

буждение колебаний с частотой  $\Omega^* = 0,20$  при данных характеристиках эсны горения невозможно.

Заметим, что возможность возникновения волновой неакустической неустойчивости в двигателе, естественно, не могла быть предсказана ранее на основе анализа системы уравнений, описывающей поведение осредненных по объему параметров [5]. Механизм рассмотренных здесь автоколебаний определяется генерированием энтропийных (температурных) волн пламенем. Возбуждение низкочастотной неустойчивости при горении пороха в двигателе с торцевым зарядом неоднократно обнаруживалось экспериментально [7, 8].

*Поступила в редакцию  
19/1 1972*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 11—12.
2. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1967, 1
3. Ю. А. Гостинцев, Л. А. Суханов, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1971, 5.
4. Ю. А. Гостинцев, Л. А. Суханов, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1970, 195, 1.
5. Ю. А. Гостинцев, Л. А. Суханов, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1971, 6.
6. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1966, 2.
7. H. Krier, M. Summerfield. *o. AIAAJ*, 1969, 7, 11.
8. J. Tien, W. Sirignano, M. Summerfield. *a. d. AIAAJ*, 1970, 8, 1.
9. Ю. А. Гостинцев, Л. А. Суханов, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1971, 200, 4.
10. Л. Крокко. Теория неустойчивости горения в жидкостных ракетах двигателей М., ИЛ, 1958.

---

### О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ СМЕСЕЙ ВОДОРОД — ВОЗДУХ, МЕТАНОЛ — ВОЗДУХ

*В. А. Бунев  
(Новосибирск)*

Согласно теории теплового взрыва [1] в смеси, находящейся в реакторе с температурой стенок  $T_0$ , достигается стационарная температура  $T_1$ , определяемая равенством теплоотдачи на стенку и тепловыделением за счет экзотермических реакций. Результаты работ [2, 3] указывают на то, что выгорание смеси при  $T_1$  происходит с постоянной скоростью. Поэтому, если пренебречь изменением состава при разогревании смеси от  $T_0$  до  $T_1$ , то скорость стационарной реакции можно рассчитать, зная начальный состав и конечный, соответствующий определенному времени реакции. Если время реакции равно промежутку времени, через который воздушная смесь топлива становится взрывобезопасной, то конечный состав (концентрация топлива и кислорода) соответствует границе области распространения пламени [3]. Следовательно, для оценки параметров ( $E_{эфф}$ ,  $W$ ), характеризующих скорость низкотемпературной реакции окисления водорода и метанола воздухом, достаточно определить границу этой области (время реакции известно из [3]).

Целью настоящей работы было нахождение областей распространения пламени для смесей  $H_2 - O_2 - N_2$  и  $CH_3OH - O_2 - N_2$  при различных температурах и получение указанных выше параметров, при расчете которых используются результаты [3].

### Результаты опытов и обсуждение

Все опыты проводились в условиях, аналогичных описанным в работе [3]. Из возможных пределов, соответствующих данной температуре стенок реактора, выбирался максимальный. В этом отношении полученные результаты отличаются от данных работы [4], в которой не учитывалось влияние предварительного окисления на пределы.

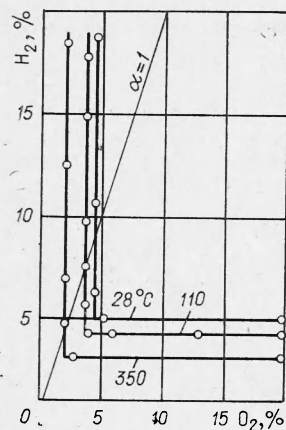


Рис. 1. Области распространения пламени для смесей  $H_2 - O_2 - N_2$  при различных температурах.

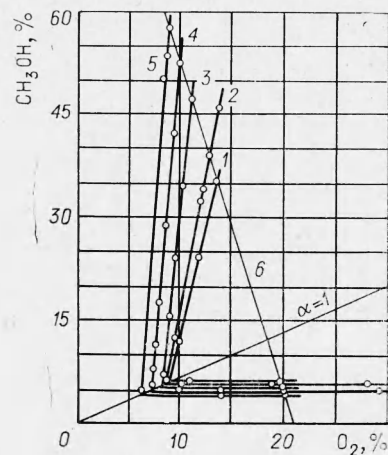


Рис. 2. Области распространения пламени для смесей  $CH_3OH - O_2 - N_2$ .  
 1 —  $T = 80^\circ C$ ; 2 —  $T = 135^\circ C$ ; 3 —  $T = 205^\circ C$ ; 4 —  $T = 277^\circ C$ ; 5 —  $T = 375^\circ C$ ,  
 6 — составы, соответствующие смесям метанол — воздух.

На рис. 1, 2 приведены полученные при различных температурах области распространения пламени для смесей  $H_2 - O_2 - N_2$  и  $CH_3OH - O_2 - N_2$ . Интересно отметить, что эти области ограничены прямыми линиями, пересекающимися в случае метанольных смесей в точке со стехиометрическим составом. Для водородных смесей точки пересечения находятся в области бедных смесей, что связано, по-видимому, с возможностью «некогерентного» распространения пламени [5].

Необходимо отметить, что для богатых смесей при значительном изменении концентрации водорода предельное содержание кислорода меняется мало (на 10%  $H_2 - 0,13\% O_2$ ).

Данные настоящей работы и результаты [3] позволяют получить косвенные оценки параметров, характеризующих скорость низкотемпературного окисления. На рис. 3 представлена схематично область распространения пламени в координатах топливо — кислород. Линия 1—2 соответствует воздушным смесям,  $\alpha = 1$  — стехиометрическому составу. Согласно работе [3], смесь с начальным составом, соответствующим точке 2, через определенный промежуток времени пересечет границу области распространения пламени и станет взрывобезопасной. Таким обра-

зом, в координатах топливо — окислитель можно из точки 2 провести линию, описывающую состав смеси в произвольные моменты времени. Изменение состава характеризуется скоростью движения точки по этой линии. Если точка 3 на границе области распространения пламени соответствует конечному составу, то времена перехода 2 → 3 можно взять из работы [3].

Для смесей водород — кислород — азот содержание кислорода в точках 1 и 3 практически одинаково, поэтому конечное значение ( $O_2$ ) известно. Скорость реакции определим следующим образом:

$$W = -\frac{d(O_2)}{dt} = -\frac{\Delta(O_2)}{\Delta t}.$$

Полученные при этом предположении значения  $W$  приведены ниже:

Температура, °K	763	721	690	643	593	548	523
$W$ , %/сек	0,82	0,45	0,37	0,277	0,185	0,069	0,025

Зависимость скорости  $W$  от  $T$  можно представить в координатах  $\ln W$ ,  $1/T$  (рис. 4). Как следует из этого рисунка, эффективная энергия активации в скорости убыли кислорода, существенно зависит от  $T_0$ . В области низких температур и вблизи  $T_0 \sim 500^\circ\text{C}$   $E_{\text{эфф}}$  имеет большое значение. Существует также участок ( $100^\circ\text{C}$ ), на котором энергия активации остается практически постоянной, а скорость убыли кислорода описывается зависимостью

$$W = 0,176 \cdot 10^{19} \exp\left(\frac{-6000}{RT}\right) \text{ молекул/см}^3\text{сек.}$$

Низкое значение энергии активации и характер изменения  $\ln W$  от  $1/T$  указывают на то, что в смеси водород — воздух идет разветвленная цепная реакция [1].

Согласно работе [6] скорость убыли кислорода можно записать в следующем виде:

$$-\frac{dO_2}{dt} = W_0 + k_2(H)(O_2) + k_3(H)(O_2)M,$$

причем в области между вторым и третьим пределами обрыв цепей происходит с большей скоростью, чем реакция разветвления

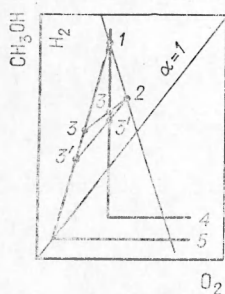
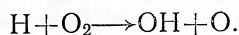


Рис. 3. Схема расчета величины  $\ln W$ .

1 — предел для воздушных смесей  $H_2$  или  $CH_3OH$ ; 2 → 3, 2 → 3' — изменение состава смеси во времени; 4 — область распространения пламени для смесей  $H_2$  —  $O_2$  —  $N_2$ ; 5 — область распространения пламени для смесей  $CH_3OH$  —  $O_2$  —  $N_2$ .

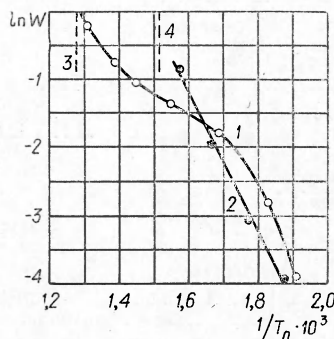


Рис. 4. Зависимость расчетного значения  $\ln W$  от обратной температуры.

1 — смеси  $H_2$  — воздух; 2 — смеси  $CH_3OH$  — воздух; 3 — граница самовоспламенения для водородных смесей; 4 — граница самовоспламенения для метанольных смесей.

Поэтому имеем

$$-\frac{dO_2}{dt} \simeq k_6 (H) (O_2) M,$$

Отсюда получим

$$(H)_0 \simeq \frac{-\frac{dO_2}{dt}}{k_6 (O_2)_0 M}, \quad (1)$$

где  $(O_2)_0$ ,  $(H)_0$  — начальные концентрации.

Формула (1) позволяет получить оценку концентрации атомов водорода в смеси  $H_2$  — воздух. Для  $T_0 = 600^\circ K$  и  $T_0 = 690^\circ K$  [ $(O_2)_0 = 4,0\%$ ] имеем соответственно  $(H)_0 \simeq 0,8 \cdot 10^{12}$  атомов/см<sup>3</sup>,  $(H)_0 \simeq 1,5 \cdot 10^{12}$  атомов/см<sup>3</sup>. Таким образом, для данных температур концентрация атомарного водорода при наличии реакции на 7—10 порядков выше равновесной термодинамической. Интересно отметить, что в работе [1] приведены расчетные значения  $(H)$  для смеси  $2H_2 + O_2$ ; при  $p = 772$  мм рт. ст. и  $T_0 \sim 800^\circ K$   $(H) = 1,55 \cdot 10^{12}$  атомов/см<sup>3</sup>.

Согласно формуле (1) произведение  $(H)(O_2)$  должно оставаться постоянным, что справедливо для степеней превращения (по кислороду) 50—70%, соответствующих данной работе.

В случае метанол-воздушных смесей неизвестно, каким путем точка 2 (см. рис. 3) переходит в точку 3. Если реакция идет до конечных продуктов  $CO_2$  и  $H_2O$ , то переход происходит по линии, параллельной линии стехиометрического состава ( $2 \rightarrow 3'$ ). В общем случае существует переход  $2 \rightarrow 3$ , для которого согласно [3]

$$\left(\frac{dO_2}{dt}\right)_{2 \rightarrow 3} = A \left(\frac{dO_2}{dt}\right)_{2 \rightarrow 3'},$$

где  $A$  зависит от пути  $2 \rightarrow 3$ . Следовательно,  $E_{эфф}$  не зависит от перехода. Считая, что осуществляется переход  $2 \rightarrow 3'$  получим для метанол-воздушных смесей  $E_{эфф} \sim 21—22$  ккал/моль (см. рис. 4). В отличие от водород-воздушных смесей  $E_{эфф}$  для смесей метанол — воздух в исследованном диапазоне температур не зависит от  $T_0$  ( $T_0 = 235—360^\circ$ ).

Таким образом, получены области распространения пламени при различных значениях температуры для смесей  $H_2—O_2—N_2$  и  $CH_3OH—O_2—N_2$ , а также сделаны оценки параметров  $W$  и  $E_{эфф}$ , характеризующих реакцию низкотемпературного окисления  $H_2$  и  $CH_3OH$  воздухом.

Поступила в редакцию  
24/X 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. G. L. Dugger, R. C. Weast, S. HeimeI, 5-th Symposium on Combustion. New-York, 1955.
3. В. А. Бунев. ФГВ, 1972, 8, 1.
4. В. А. Бунев, Р. С. Тюльпанов. ФГВ, 1966, 2, 4.
5. А. Эджертон. IV Симпозиум по вопросам горения и детонационных волн, 1958.
6. В. В. Воскобойский. Физика и химия элементарных химических процессов. М., «Наука», 1966.