположении $m=0$, неприложима к случаю посеребренной изнутри трубки. К тому же следствию приводит изучение скоростей распространения пламени в посеребренной трубке.

На рис. 28 точками нанесены опытные данные для скорости распространения пламени в воздушной смеси 0,03% CS_2 при температуре 217° , полученные в посеребренной трубке. Крестиками нанесены значения, полученные в результате деления усредненного значения скорости на постоянную K , согласно формуле (34) для воздушной смеси при температуре 217° , равную 13,4.

Пунктиром проведена кривая $\frac{V}{K}$, рассчитанная по формуле (26).

Ясно видно, что пунктирная кривая и по характеру и по абсолютным значениям не совмещается с крестиками, т. е. с экспериментальными данными. Но, как и в случае пределов распространения пламени, можно получить вполне удовлетворительное совпадение, если для посеребренной трубки положить $m=1$. Формула (27) для скорости распространения пламени при $m=1$ приведена на стр. 1709.

Если в эту формулу подставить значения p_1 и p_2 для посеребренной трубки (с указанными ранее поправками) при температуре 217° и вычислить значения $\frac{V_{\text{см/сек}}}{K}$, то получим кривую, которая, как видно из рис. 28, вполне хорошо совмещается с крестиками, т. е.

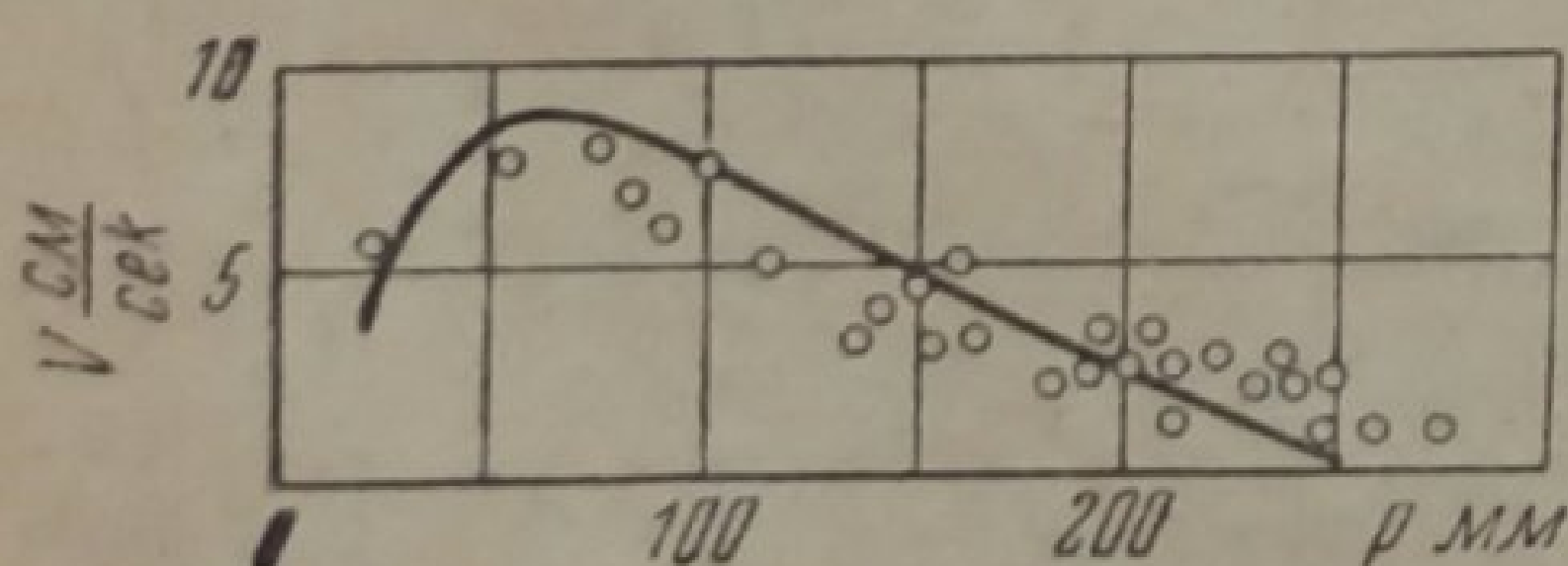


Рис. 29

и по характеру и по величине вполне соответствует экспериментальным данным.

В заключение этого параграфа приведем рис. 29, на котором нанесены единичные опыты по измерению скорости распространения пламени для воздушной смеси 0,03% сероуглерода при температуре 110° , полученные более чем в 15 различных трубках, из которых большинство относится к категории «испорченных».

Сплошной линией проведена теоретическая кривая по формуле (26).

10. Зависимость скорости распространения пламени от температуры

Меняя при постоянном давлении смеси температуру трубки, по которой распространяется пламя, мы получили экспериментальные кривые зависимости скорости распространения от температуры (температурный разрез).

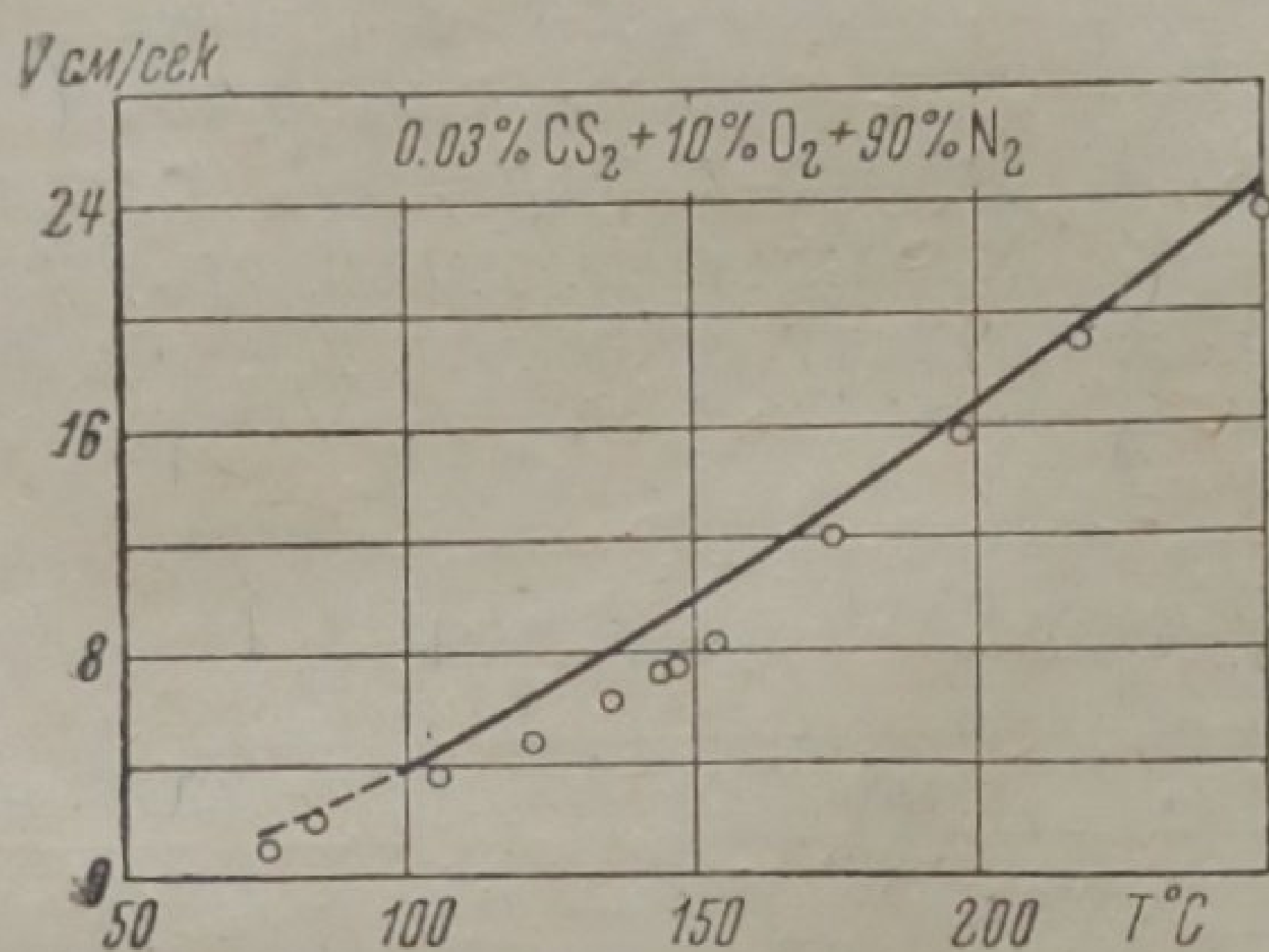


Рис. 30

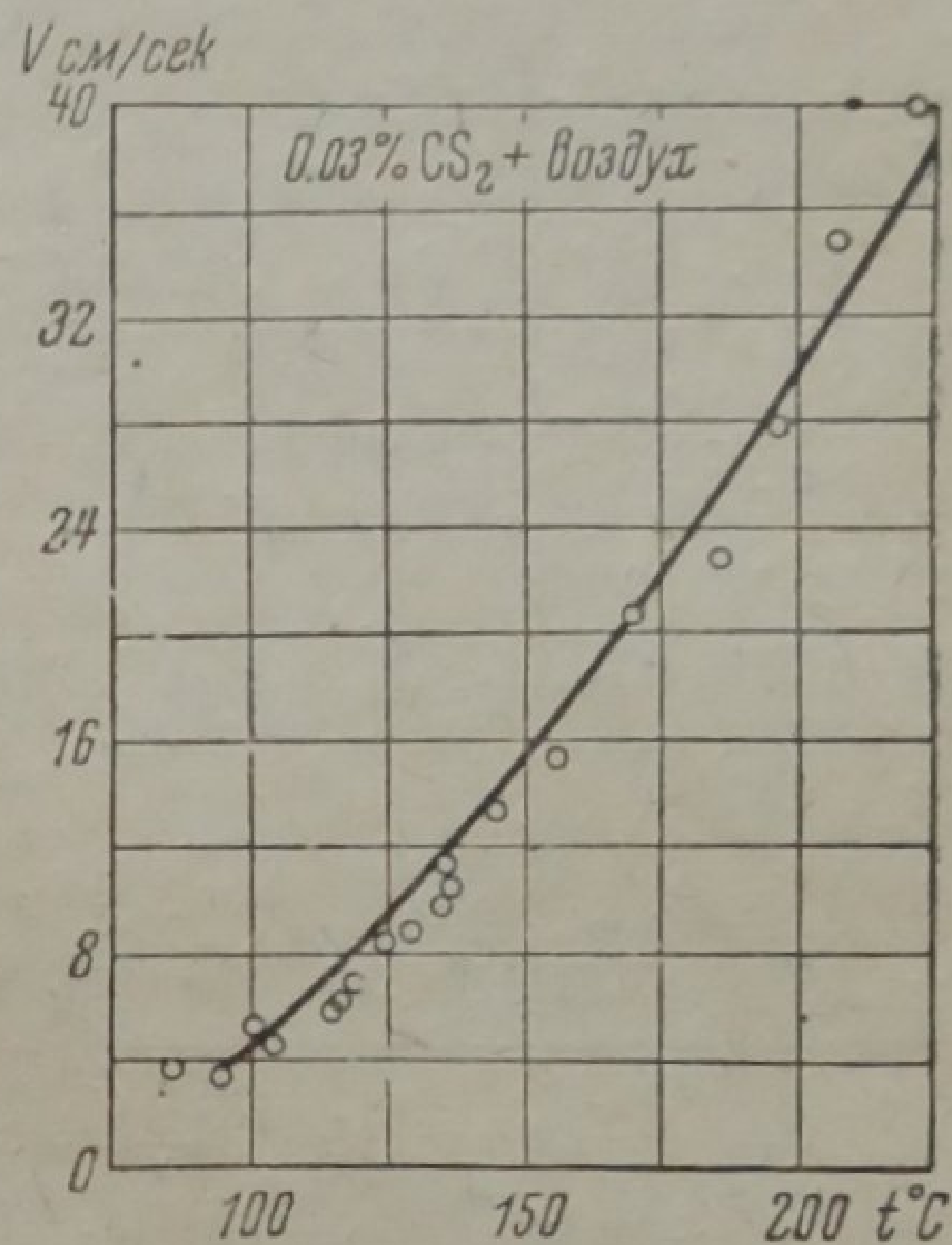


Рис. 31

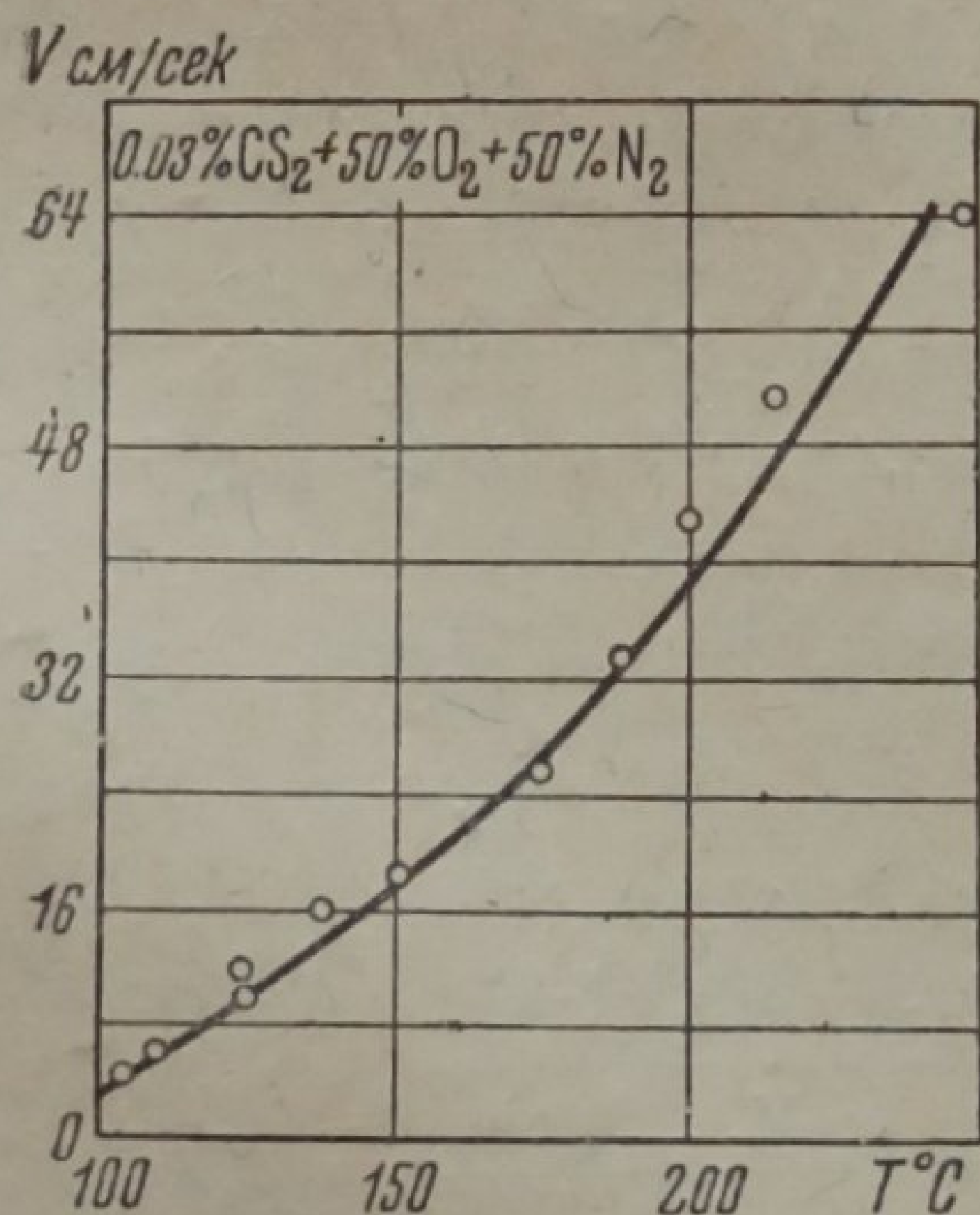


Рис. 32

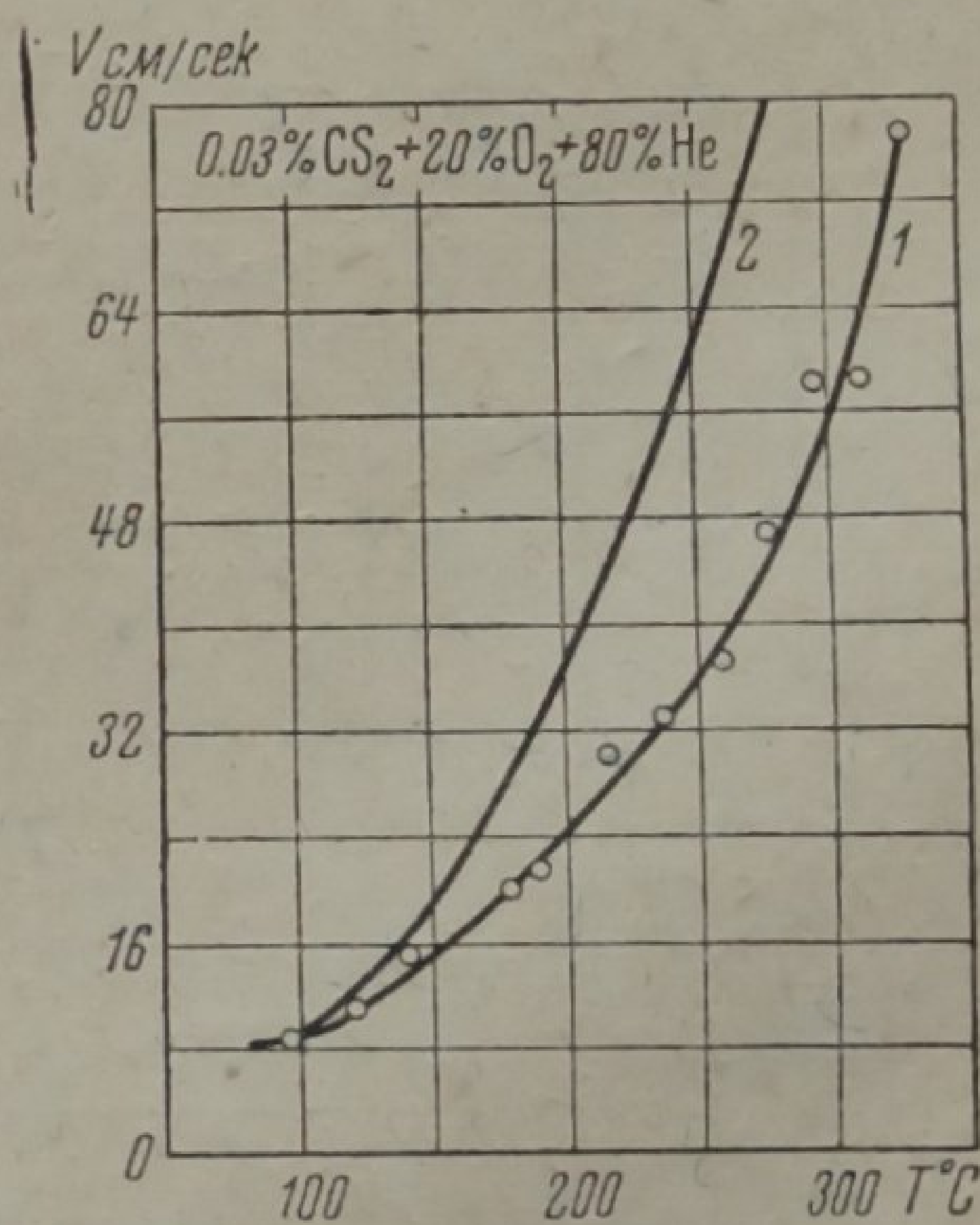


Рис. 33

На рис. 30, 31, 32 и 33 изображены экспериментальные результаты для давления 100 мм Нг для смесей с различным содержанием кислорода.

Согласно теоретической формуле

$$V = 56 \frac{T}{410} \cdot \frac{[O_2]}{p} \frac{1 - \frac{p_1}{p} - \frac{p}{p_2}}{\sqrt{\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2}}} = KF$$

скорость распространения при постоянном давлении меняется с температурой в соответствии с изменением от температуры пределов p_1 и p_2 и величины K , значение которой меняется пропорционально абсолютной температуре. При заданном давлении p , подставляя в формулу соответствующие той или иной температуре значения K и значения p_1 и p_2 из кривых рис. 9, 6 или 7, с соответствующей поправкой для p_2 , мы получим теоретические кривые скорости V как функции температуры¹⁾.

Произведенные таким образом расчеты зависимости скорости распространения пламени от температуры для давления 100 мм изображены в виде сплошных кривых на рис. 30—32. На рис. 33 приведена экспериментальная кривая 1 и теоретическая 2 для смеси 0,03% $CS_2 + 20\% O_2 + 80\% He$.

Из рисунков видим, что для смесей, содержащих 20 и 50% кислорода, теоретические кривые довольно хорошо совпадают с экспериментальными данными. Совпадение гораздо хуже для смеси, содержащей 10% кислорода, и особенно для смеси, содержащей 20% кислорода и 80% гелия. Для более высоких давлений совпадение теоретических значений с экспериментальными данными, как это видно из табл. 5, 6, 7, менее удовлетворительно для всех смесей.

Таблица 5

Смесь 0,03% $CS_2 + 20\% O_2 + 80\% N_2$; трубка $d=20$ мм

$t^\circ C$	p_1	$(p_2)_{набл}$	$p=50$ мм			$p=200$ мм			$p=300$ мм		
			F	V см/сек		F	V см/сек		F	V см/сек	
				вы- числ.	набл.		вы- числ.	набл.		вы- числ.	набл.
100	17	183	0,53	5,3	5	—	—	—	—	—	—
125	11,5	300	1,02	11,2	8,5	0,42	4,6	4	—	—	—
150	9	460	1,36	16	14	0,84	10	10	0,46	5,4	7
175	6,5	740	1,9	23	21	1,4	17	18,5	1,0	12	15
200	5	860	2,19	28	30	1,63	21	26	1,16	15	23
220	4	1200	2,6	36	40	2,1	29	32	1,66	23	29

Таблица 6

Смесь 0,03% $CS_2 + 50\% O_2 + 50\% N_2$; давление 20 мм Hg; трубка $d=20$ мм

$t^\circ C$	p_1	$(p_2)_{набл}$	F	V см/сек	
				вы- числ.	набл.
100	17	95	—	—	4
125	11,5	143	0,39	10,6	10
150	9	200	0,62	18	18
175	6,5	283	1,0	30	26
200	5	380	1,28	42	39
225	4	500	1,72	57	53

¹⁾ Необходимо отметить, что значения p_2 часто приходилось брать из экстраполяции экспериментальных кривых.

Таблица 7

Смесь 0,03% CS₂+10% O₂+90% N₂; трубка d=20 мм

t° С	p ₁	(p ₂)набл.	Давление 200 мм			Давление 300 мм		
			F	V см/сек		F	V см/сек	
				вы-числ.	набл.		вы-числ.	набл.
100	17	324	0,43	2,2	2	0,1	0,5	—
125	11,5	513	0,96	5,2	4	0,56	3	1
150	9	758	1,36	8	7	0,98	5,7	4,5
175	6,5	1000	1,7	10,4	10,5	1,32	8	8,5
200	5,5	1380	2,7	15	15	1,8	11,6	12,5

На рис. 34 точками изображены экспериментальные результаты, полученные в трубке диаметром 42 мм для воздушной смеси и давлении 50 и 100 мм Hg.

Для сопоставления экспериментальных данных с теорией значения K и p₂, как и раньше, брались одинаковые с трубкой диаметром 20 мм. Значения p₁ в соответствии с теорией брались в 2 раза меньше, чем для трубки диаметром 20 мм. Рассчитанные теоретические кривые изображены на рис. 34 сплошными кривыми, а для давлений 200 и 300 мм приведены в табл. 8.

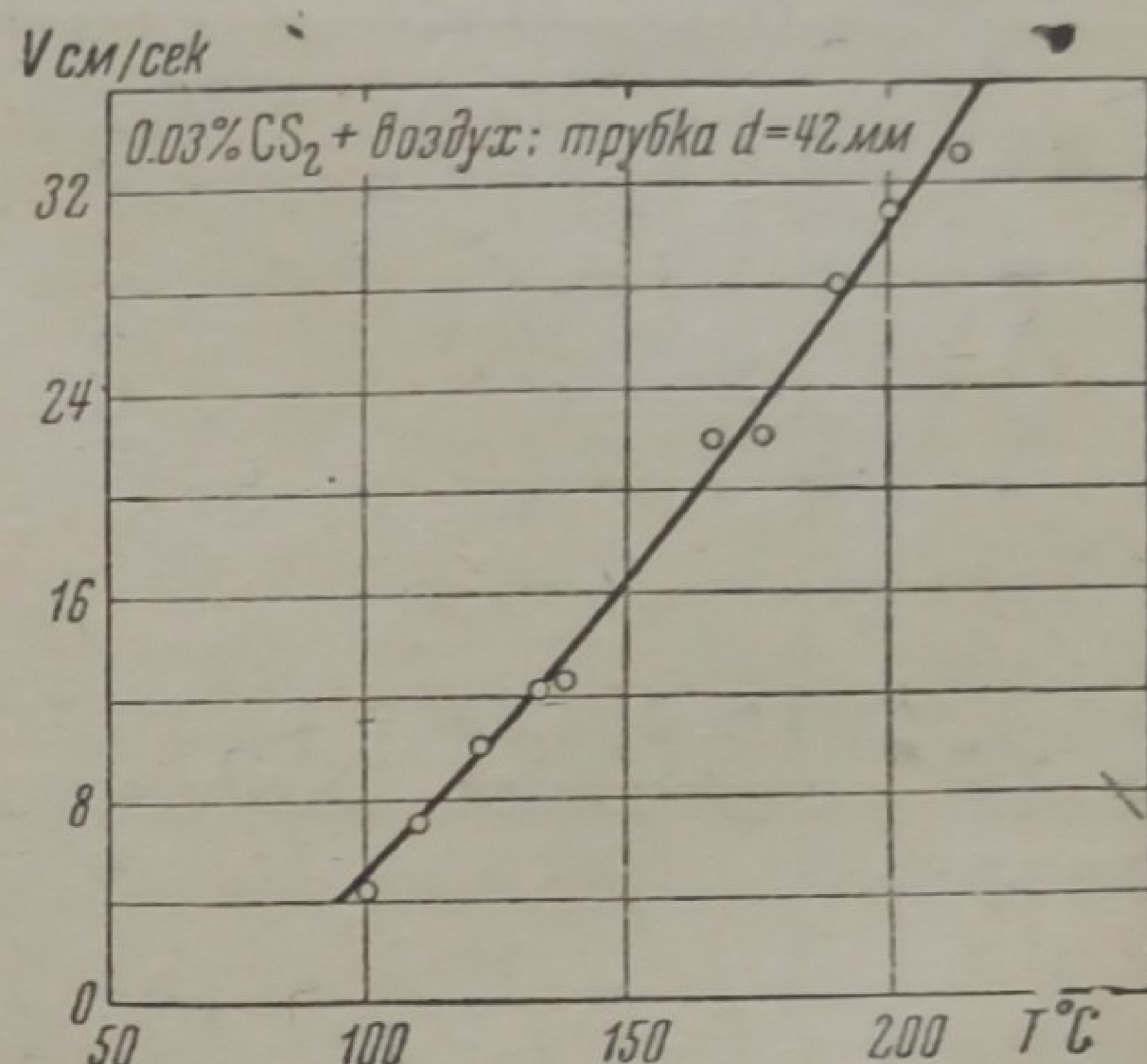


Рис. 34

Как уже указывалось ранее, опыты со смесью, содержащей 1% кислорода, очень затруднены из-за чрезвычайно малой интенсивности свечения пламени (последнее обстоятельство при измерении скоростей имеет еще большее значение, чем при нахождении пределов распространения). Поэтому нам не удалось получить здесь всего необходимого экспериментального материала, так что мы, например, не имеем ни одной внушающей доверия кривой по зависимости скорости распространения пламени от давления, а имею-

Таблица 8

Смесь 0,03% CS₂+20% O₂+80% N₂; трубка d=42 мм

t° С	p ₁	(p ₂)набл.	Давление 200 мм			Давление 300 мм		
			F	V см/сек		F	V см/сек	
				вы-числ.	набл.		вы-числ.	набл.
125	5,7	295	0,34	3,7	4,5	—	—	—
150	4,5	470	0,9	10,4	11,5	0,45	5,2	7
175	3,7	630	1,13	13,8	18,5	0,72	9	13,5
200	2,7	850	1,54	20	25,5	1,08	14	20

щие в нашем распоряжении кривые по зависимости скорости распространения от температуры также не позволяют построить кривую $V = f(p)$, очень важную для детальной проверки теоретических формул на смесях с небольшим содержанием кислорода. Но все же имеющийся материал показывает, что скорости, вычисленные по формуле (26) и измеренные на опыте, отличаются друг от друга не более чем на 50%, как это видно из табл. 9, где приведены данные расчета и сопоставлены значения вычисленных из формулы скоростей и наблюдаемых для давлений 700 мм Hg.

Ввиду больших значений нижнего предела при расчете скорости по формуле (26) значение p_1 бралось не экстраполированное по кривой рис. 9, а непосредственно наблюдаемое. Значение p_2 получалось из экстраполяции кривых рис. 7 к 1% кислорода. Значение K определялось по прежней формуле.

Таблица 9

$t^{\circ} \text{C}$	p_1	p_2	$K = 56 \frac{T}{410} \frac{[\text{O}_2]}{p} \cdot 10^2$	Давление 700 мм Hg			
				$F = \frac{-(\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2})}{\sqrt{\frac{p_1}{p} + \frac{p}{p_2}}}$	V см/сек		
					вычисл.	набл.	
105	270	4 000	52	0,58	0,2	0,2	
116	160	5 000	53	0,68	0,36	0,34	
127	120	8 130	54	1,34	0,7	0,5	
132	100	9 600	56	1,6	0,9	0,6	
150	72	12 200	58	—	—	—	
175	40	15 850	61	—	—	—	

Гораздо бóльшие расхождения между вычисленными и измеренными скоростями получаются, как видно из табл. 10, для низких давлений.

Таблица 10

$t^{\circ} \text{C}$	Давление 200 мм Hg		Давление 100 мм Hg	
	V см/сек		V см/сек	
	вычисл.	набл.	вычисл.	набл.
116	0,12	0,4	—	—
127	0,27	0,6	—	—
132	0,4	0,7	—	—
150	0,6	1,3	0,2	0,4
175	—	—	0,6	0,7
200	—	—	0,9	1,6
225	—	—	1,4	3,0
250	—	—	1,8	4,5
275	—	—	2,1	6,0
300	—	—	2,4	~8

Но то обстоятельство, что вычисленные и наблюдаемые значения скорости оказываются одного порядка, показывает, что выражения

$$K = 56 \frac{T}{410} \frac{[\text{O}_2]}{p} \quad \text{и} \quad p_2 = K_2 e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{p}{[\text{O}_2]} \cdot 4,5 \cdot 10^4 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{как функции}$$

концентрации кислорода соблюдаются в пределах от 100 до 10% O_2 вполне точно, а в пределах от 10 до 1% O_2 — приближенно.

Ориентировочные опыты по определению значений скорости распространения пламени в смеси 0,03% сероуглерода, содержащей 0,1% O_2 (остальное азот), обнаруживают значительные отклонения от теоретически вычисленных скоростей (примерно на один порядок величины), что впрочем частично может быть связано с неудовлетворительным определением нижнего предела, который в этом случае (при $p_2 = 400\,000$ и выше) играет доминирующую роль в теоретической формуле.

Ленинград
Институт химической физики и
Физико-химическая лаборатория
Академии Наук СССР

Поступило в редакцию
11 августа 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
 2. Кокочашвили, *Z. physik. Chem.*, **23**, 431, 1933; Дубовицкий, *Phys. Z. Sov. J.*, 586, 1933; Налбандян, *Trans. Farad. Soc.*, **29**, 606, 1933; Хиншельвуд и Ключиус, *Proc. Roy. Soc.*, **123**, 589, 1930; Мельвиль, *J. Phys. Chem.*, **2**, 739, 1934; Эмелеус, *J. Chem. Soc.*, 677, 1936.
 3. Гольдман, *Z. physik. Chem.*, **5**, 307—326, 1929.
 4. Ляйцестер, *Chem. a. Ind.*, **52**, № 42, *Trans.*, 341, 1933.
 5. Попильский и Семенов (в печати).
 6. Франк-Каменецкий, *ДАН*, **19**, 693, 1938.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

XV. ХОЛОДНОЕ И ГОРЯЧЕЕ ПЛАМЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА

К. И. Ермакова, А. П. Ермолова и М. Б. Нейман

Определены области холодного и горячего пламени метилового эфира. Внутри области холодного пламени имеются четыре зоны, характеризующиеся различными типами кинетических кривых.

Исследовано влияние примеси перекиси этила на период индукции холодного и горячего пламени метилового эфира.

Результаты опытов подтверждают правильность перекисной теории образования холодного пламени.

В предыдущих работах этой серии^{1,2,3,4} были исследованы условия образования холодного пламени в смесях пентана и бутана с кислородом и установлены основные закономерности в изменении периода индукции при изменении температуры, давления, состава смеси и некоторых других факторов.

Экспериментальные факты, установленные в цитированных выше работах, были истолкованы с точки зрения перекисной теории образования холодного пламени.

Согласно этой теории во время периода индукции накапливаются органические перекиси. Когда их концентрация достигает критического значения x_k , перекиси претерпевают взрывное разложение. Образующиеся при этом распаде радикалы индуцируют окисление углеводорода, причем образуется фронт холодного пламени.

М. Нейман и П. Тутакин⁵ прямыми экспериментами доказали правильность основных положений перекисной теории образования холодного пламени. Кроме того, они показали, что примесь перекиси сокращает период индукции холодного пламени. Приближенный метод количественного учета сокращения периода индукции под влиянием примеси перекиси дан в обзорной статье одного из авторов настоящей работы⁶. Более точная формула выведена в работе Блата, Гербер и Неймана⁷.

В последней работе критическая концентрация перекиси этила и гидроперекиси метила определялась двумя методами. Первый метод заключался в нахождении той минимальной концентрации органической перекиси, которая необходима для индуцирования холодного пламени в смеси углеводорода с кислородом.

Этот метод применялся при низких температурах, когда углеводород, не сенсibilизированный добавкой перекиси, не образует холодного пламени.

Второй метод заключался в исследовании сокращения периода индукции τ холодного пламени под влиянием примеси перекиси x .

По мере увеличения x период индукции закономерно сокращался, так что можно было установить вид функции:

$$\tau = f(x).$$

(1)

Значение критической концентрации перекиси x_k определялось экстраполяцией из условий $x = x_k$, когда $\tau = 0$.

Ясно, что второй метод может применяться лишь при сравнительно высоких температурах, когда углеводород и в отсутствие примеси перекиси образует холодное пламя.

Определение критической концентрации перекисей по первому методу привело к заключению, что при повышении температуры от 200 до 250° x_k закономерно убывает.

При более высоких температурах критическая концентрация перекисей определялась вторым методом, причем оказалось, что при повышении температуры от 300 до 320° x_k сравнительно быстро растет.

Различие знаков производной $\frac{dx_k}{dT}$, определенной двумя различными методами, может быть связано либо с изменением механизма процесса при переходе к более высоким температурам, либо с тем, что два примененных метода дают несравнимые результаты.

Выяснение этого вопроса было бы возможно, если бы удалось определить x_k двумя методами в одной и той же области температур.

Для указанной цели необходимо исследовать влияние примеси перекисей на период индукции холодного пламени такого вещества, которое образует холодное пламя при 200 — 250° .

В качестве такого вещества можно выбрать один из простых эфиров.

По данным Гибянского⁸, смеси этилового эфира с кислородом образуют холодное пламя при температурах от 175° . Примерно при такой же температуре холодное пламя образуется в воздушных смесях этилового эфира, как это видно из подробного исследования Тоуненда и Чемберлена⁹. В смесях диизопропилового эфира с воздухом, по данным А. В. Белова¹⁰, холодное пламя образуется при температуре около 240° .

В качестве объекта настоящего исследования мы выбрали диметиловый эфир, холодное пламя которого до сих пор еще никем не наблюдалось.

Описание методики

Методика эксперимента сводилась к наблюдению холодного пламени в смеси, впускаемой в предварительно эвакуированный кварцевый сосуд, нагретый до определенной температуры.

Примененная нами установка не отличалась существенно от установки, описанной в работе Неймана и Тутакина⁵.

Образование холодного пламени наблюдалось либо визуально, либо путем съемки индикаторных диаграмм изменения давления во время реакции.

Периоды индукции холодного и горячего пламени при визуальном наблюдении определялись при помощи секундомера.

В случае применения фоторегистрации периоды индукции определялись путем измерения индикаторных диаграмм.

После каждого опыта реакционный и перепускной сосуды, мембранный индикатор и все соединительные трубки тщательно откачивались до давления 10^{-5} мм. Реакционный сосуд после 2—3 опытов активировался и давал хорошо воспроизводимые результаты.

Метиловый эфир, применявшийся в настоящей работе, был приготовлен по методу Эрленмейера и Крихбаумера¹¹.

80 мл метилового спирта удельного веса $0,786$ и 60 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$) осторожно вливались в колбу, помещенную в масляной бане. Эфир, образующийся при нагревании масляной бани до 140° , очищался пропусканием через два дрекселя с 50% NaOH и конденсировался в приемнике, охлаждаемом жидким воздухом. Далее эфир подвергался двукратной фракционированной перегонке, и чистота полученного препарата определялась путем измерения давления пара при различных температурах.

Результаты этих измерений приведены в табл. 1. Полученные нами данные хорошо совпадают с результатами измерений Мааса и Бумера¹² и Реньо¹³, что свидетельствует о чистоте примененного нами эфира.

Перекись этила готовилась по Байеру и Виллигеру¹⁴ из диэтилсульфата и 12% перекиси водорода. Полученная перекись этила промывалась 30% NaOH и водой для удаления спирта и эфира и сушилась поташом. Далее перекись подвергалась перегонке, причем для опытов применялась фракция, кипящая при 63,5—65°.

Кислород готовился электролизом 15% раствора NaOH и освобождался от примеси водорода пропусканием через нагретую до 200°.

Полученный газ конденсировался в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и подвергался разгонке. Для опытов бралась средняя фракция.

Таблица 1

$T^{\circ}\text{C}$	-60	-50	-45	-30	-25
$P_{\text{мм}}$	117	212	309	549	743

трубку с палладированным асбестом,

Результаты эксперимента

Кинетика окисления метилового эфира нами исследовалась в интервале температур 320—400° при давлениях от 40 до 90 мм.

О скорости окисления мы судили по приросту давления в реакционном сосуде. Так как даже при наиболее низких из исследованных нами давлений реакция протекает с большой скоростью и заканчивается в течение 25—150 сек., мы записывали кривые $\Delta p = f(t)$ на светочувствительной бумаге при помощи мембранного индикатора и фоторегистра.

Для примера в табл. 2 приводятся данные, полученные нами в одном из опытов с кислородно-эфирной смесью. Коэффициент избытка кислорода α в этой смеси был равен 0,1.

Таблица 2

Наращение давления при реакции
в смеси $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$;
 $T = 375^{\circ}$; $p_0 = 70$ мм; $\alpha = 0,1$

$t_{\text{сек}}$	15	22	40	55	80	120
$\Delta p_{\text{мм}}$	7	12	14	17	19	21

Таблица 3

Зависимость скорости реакции от давления смеси $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$ при $T = 375^{\circ}$ и $\alpha = 0,1$

$P_{\text{мм}}$	w_0 мм/сек	$\frac{w_0}{P^3} \cdot 10^6$
50	0,24	1,96
70	0,60	1,84
90	1,40	1,92

Как следует из таблицы, реакция идет с максимальной скоростью в начале процесса. Лишь при более низких температурах на кривых можно наблюдать ускорение окисления в начале реакции.

При повышении давления реакция ускоряется, как видно из табл. 3, где приведены результаты нескольких опытов при температуре 375°.

Начальная скорость реакции растет с давлением по закону:

$$w_0 = ap^3, \quad (2)$$

как это следует из постоянства отношения $\frac{w_0}{P^3}$, приведенного в третьем столбце таблицы.

При повышении температуры скорость реакции также растет.

Для примера в табл. 4 приведены результаты серии опытов при постоянном давлении $p = 40$ мм.

Полученные нами данные могут быть описаны формулой:

$$w_0 = Ae^{-\frac{8000}{RT}} \quad (3)$$

Вычисленные по этой формуле значения w_0 приведены в последнем столбце табл. 4.

Объединяя формулы (2) и (3), мы получим следующую эмпирическую формулу:

$$w_0 = kp^3e^{-\frac{8000}{RT}} \quad (4)$$

Эта формула позволяет рассчитывать скорость окисления метилового эфира в исследованной нами области температур и давлений.

При повышении давления мы попадаем в область холодного пламени, которое возникает при впуске смеси в реакционный сосуд или после очень короткого периода индукции. Области холодного и горячего пламени, определенные нами для смесей метилового эфира с кислородом и воздухом, изображены на рис. 1.

В части А рис. 1 показана область горячего пламени 1 и области холодного пламени 2—5 в смеси $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$ при $\alpha = 0,1$.

Горячее пламя возникает через несколько секунд после впуска смеси в реакционный сосуд, как видно из примерной индикаторной диаграммы 1, изображенной в правой верхней части рисунка С.

Минимальное давление 240 мм, при котором еще может наблюдаться горячее пламя метилового эфира, отвечает температуре 240° . Повидимому, при более низких давлениях горячее пламя метилового эфира может возникнуть лишь в том случае, если температура реакционного сосуда значительно превышает 400° .

При подробном исследовании области холодного пламени мы столкнулись с интересным фактом существования различных типов кинетики холоднопламенного окисления метилового эфира. При незначительном изменении параметров p или T характер индикаторных диаграмм и цвет холодного пламени могут резко измениться.

Границы различных кинетических областей холоднопламенного окисления метилового эфира очерчены на рисунке пунктиром и отмечены цифрами 2—5. Соответствующие индикаторные диаграммы схематически изображены в части С рис. 1.

В области 2 холодное пламя

Таблица 4

Зависимость скорости окисления метилового эфира от температуры; $p = 400$ мм; $\alpha = 0,1$

$T^\circ\text{C}$	$w_{0\text{эксп}}$	$w_{0\text{выч}}$
320	1,78	1,8
350	2,5	2,4
400	3,65	3,7

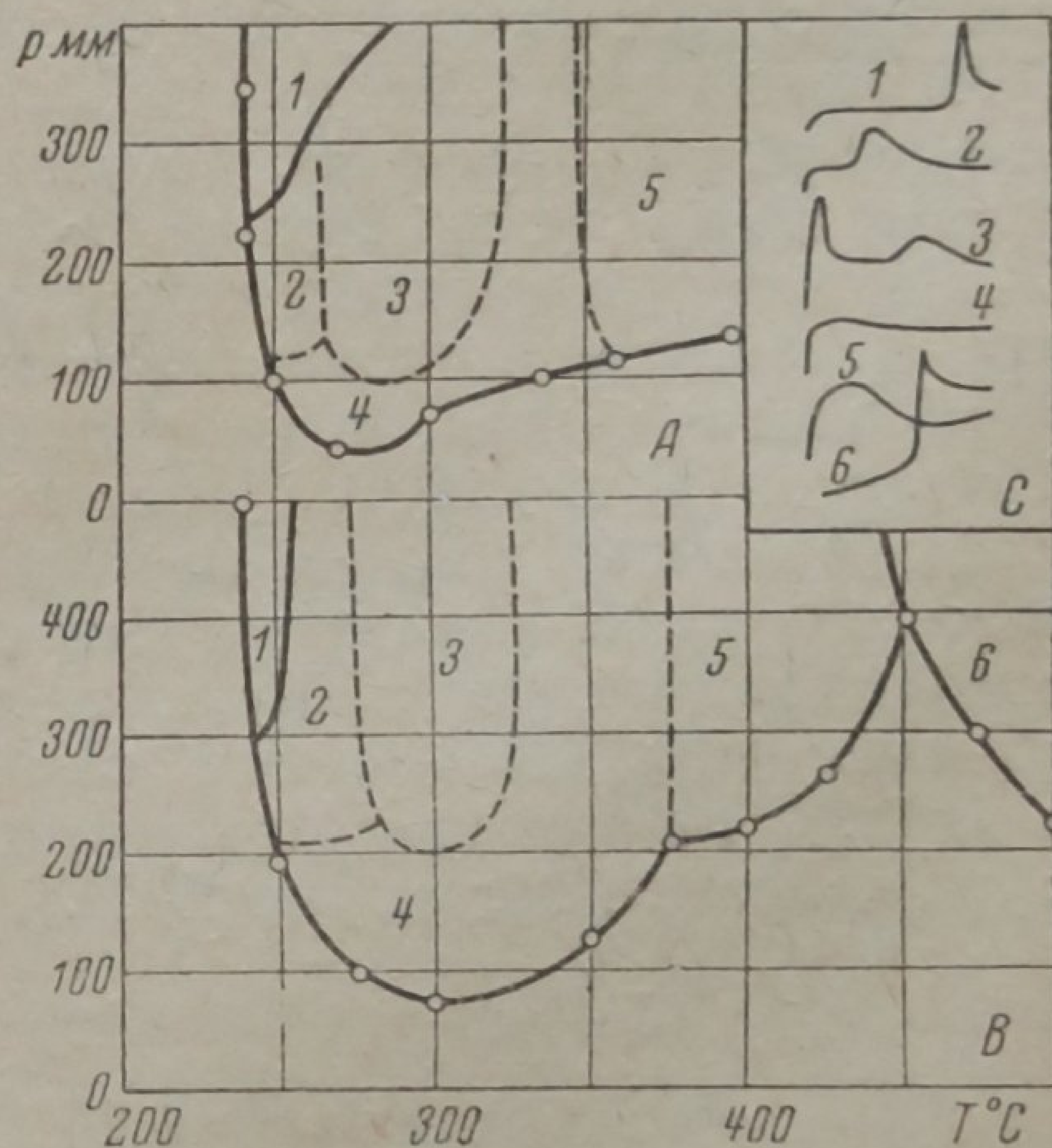


Рис. 1. Области холодного и горячего пламени в смесях метилового эфира с кислородом при $\alpha = 0,1$ (А) и метилового эфира с воздухом при $\alpha = 0,26$ (В); 1 и 6 — области горячего пламени; 2—5 области холодного пламени, характеризующиеся различным видом индикаторных диаграмм. Различные типы индикаторных диаграмм, снятых в областях 1—6, изображены в правом верхнем углу рисунка (С)

возникает после легко измеримого периода индукции и имеет голубовато-фиолетовый цвет.

При повышении температуры мы переходим в область 3. В этой области холодное пламя образуется во время впуска смеси в реакционный сосуд. Далее наблюдается падение давления, за которым через некоторый промежуток времени следует скачок давления, причем реакция не сопровождается видимым свечением.

При более низких давлениях наблюдается область 4, в которой холодное пламя образуется во время впуска смеси в реакционный сосуд. Реакция при этом идет сравнительно медленно и яркость холодного пламени весьма мала.

При температурах выше 350° мы попадаем в область 5 холодного пламени. Эта область характеризуется весьма короткими периодами индукции и яркозеленым цветом холодного пламени.

В недавно опубликованной работе Тоуненда и Хси¹⁵ описано зеленое пламя в смесях этилового эфира, гексана, пропана и метана с воздухом. Согласно спектроскопическим исследованиям Смита¹⁶ зеленый цвет пламени эфира и углеводородов при пониженных давлениях объясняется наличием в радиации полос, отвечающих длинам волн 4381 и 4737 Å, испускаемых возбужденными молекулами дикарбона.

Мы определили также области холодного и горячего пламени смеси метилового эфира с воздухом при $\alpha = 0,26$. Результаты этих опытов изображены на рис. 1 (часть B). В этом случае полностью повторилась картина, описанная нами для смеси метилового эфира с кислородом, с той только разницей, что при температурах выше 450° в воздушной смеси метилового эфира мы наблюдали горячее пламя (область 6). В этой области горячее пламя образуется в результате автокаталитической окислительной реакции, как видно из соответствующей индикаторной диаграммы 6. Во время периода индукции давление возрастает по экспоненциальному закону в согласии с теорией вырожденного взрыва Н. Н. Семенова¹⁷.

В конце периода индукции скорость реакции настолько велика, что выделяющееся тепло не успевает отводиться. В результате температура смеси начинает повышаться, и наступает тепловой взрыв.

Наличие различных кинетических зон со своеобразными закономерностями несомненно связано с цепным характером окисления метилового эфира, и для углубленного изучения механизма этих процессов потребуются постановка ряда специальных исследований.

Периоды индукции мы исследовали в зонах 1 и 2 холодного и горячего пламени метилового эфира. Как и в случае углеводородов, период индукции холодного пламени метилового эфира убывает при повышении температуры и давления. Для примера в табл. 5 приведены полученные нами данные для зависимости τ от p при температуре 260° .

Таблица 5

Зависимость периода индукции холодного пламени в смеси метилового эфира с кислородом от давления;
 $\alpha = 0,1; T = 260^\circ; p_0 = 45 \text{ мм}$

$p_{\text{мм}}$	115	165	180	190	210	235
Эксперим.	3,30	1,97	1,72	1,49	1,41	1,05
$\tau_{\text{сек}}$ Вычисл. по формуле (5)	3,32	2,20	1,68	1,43	1,26	1,06

Если экспериментальные точки изобразить в координатах $\lg \tau$ и $\lg (p - p_0)$, то через них можно провести прямую, как это видно из рис. 2. Таким образом зависимость периода индукции холодного пламени метилового эфира от давления может быть описана формулой Айвазова и Неймана ²

$$\tau (p - p_0)^n = \text{const.} \quad (5)$$

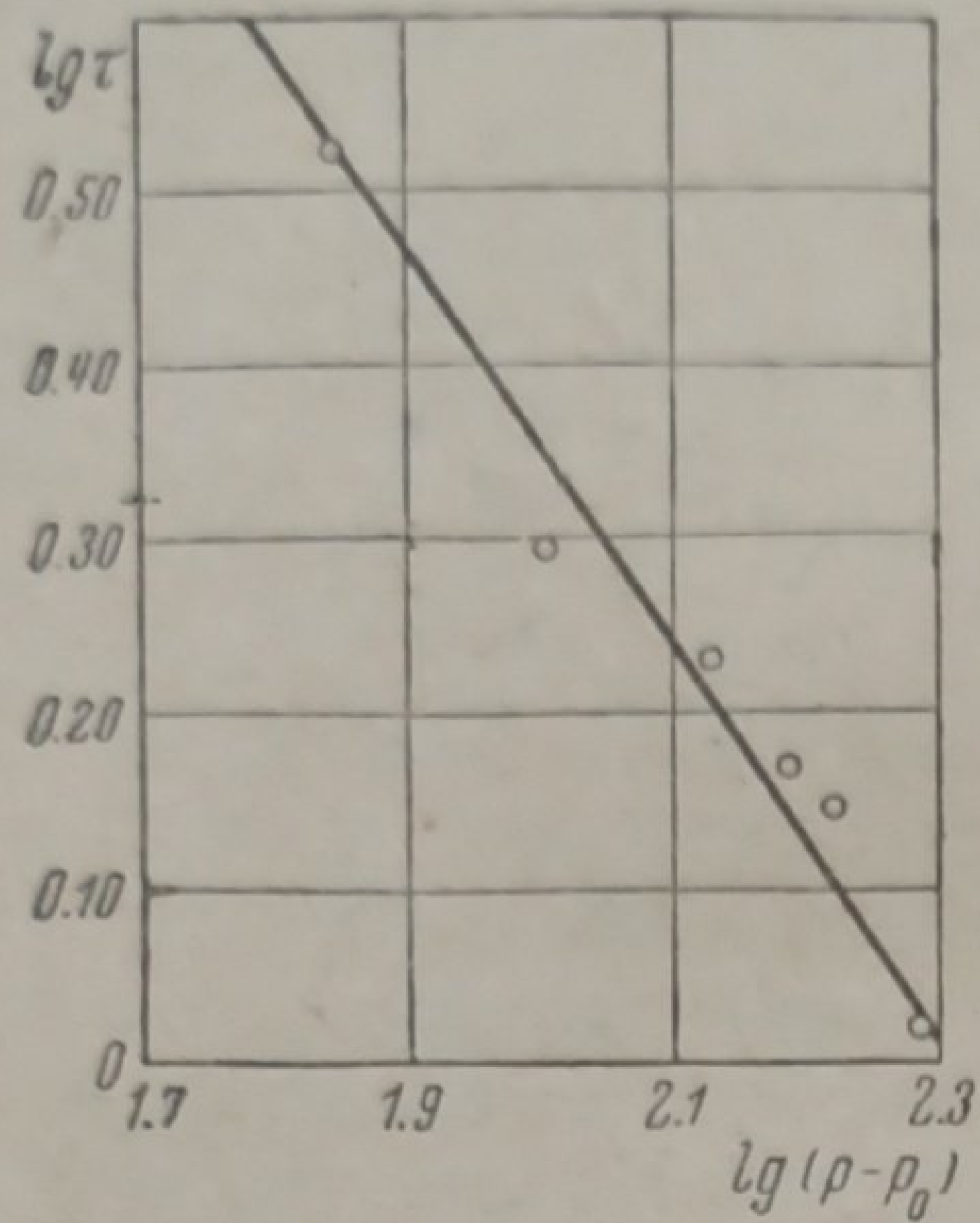


Рис. 2. Зависимость периода индукции холодного пламени метилового эфира от давления. Смесь $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$ при $\alpha = 0,1$; $T = 260^\circ$

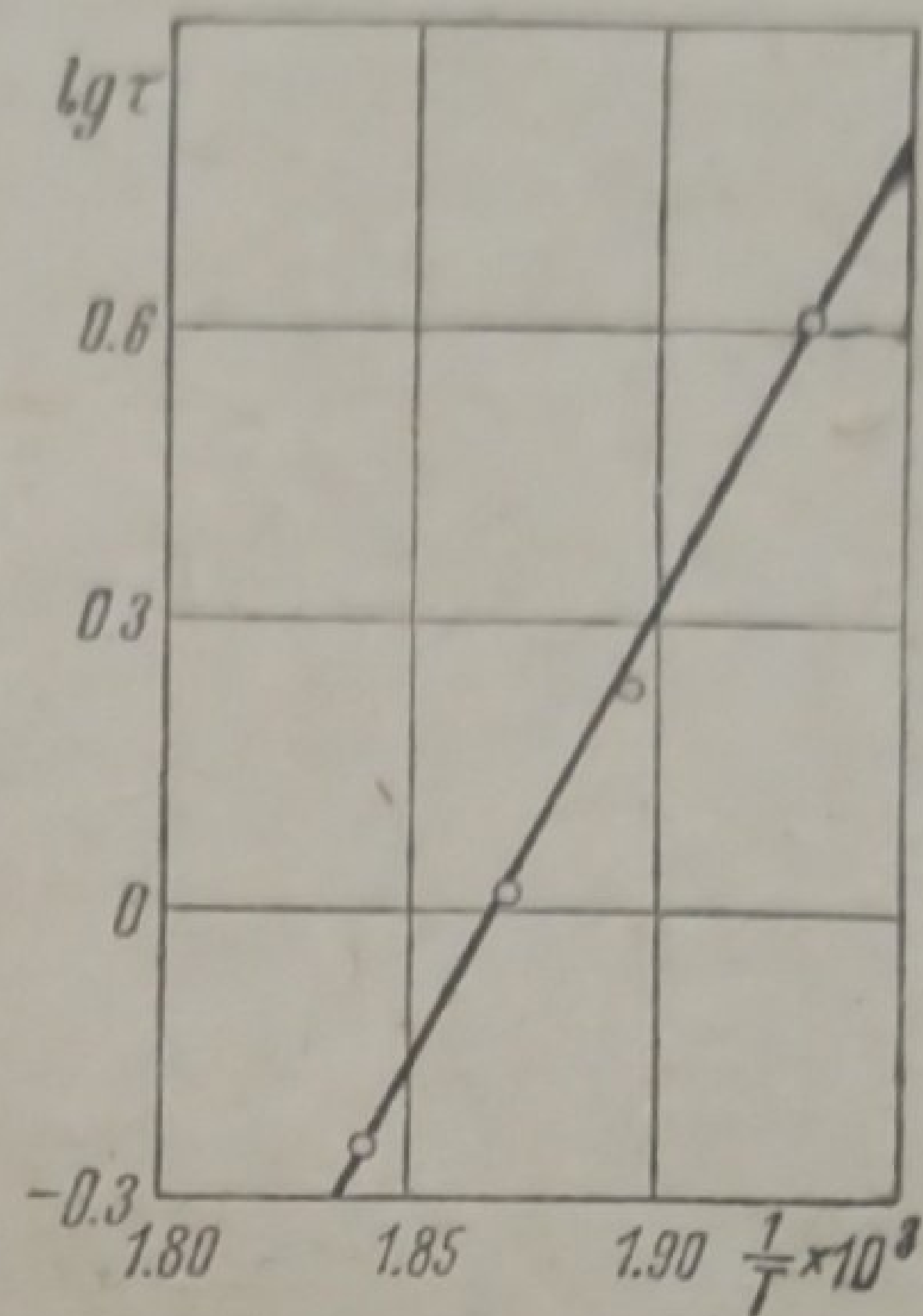


Рис. 3. Зависимость периода индукции холодного пламени в смеси $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$ от температуры; $\alpha = 0,1$; $p = 235 \text{ мм}$

Из наклона прямой следует, что в этом случае $n = 1,1$. Вычисленные по формуле (5) значения τ приведены в нижней строчке табл. 5. Они довольно хорошо совпадают с экспериментально определенными значениями периода индукции.

Результаты аналогичных опытов, проделанных нами с воздушной смесью метилового эфира, приведены в табл. 6.

И в этом случае применима формула (5), причем $n = 1,8$.

Таблица 6

Зависимость периода индукции холодного пламени в воздушной смеси метилового эфира от давления;

$\alpha = 0,26$;
 $T = 280^\circ$

$p_{\text{мм}}$	330	370	379	620
$\tau_{\text{сек}}$	21	17	16	5

Таблица 7

Зависимость периода индукции холодного пламени в смеси $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$ от температуры, $\alpha = 0,1$;
 $p = 235 \text{ мм}$

$T^\circ \text{ C}$	245	255	260	270
Эксперим.	4,05	1,72	1,06	0,57
$\tau_{\text{сек}}$				
Вычисл. по формуле (6)	4,05	1,72	1,07	0,57

Как было указано выше, период индукции холодного пламени сокращается при повышении температуры. Результаты одной из серий наших измерений приведены в табл. 7.

Экспериментальные точки, изображенные в координатах $\lg \tau$ и $\frac{1}{T}$, ложатся на прямую линию, как это видно из рис. 3. Таким образом

период индукции холодного пламени зависит от температуры согласно формуле:

$$\tau e^{-\frac{1}{T}} = \text{const.} \quad (6)$$

Из наклона прямой на рис. 3 можно найти, что в этом случае $\gamma = 9500$. Насколько хорошо вычисленные по формуле (6) значения τ совпадают с экспериментально определенными, видно из табл. 7.

Приведенные выше формулы (5) и (6) могут, разумеется, применяться только внутри одной из зон области холодного пламени. При переходе из одной зоны в другую меняется характер кинетики и вместе с этим закон изменения периода индукции. Так, например, при переходе из зоны 2 в зону 4, несмотря на понижение давления, период индукции холодного пламени резко сокращается. При температуре 260° давлениям 230, 200, 150 и 110 мм в зоне 2 соответствуют периоды индукции 1,05; 1,3; 2,25 и 3,3 сек. При дальнейшем снижении давления на 2 мм мы попадаем в зону 4 и при $p = 108$ мм период индукции настолько уменьшается, что холодное пламя возникает во время впуска смеси в реакционный сосуд.

Благодаря такому резкому сокращению периода индукции должна сильно возрасти скорость распространения холодного пламени метилового эфира при переходе из области 2 в область 4. В самом деле, согласно формуле Зельдовича и Франк-Каменецкого¹⁸, скорость распространения холодного пламени должна возрастать при увеличении коэффициента диффузии D и фактора автокаталитичности процесса K , что должно иметь место при переходе из области 2 в область 4. Было бы весьма интересно подвергнуть этот вывод экспериментальной проверке.

Мы изучили также зависимость периода индукции горячего пламени метилового эфира от давления и температуры в области I (рис. 1). В согласии с картиной двухстадийного самовоспламенения мы предполагали, что при низких температурах нам удастся наблюдать переход холодного пламени в горячее. Однако примененные нами скорости движения фотобумаги при регистрации индикаторных диаграмм были недостаточны для обнаружения промежутка времени τ_2 между возникновением холодного и горячего пламени метилового эфира. Повидимому, в этом случае τ_2 не превышает 0,01—0,02 сек.

Измеренные нами периоды индукции горячего пламени $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ закономерно сокращались при повышении давления и температуры.

Для примера на рис. 4 приведена кривая зависимости τ от p при температуре 245° .

Описанные выше опыты позволяют утверждать, что хотя холодное и горячее пламя простых эфиров возникает при гораздо более низких температурах, чем холодное и горячее пламя углеводородов, но механизмы их образования весьма близки. Именно поэтому формулы, связывающие изменение периодов индукции с изменением температуры и давления, в случае углеводородов и метилового эфира имеют одинаковый вид.

Выяснив, как изменяется период индукции холодного пламени метилового эфира при изменении давления и температуры, мы приступили к решению сформулированной во введении основной задачи настоящей работы.

Влияние примеси перекиси этила на период индукции исследовалось нами в зоне 2 области холодного пламени метилового эфира.

Чистая перекись этила в согласии с данными цитированных работ^{5,7} медленно распадалась при низких давлениях и претерпевала

взрывное разложение, если давление превышало некоторое критическое значение.

Результаты наших опытов по определению области взрывного термического разложения перекиси этила приведены на рис. 5.

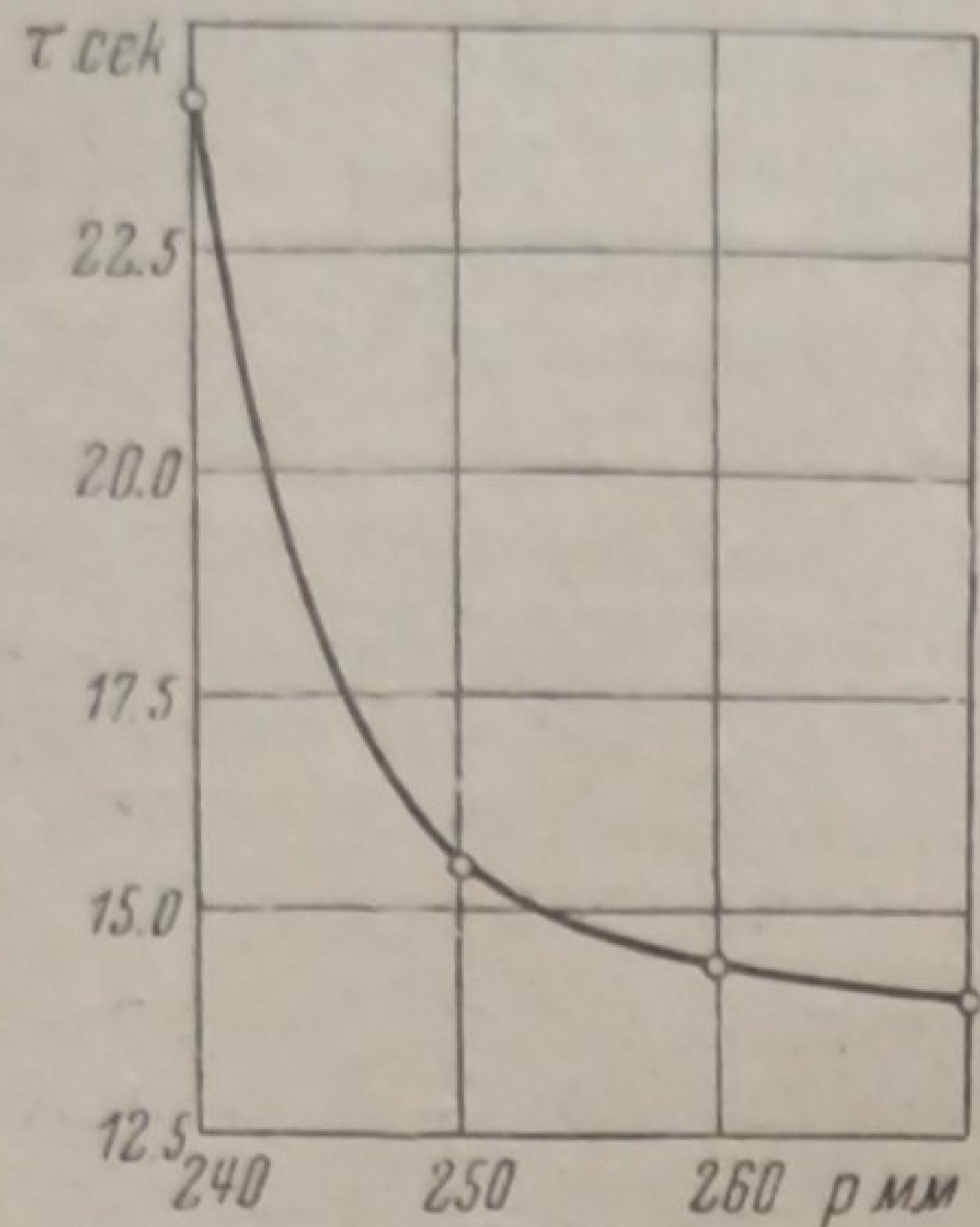


Рис. 4. Зависимость периода индукции горячего пламени в смеси $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$ от давления; $\alpha = 0,1$; $T = 245^\circ$

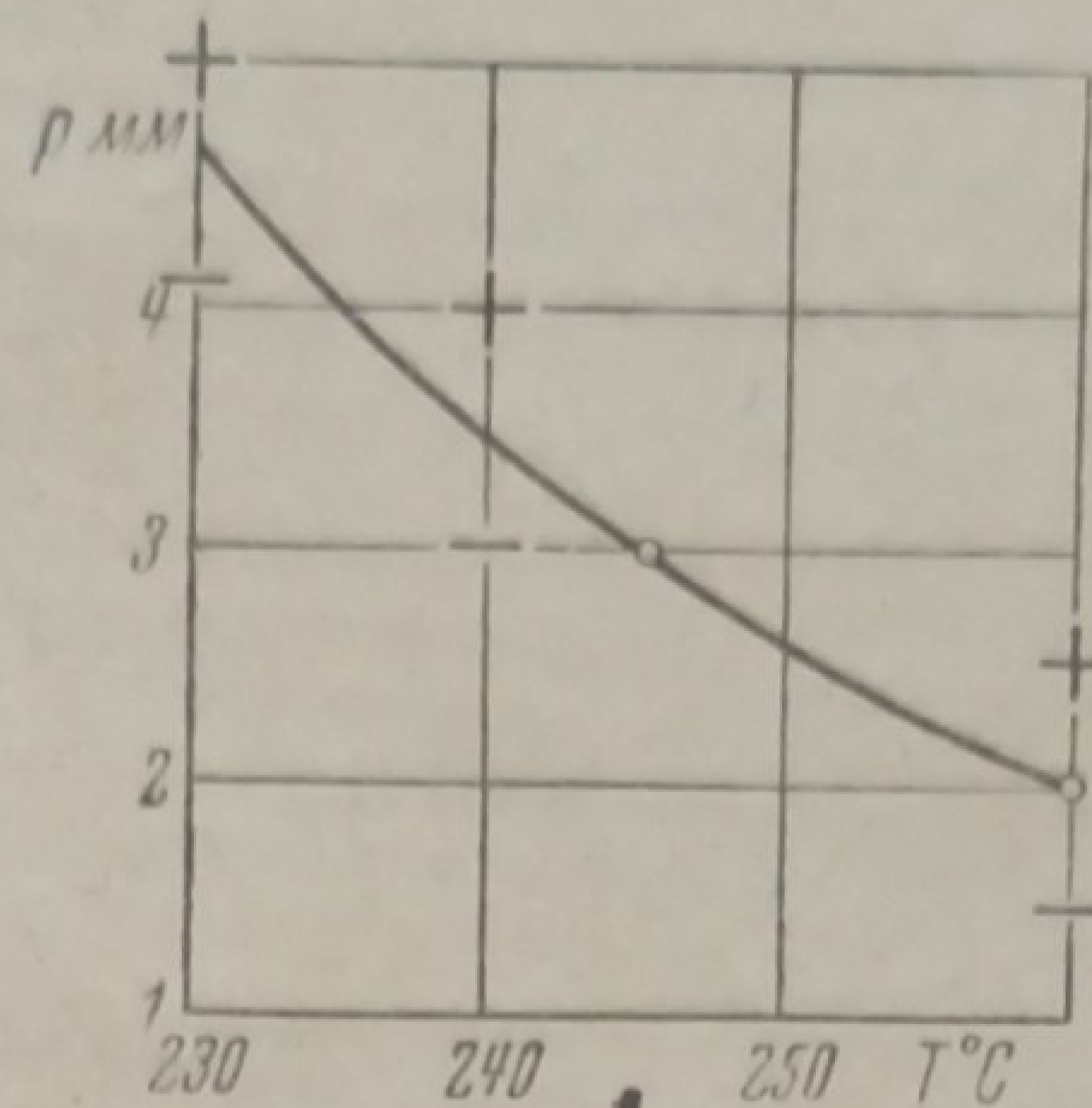


Рис. 5. Область термического разложения перекиси этила. Знаками (+) обозначены те места, в которых наблюдается взрывное разложение, а знаки (-) отвечают местам, в которых идет медленный распад перекиси этила. Точки, лежащие на кривой, рассчитаны по влиянию примеси перекиси на сокращение периода индукции холодного пламени метилового эфира

Выше кривой, изображенной на рисунке, мы имеем область взрывного разложения; в области, лежащей ниже кривой, идет медленный распад перекиси.

Кривая, ограничивающая взрывную область, может быть описана уравнением Н. Н. Семенова¹⁰:

$$\lg p = \frac{A}{T} + B, \quad (7)$$

причем в условиях наших опытов $A = 2300$.

Эта величина полностью совпадает с значением A , найденным в работе Неймана и Тутакина⁵.

Далее мы исследовали влияние примеси перекиси этила на величину периода индукции холодного пламени в смеси $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$ при $\alpha = 0,1$. Исследование производилось при температуре 245° и давлении 165 мм , а также при температуре 260° и давлениях 115 и 165 мм .

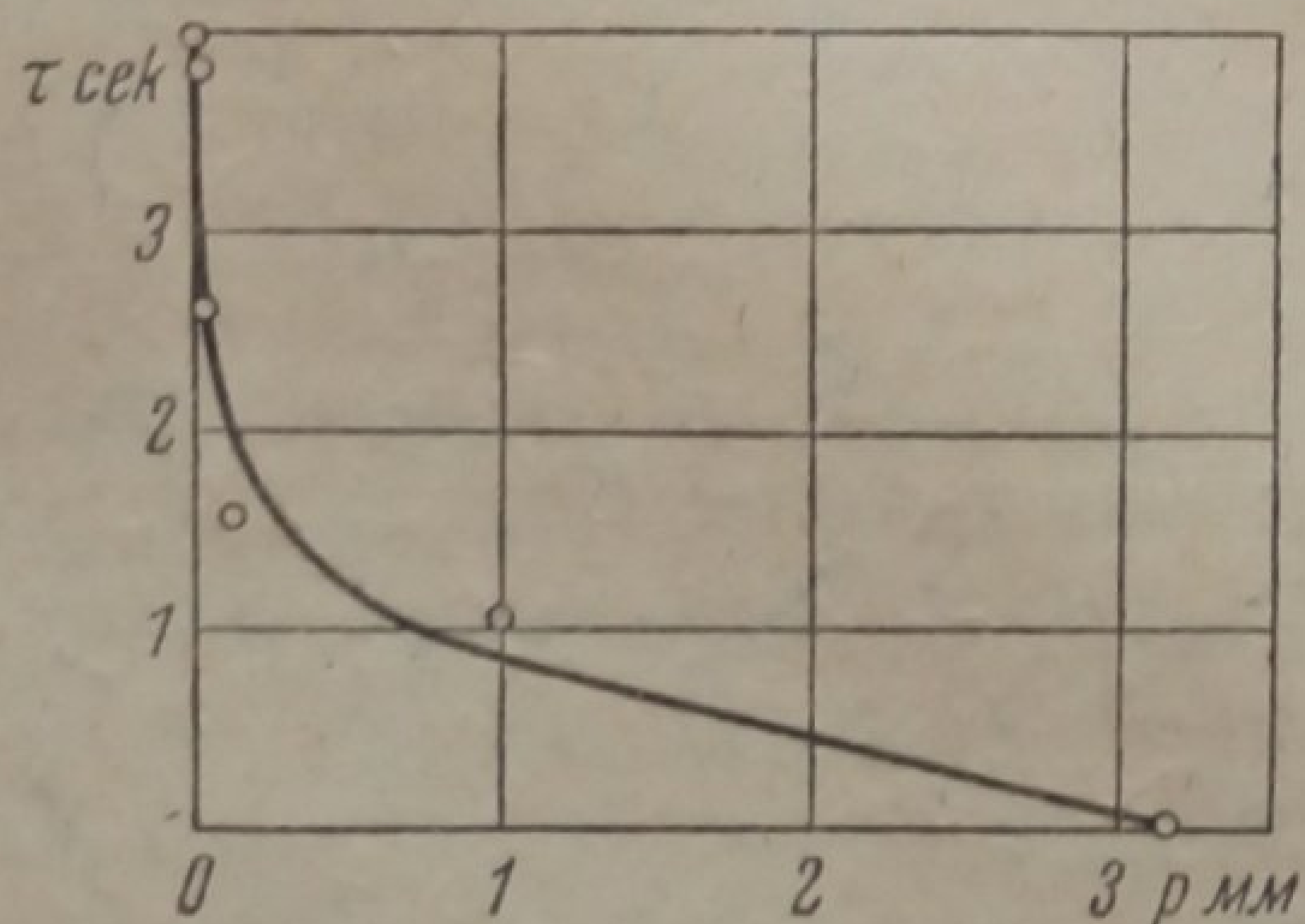


Рис. 6. Влияние примеси перекиси этила на период индукции холодного пламени в смеси $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$ при $\alpha = 0,1$; $T = 245^\circ$ и $p = 165 \text{ мм}$

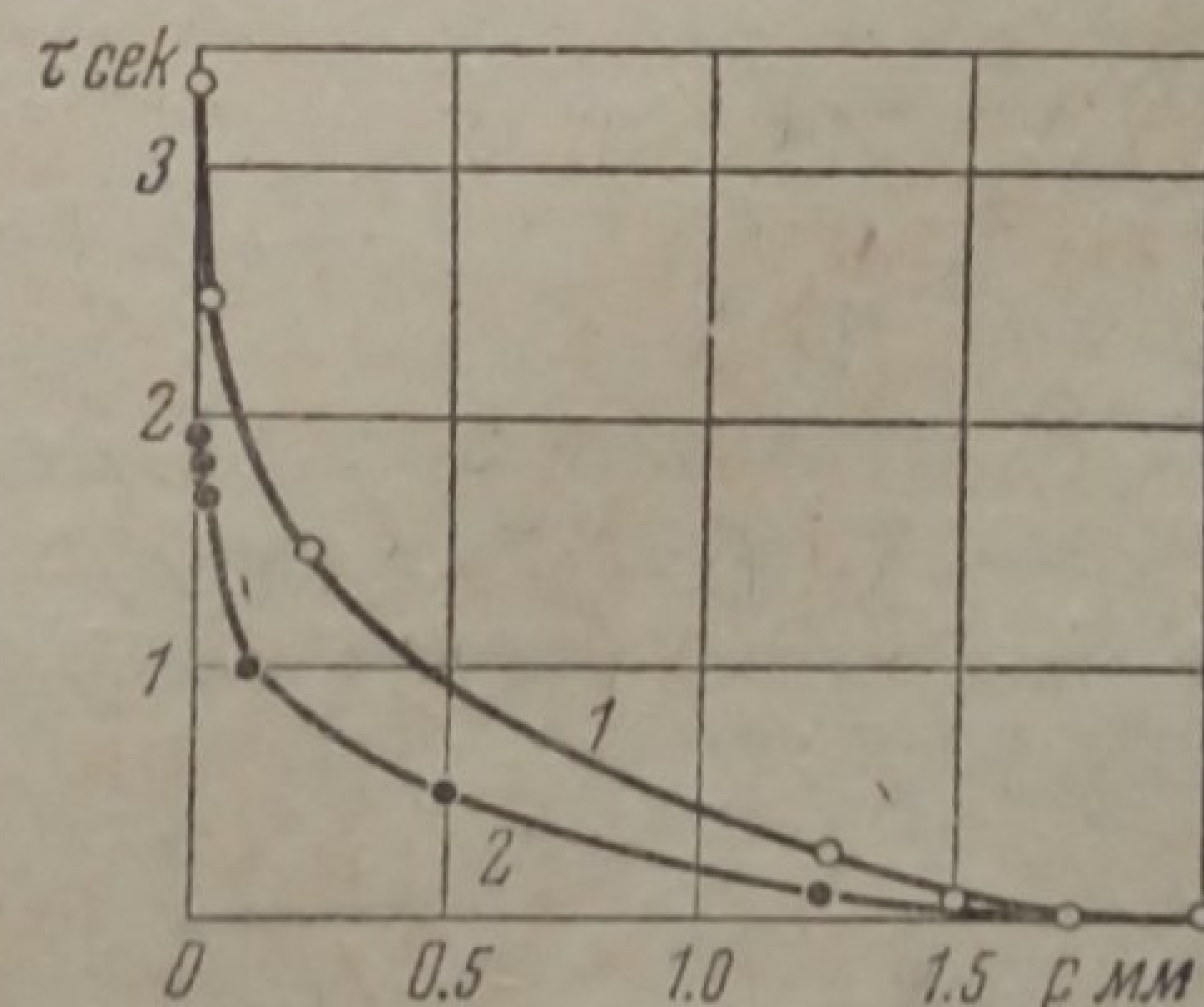


Рис. 7. Влияние примеси перекиси этила на период индукции холодного пламени метилового эфира при давлениях смеси 115 мм (кривая 1) и 165 мм (кривая 2); $T = 260^\circ$; $\alpha = 0,1$

Количество добавляемой к смеси перекиси этила варьировалось от 0,001 до 3 мм.

Как видно из рис. 6 и 7, где приведены результаты наших опытов, период индукции холодного пламени закономерно сокращается по мере увеличения парциального давления добавленной перекиси. Если парциальное давление перекиси превышает некоторую критическую величину, зависящую от температуры, то период индукции сокращается настолько, что холодное пламя возникает во время впуска смеси в реакционный сосуд.

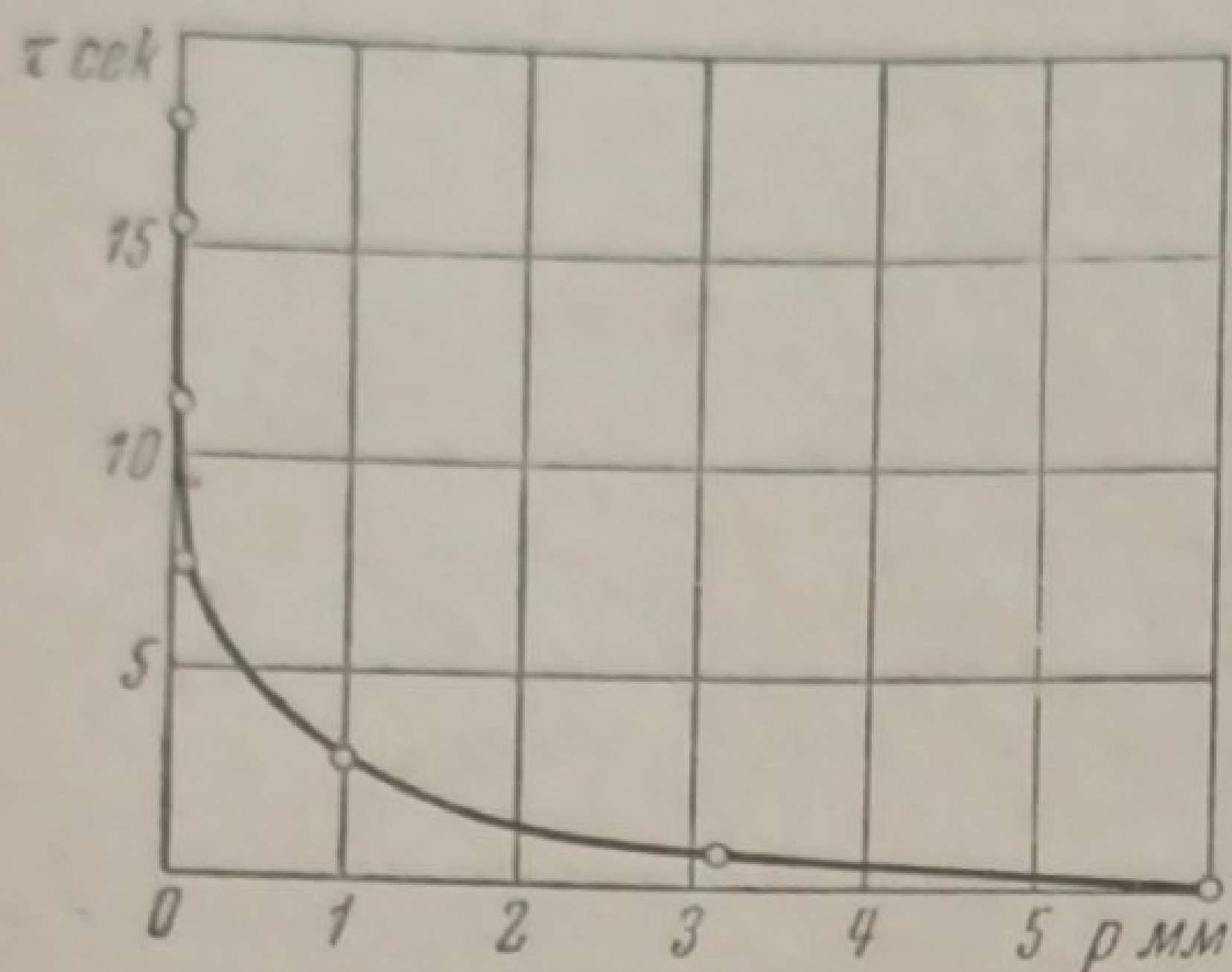


Рис. 8. Влияние примеси перекиси этила на период индукции горячего пламени метилового эфира при $\alpha = 0,1$; $T = 250^\circ$ и $p_0 = 400$ мм.

Мы изучили также влияние примеси перекиси этила на период индукции горячего пламени метилового эфира при $\alpha = 0,1$, температуре 250° и давлении 400 мм.

Как видно из рис. 8, где изображены полученные нами данные, примесь перекиси сокращает период индукции горячего пламени. Следует отметить, что наиболее сильное относительное действие оказывает примесь перекиси в минимальных концентрациях.

сительное действие оказывает примесь перекиси в минимальных концентрациях.

Обсуждение результатов

Полученные нами результаты могут быть истолкованы с точки зрения теории возникновения холодных пламен, развитой в ряде работ нашей лаборатории и кратко изложенной во введении.

Согласно этой теории во время периода индукции холодного пламени в смеси идет медленная цепная реакция образования перекиси x , которая катализирует процесс.

Дифференциальное уравнение, описывающее этот процесс, имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = n_0 + kx. \quad (8)$$

Когда концентрация перекиси достигает критического значения x_k , происходит взрывное разложение перекиси, причем возникает холодное пламя.

Период индукции, таким образом, определяется как время, необходимое для накопления перекиси в критической концентрации.

Интегрируя уравнение (8), мы получаем следующее выражение для периода индукции:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0 + kx_k}{n_0 + kx_0}. \quad (9)$$

Здесь x_0 — концентрация перекиси в начальный момент реакции. В тех случаях, когда ставились опыты без добавки перекиси, можно принять $x_0 = 0$, и период индукции выразится следующей более простой формулой:

$$\tau_0 = \frac{1}{k} \ln \left(1 + \frac{kx_k}{n_0} \right). \quad (10)$$

В случае добавки перекиси к смеси необходимо пользоваться формулой (9).

Можно представить, что добавляемая перекись не полностью используется для интересующей нас реакции, а частично разлагается. Возможно, что в каждой окислительной реакции участвуют специ-

фические перекиси, которые могут получаться при распаде перекиси, вводимой в смесь.

Обозначим коэффициент использования вводимой перекиси буквой α .

Тогда

$$x_0 = \alpha x. \quad (11)$$

Вставляя это значение в формулу (9) и производя простые преобразования, мы получим:

$$\tau = \frac{1}{k} \left[\ln \left(\frac{n_0}{\alpha k} + \frac{x_k}{\alpha} \right) - \ln x - \ln \left(1 + \frac{n_0}{k \alpha x} \right) \right]. \quad (12)$$

Когда добавка x велика по сравнению с $\frac{n_0}{k \alpha}$, формула (12) может быть заменена следующей приближенной формулой:

$$\tau = \frac{1}{k} (\ln \frac{x_k}{\alpha} - \ln x). \quad (13)$$

Формулу (13) проверяли Блат, Гербер и Нейман⁷ в случае примеси перекиси этила к смеси бутана с кислородом. Наша формула (12) может рассматриваться как некоторое улучшение формулы (18) из работы Блата, Гербер и Неймана⁷.

Применимость формулы (13) для описания результатов, полученных нами в опытах по исследованию влияния примеси перекиси этила на период индукции холодного и горячего пламени метилового эфира, видна из рис. 9, 10 и 11.

На этих рисунках полученные нами экспериментальные точки (см. рис. 6, 7 и 8) изображены в координатах τ и $\lg p$.

Через точки можно провести прямые линии, что доказывает применимость к нашему случаю формулы (13).

По наклону прямых можно вычислить значение величины k , входящей в эту формулу.

Однако формула (13) недостаточна для случаев добавки очень малых количеств перекисей, причем соответствующие точки не ложатся на прямые. Как было сказано выше, в этих случаях необходимо пользоваться полной формулой (12).

Для расчетов по этой формуле необходимо знать значение величин α , x_k , k и n_0 . К вычислению этих величин мы и перейдем.

Расчет k . Как было указано выше, k легко вычислить по наклону прямых на рис. 9 и 10. x_k определяется по границе взрывного разложения перекиси (см. рис. 5). При 245° $x_k = 3$ мм, при 260° $x_k = 2$ мм. α определяется по формуле (13). Из этой формулы следует, что при такой добавке x перекиси, которая сокращает период индукции до нуля,

$$x = \frac{x_k}{\alpha}. \quad (14)$$

Отсюда

$$\alpha = \left(\frac{x_k}{x} \right)_{\tau=0}. \quad (15)$$

Величина x легко может быть найдена по точке пересечения прямых на рис. 9 и 10 с осью абсцисс. n_0 определяется по формуле (10), если предварительно вычислены все остальные величины, входящие в эту формулу.

Для вычислений удобно заменить натуральный логарифм десятичным и придать формуле (10) следующий вид:

$$\frac{\tau_0 k}{2,3} = \lg \left(1 + \frac{k x_k}{n_0} \right). \quad (16)$$

Вычисленные указанным образом величины k , x_k , α и n_0 приведены в табл. 8.

Таблица 8

Величины, характеризующие окислительный процесс в смеси метилового эфира с кислородом при $\alpha = 0,1$

$T^{\circ} C$	$p_{мм}$	$\tau_0 сек$	$x_{кмм}$	k	α	$n_{0мм/сек}$
245	165	4,0	3	1,3	1	$22 \cdot 10^{-3}$
260	115	3,3	2	2,06	1	$4,5 \cdot 10^{-3}$
260	165	1,97	2	3,03	1	$15 \cdot 10^{-3}$

Воспользовавшись приведенными в таблице значениями различных величин, вычислим входящие в формулу (12) коэффициенты для

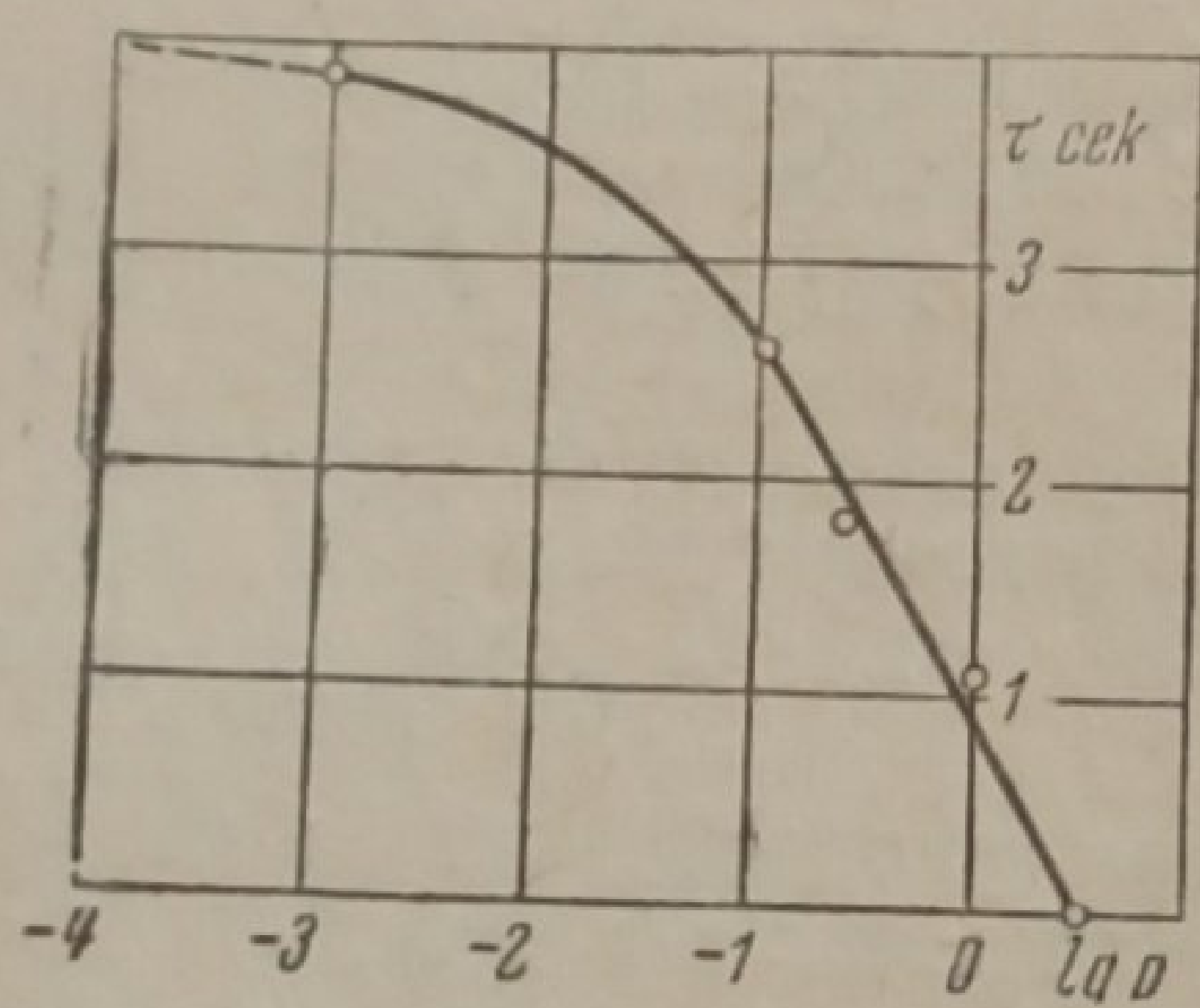


Рис. 9. Влияние примеси перекиси этила на период индукции холодного пламени метилового эфира в координатах τ и $\lg p$; $T = 245^{\circ}$; $p_0 = 165$ мм

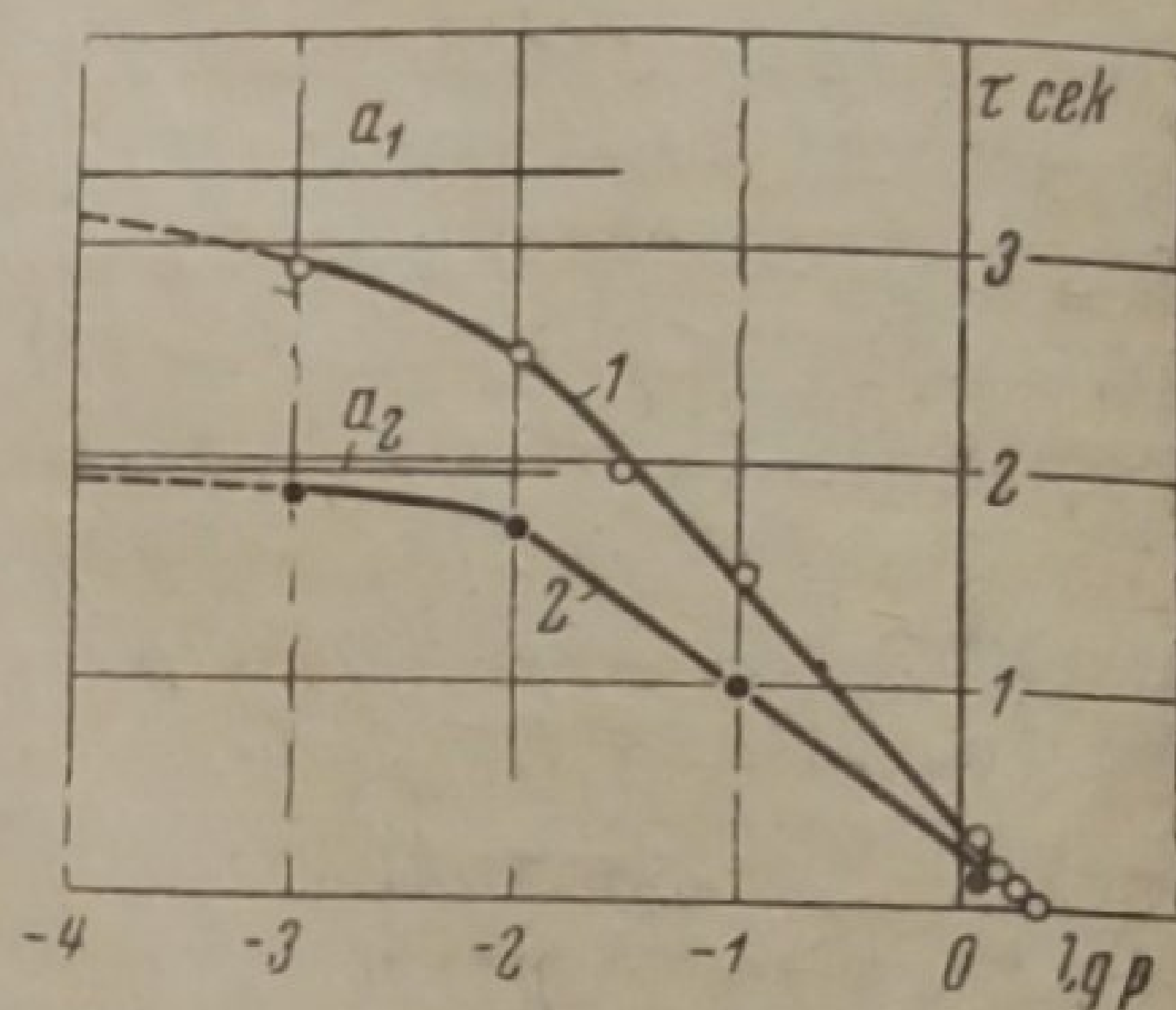


Рис. 10. Влияние примеси перекиси этила на период индукции холодного пламени метилового эфира при давлениях 115 мм (кривая 1) и 165 мм (кривая 2) в координатах τ и $\lg p$; $T = 260^{\circ}$

трех исследованных нами случаев сокращения периода индукции холодного пламени эфира под влиянием примеси перекиси этила. При этом получают следующие формулы:

Для опытов при 245° и $p = 165$ мм:

$$\tau = 0,85 - 1,77 \lg x - 1,77 \lg \left(1 + \frac{1,7 \cdot 10^{-2}}{x} \right). \quad (17)$$

Для опытов при 260° и $p = 115$ мм:

$$\tau = 0,33 - 1,1 \lg x - 1,1 \lg \left(1 + \frac{2,2 \cdot 10^{-2}}{x} \right). \quad (18)$$

Для опытов при 260° и $p = 165$ мм:

$$\tau = 0,23 - 0,76 \lg x - 0,76 \lg \left(1 + \frac{5 \cdot 10^{-3}}{x} \right). \quad (19)$$

При больших x третий член уравнений (17), (18) и (19) приблизительно равен нулю, и зависимость τ от $\lg x$ выражается прямой линией, как это видно из рис. 9 и 10. При малых x последним членом в указанных формулах пренебрегать нельзя.

Мы проделали ряд опытов по сокращению периода индукции при незначительных добавках перекиси. Отвечающие этим опытам точки не ложатся на прямые рис. 9 и 10.

В приведенной ниже таблице приведены вычисленные по формулам (17), (18) и (19) и найденные на опыте значения τ при добавке перекиси $x = 10^{-3}$ мм.

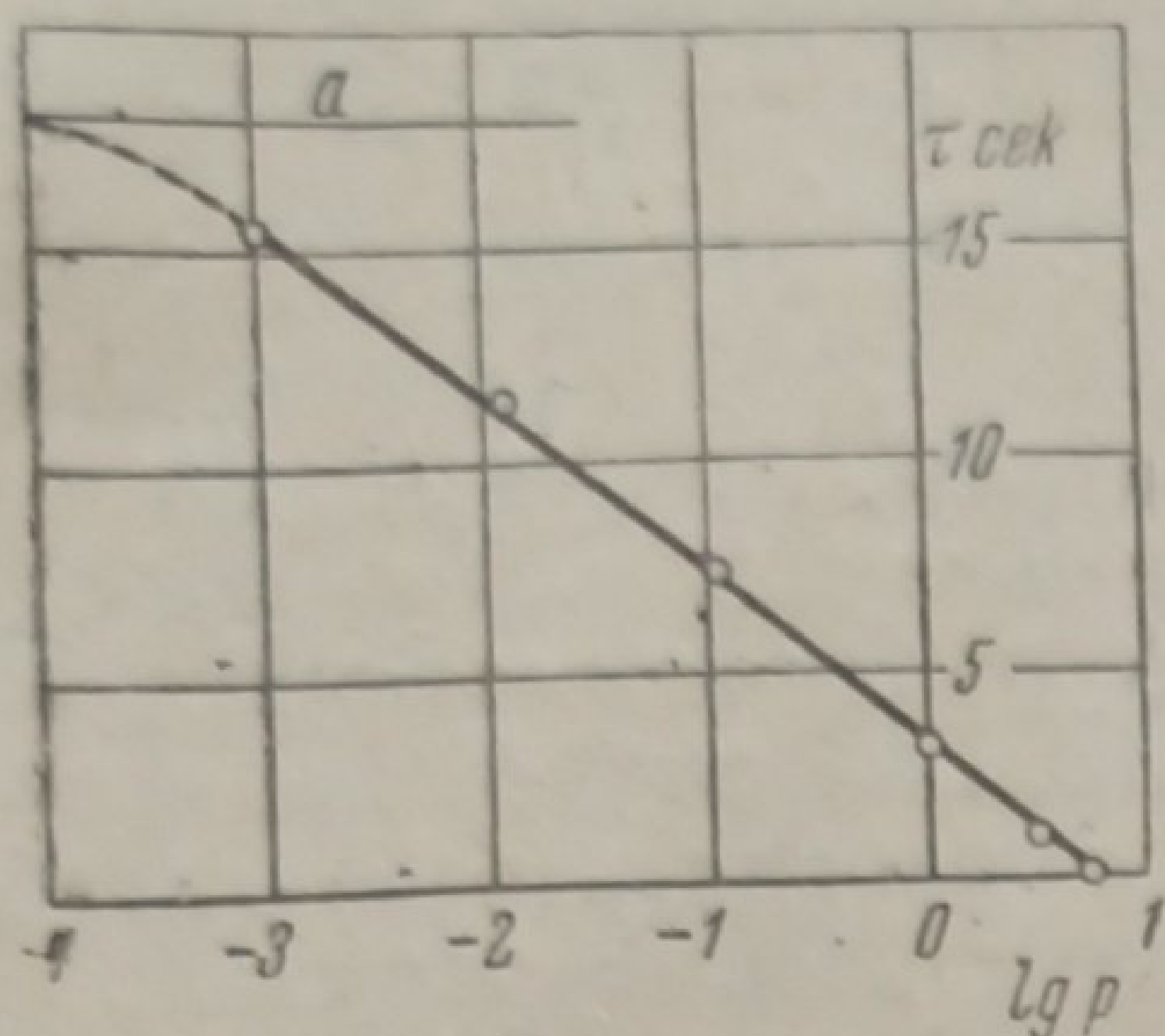


Рис. 11. Влияние примеси перекиси этила на период индукции горячего пламени метилового эфира в координатах τ и $\lg p$; $T = 250^\circ$; $p = 400$ мм

Таблица 9

Сокращение периода индукции холодного пламени метилового эфира при добавке 10^{-3} мм перекиси этила

Условия опыта	$\tau_{\text{выч}}$	$\tau_{\text{эксп}}$	Δ
$T = 245^\circ$ $p = 165$ мм	3,92	3,84	+0,08
$T = 260^\circ$ $p = 115$ мм	3,0	2,9	+0,10
$T = 260^\circ$ $p = 165$ мм	1,9	1,85	+0,05

Как видно из таблицы, вычисленные и опытные величины τ хорошо совпадают, что свидетельствует о правильности основных представлений теории.

Следует отметить, что формулы (12) и (13) хорошо описывают влияние примеси перекиси на период индукции горячего пламени метилового эфира, как это видно из рис. 11. Этот факт проще всего объяснить, предположив, что низкотемпературное самовоспламенение метилового эфира имеет двухстадийный характер. Если при этом τ_2 весьма мало, то период индукции горячего пламени практически совпадает с периодом индукции холодного пламени. Понятно, что в таком случае формулы (12) и (13) будут применимы к периоду индукции горячего пламени.

Как было указано в экспериментальной части работы, нам не удалось установить двухстадийность образования горячего пламени метилового эфира. Однако одному из авторов настоящей работы¹⁹ при исследовании условий образования горячего пламени этилового эфира удалось с несомненностью доказать, что этот процесс протекает через образование холодного пламени и имеет, следовательно, двухстадийный характер. Так как холоднопламенное окисление этилового и метилового эфира протекает по сходным законам, можно думать, что и в случае метилового эфира имеет место переход холодного пламени в горячее.

В заключение нам хотелось бы коснуться вопроса о возможных значениях и о смысле величины α , входящей в формулы (11) и (12). В случае примеси перекиси этила к метилому эфиру, как мы видели выше, $\alpha = 1$.

Мы рассчитали α по данным, приведенным в работе Блата, Гербер и Неймана⁷, которые исследовали влияние примеси перекиси этила на период индукции холодного пламени бутана. Расчет велся по формуле (11), причем значения x_k и x вычислялись путем интерполирования и экстраполирования по таблицам и графикам, приве-

Таблица 10

Расчет α по данным Блата, Гербер и Неймана о влиянии примеси $(C_2H_5)_2O_2$ на период индукции холодного пламени бутана

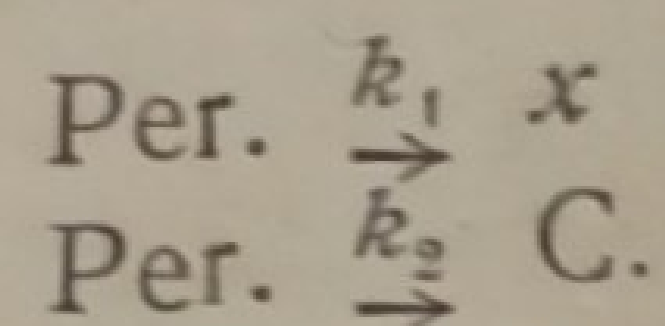
$T^\circ C$	$\frac{x_k}{\alpha}$	x_k	α
300	18	0,36	0,020
320	32	0,22	0,007

денным в цитированной работе. Результаты расчетов приведены в табл. 10.

Как видно из этой таблицы, коэффициент использования перекиси этила в случае примеси ее к бутано-кислородной смеси при температуре 300—320° составляет от 0,7 до 2%. В случае примеси той же перекиси к диметиловому эфиру при 245—260° коэффициент использования приблизительно равен 100%.

Указанные факты можно объяснить двумя способами. Одна из возможных гипотез сводится к предположению о специфичности действия перекиси. Возможно, что радикалы, получающиеся при распаде перекиси этила, могут сами являться активными центрами цепи окисления диметилового эфира, но не принимают непосредственного участия в цепи окисления бутана. В случае примеси перекиси этила к бутано-кислородной смеси перекись распадается, и лишь небольшой процент образовавшихся при этом радикалов дает начало образованию именно таких перекисей, которые могут быть начальными центрами цепи окисления бутана.

Другая возможная гипотеза сводится к предположению о том, что перекись может либо катализировать процесс, давая активные центры x , либо распадаться, давая конечные продукты C по схеме



Ясно, что коэффициент использования перекиси выразится следующим образом:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_2}. \quad (20)$$

Разумеется, k_1 и k_2 растут с температурой. Если предположить, что k_2 растет быстрее с температурой, чем k_1 , то при низких температурах, когда $k_1 \gg k_2$, $\alpha \approx 1$. При высоких температурах, когда $k_2 > k_1$, α может быть значительно меньше единицы.

Мы считаем, что вторая гипотеза более вероятна, но окончательный выбор можно будет сделать только после проведения специального исследования этого вопроса.

Выводы

1. Определены области холодного и горячего пламени смесей метилового эфира с воздухом и кислородом.
2. Найдены границы зон различных типов кинетики холодного пламенного окисления метилового эфира.
3. Исследована зависимость периода индукции холодного пламени метилового эфира от давления и температуры.
4. Изучено влияние примеси перекиси этила на период индукции холодного и горячего пламени в смеси метилового эфира с кислородом.
5. Уточнена перекисная теория образования холодного пламени путем введения коэффициента использования перекиси. По экспериментальным данным вычислены коэффициенты использования перекиси этила в случаях образования холодного пламени метилового эфира и бутана.

Ленинград
Институт химической физики
Лаборатория окисления углеводородов

Поступило в редакцию
26 июля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журнал физич. химии, 8, 88, 1936.
2. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журнал физич. химии, 8, 543, 1936.
3. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журнал физич. химии, 9, 231, 1937.
4. Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман и И. Ханова, Изв. Акад. Наук СССР, серия химич., 307, 1938.
5. М. Б. Нейман и П. М. Тутакин, Изв. Акад. Наук СССР, серия химич., 329, 1938.
6. М. Б. Нейман, Успехи химии, 7, 341, 1938.
7. Э. И. Блат, М. И. Гербер и М. Б. Нейман, Журнал общей химии, 9, 732, 1939.
8. Л. С. Гибянский, Acta Physicochimica URSS, 9, 621, 1938.
9. D. T. A. Townend a. E. A. C. Chamberlain, Proc. Roy. Soc., 158, 415, 1937.
10. А. В. Белов, Труды ЛИИ, 1939.
11. Erlenmeyer u. Kriechbaumer, Ber., 7, 699, 1874.
12. Maas a. Boomer, J. Am. Chem. Soc., 44, 1709, 1922.
13. Regnault, Mem. de l'acad. royale de l'insitute de France, 26, 339, 1862.
14. A. Bayer u. Villiger, Ber., 33, 3387, 1900.
15. M. S. Hsich a. G. T. A. Townend, J. Am. Chem. Soc., 332, 1939.
16. E. C. W. Smith (в печати).
17. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Химтехиздат, 1934.
18. Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 5, 400, 1938.
19. К. И. Ермакова, Журнал физич. химии (в печати).