УДК 534.222.2+536.46+661.215.1

МОЖНО ЛИ ИЗ ТЕОРИИ ДЕТОНАЦИИ ОПРЕДЕЛИТЬ ПАРАМЕТРЫ НОРМАЛЬНОГО ГОРЕНИЯ?

А. А. Васильев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, gasdet@hydro.nsc.ru Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Известно, что в рамках классической одномерной теории детонации, основанной на законах сохранения, нижняя ветвь адиабаты энерговыделения горючей смеси, как геометрическое место точек конечного состояния системы, допускает решение и для волн горения, скорость распространения которых D_{fl} лежит в диапазоне от нулевого значения до скорости дефлаграции — $0 \leq D_{fl} \leq D_{def}$. Скорость распространения волны нормального горения S_u попадает в этот диапазон — $0 \leq S_u \leq D_{def}$, но ее расчет традиционно ведется не в рамках теории детонации, а с помощью тепловой теории горения. В статье проанализированы различные подходы к выбору для нормального пламени точки конечного состояния на нижней ветви адиабаты энерговыделения. Проведен анализ и даны оценки, показывающие как степень соответствия оценочных и экспериментальных скоростей распространения пламени, так и степень соответствия качественного поведения этих зависимостей от основных параметров смеси. Для большинства углеводородных топлив из рассмотренных вариантов лучшее согласие с экспериментальными данными S_u дает формула, определяющая скорость пламени D_{fl} как среднее геометрическое из скорости диффузии S_{diff} и скорости дефлаграции D_{def} .

Ключевые слова: классическая теория детонации, законы сохранения, скорость нормального пламени, уравнения теплопроводности и диффузии для горения.

DOI 10.15372/FGV20190401

ВВЕДЕНИЕ

Классическая теория газовой детонации, развитая в конце XIX в. Михельсоном, Чепменом, Жуге, базируется на уравнениях сохранения массы, импульса и энергии, записываемых в системе фронта волны в следующем виде:

$$\rho_0 D = \rho (D - u),$$

$$p_0 + \rho_0 D^2 = p + \rho (D - u)^2,$$

$$H_0 + Q + D^2/2 = H + (D - u)^2/2.$$

Здесь ρ — плотность, кг/м³; p — давление, кг/(м·c²); D, u — волновая и массовая скорости относительно неподвижной системы координат, м/с; H — удельная (на единицу массы) энтальпия, м²/c²; индекс 0 относится к исходному состоянию.

Удельное химическое энерговыделение смеси Q [Дж/кг = m^2/c^2] определяется как разность суммарных энергий образования исходных компонентов горючей смеси (индекс *i*) и продуктов реакции (индекс *j*) с учетом молярных или массовых соотношений:

$$Q = \sum_{i} \alpha_{i} h_{i}^{f0} - \sum_{j} \alpha_{j} h_{j}^{f}.$$

Для газообразных компонентов горючей смеси вышеприведенные уравнения чаще всего дополняются уравнением состояния идеального газа

$$p = \rho RT.$$

Тогда

$$H = c_p T = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p}{\rho} = \frac{c^2}{\gamma - 1},$$

Если ввести переменные $y = p/p_0$ и $x = \rho_0/\rho = v/v_0$ (v — удельный объем, м³/кг), то из первых двух уравнений для фиксированной скорости D = const получаем уравнение прямой Михельсона — Рэлея (MR) с отрицательным наклоном:

[©] Васильев А. А., 2019.

$$\begin{split} y-1 &= \gamma_0 \mathcal{M}^2(1-x), \\ \left(\frac{dy}{dx}\right)_{\mathcal{MR}} &= -\gamma_0 \mathcal{M}^2 = \frac{y-1}{x-1}, \end{split}$$

здесь М = D/c_0 — число Маха потока, втекающего во фронт волны. Сверхзвуковые детонационные режимы (y > 1) реализуются при x < 1, а режимы дозвукового горения (x > 1) при y < 1.

Уравнение энергии в предположении Q = const ($Q \neq f(x, y)$ — независимость Q от давления и удельного объема) после преобразований дает адиабату энерговыделения смеси (также называемую адиабатой Гюгонио) в виде

$$y = \left(\frac{\gamma_0 + 1}{\gamma_0 - 1} - x + \frac{2\gamma_0 Q}{c_0^2}\right) \bigg/ \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}x - 1\right).$$

Адиабата энерговыделения является геометрическим местом точек конечного состояния. Последнее уравнение при Q = const представляет собой гиперболу

$$(y+\phi)(x-\phi) = \eta,$$

здесь $\phi = (\gamma - 1)/(\gamma + 1)$, $\eta = \phi(1/\phi_0 - \phi + q)$, $q = 2\gamma_0 Q/c_0^2$. Асимптотами этой гиперболы являются линии $x_{\min} = (\gamma - 1)/(\gamma + 1)$ и $y_{\min} = -(\gamma - 1)/(\gamma + 1) = -x_{\min}$ (нефизическое значение для газовых смесей). Адиабата энерговыделения пересекает ось X в точке $x_* = \phi + \eta/\phi$.

Производные уравнения адиабаты энерговыделения

$$\begin{split} \left(\frac{dy}{dx}\right)_Q &= -\frac{\eta}{(x-\phi)^2} = -\frac{y+\phi}{x-\phi} < 0, \\ \left(\frac{d^2y}{d^2x}\right)_Q &= \frac{2\eta}{(x-\phi)^3} = \frac{2(y+\phi)}{(x-\phi)^2} > 0, \end{split}$$

т. е. гипербола выпукла в сторону начала координат и лежит выше точки O начального состояния x = 1, y = 1. Две прямых Михельсона — Рэлея, выходящие из точки O начального состояния касательно к этой гиперболе, определяют минимальную сверхзвуковую скорость детонационной волны — скорость Чепмена — Жуге D_0 и максимальную дозвуковую скорость дефлаграционного горения D_{def} .

Из уравнения адиабаты энерговыделения можно получить координаты двух важных точек, соответствующих режиму сгорания при $p = p_0$ = const и мгновенному взрыву смеси в бомбе объемом $V = V_0$ = const. При $p = p_0 = \text{const} (y = 1)$ конечное состояние продуктов достигается при $x_p = \phi + \eta/(1+\phi) = \phi[1+(1/\phi_0-\phi+q)/(1+\phi)] \approx \phi[1+(1/\phi_0+q)/(1+\phi)]$, при этом наклон адиабаты энерговыделения $\left(\frac{dy}{dx}\right)_Q = -\frac{1+\phi}{x_p-\phi}$. При $V = V_0 = \text{const}$ (x = 1) имеем $y_V = -\phi + \eta/(1-\phi)$.

При Q = 0адиабата энерговыделения превращается в ударную адиабату

$$y = \left(\frac{\gamma_0 + 1}{\gamma_0 - 1} - x\right) \bigg/ \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}x - 1\right).$$

Вид уравнения адиабаты для идеального газа получается из первого начала термодинамики $\delta Q = dU + pdV = TdS$ и условия dS = 0для замкнутой системы ($\delta Q = 0$): $dU + pdV = c_v dT + RT dV/V = 0$, где U — внутренняя энергия, S — энтропия. Используя для идеального газа соотношения $c_p - c_v = R$ и $\gamma = c_p/c_v$, получаем уравнение адиабатического процесса $pV^{\gamma} = \text{const}$ ($TV^{\gamma-1} = \text{const}$, $pT^{-\gamma/(\gamma-1)} = \text{const}$), в безразмерном виде — $yx^{\gamma} = \text{const}$. Любая изоэнтропа продуктов $pV^{\gamma} = \text{const}$ (или $yx^{\gamma} = \text{const}$) имеет отрицательный наклон $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_s = -\frac{\gamma y}{x} < 0.$

Рассмотрим, как меняется энтропия вдоль характерных кривых. Используя первое начало термодинамики $dS = c_v dT/T + R dV/V$, после интегрирования получаем

$$\frac{S-S_0}{R} = \lg\left(\frac{T^{1/(\gamma-1)}V}{T_0^{1/(\gamma-1)}V_0}\right) = \frac{1}{\gamma-1}\lg(yx^{\gamma}).$$

Вдоль адиабаты исходной смеси (адиабаты Пуассона), проведенной через начальную точку, $pV^{\gamma} = p_0 V_0^{\gamma}$ (или $yx^{\gamma} = 1$ — «гипербола»), тогда $S - S_0 = R/(\gamma - 1) \lg 1 = 0.$

На ударной адиабате энтропия возрастает по сравнению с начальной за счет необратимости процесса:

$$\frac{S-S_0}{R} = \frac{1}{\gamma - 1} \lg(yx^{\gamma}) =$$
$$= \frac{1}{\gamma - 1} \lg\left(\frac{1 - \phi_0 x}{x\phi_0/\phi - \phi_0} x^{\gamma}\right).$$

На адиабате энерговыделения энтропия также возрастает по сравнению с начальной:

$$\frac{S-S_0}{R} = \frac{1}{\gamma - 1} \lg(yx^{\gamma}) =$$

$$= \frac{1}{\gamma - 1} \lg \left[\left(\frac{\eta}{x - \phi} - \phi \right) x^{\gamma} \right].$$

В это же время производная $\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_Q$ вдоль адиабаты энерговыделения дважды обращается в нуль — в точках касания прямых Михельсона — Рэлея с детонационной и дефлаграци-

онной ветвями. При этом в точке касания на детонационной ветви энтропия минимальна $\left(\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_Q > 0\right)$ и увеличивается по мере роста числа Маха детонационной волны, причем как для пересжатого участка, так и для недосжатого. Все точки детонационной ветви адиабаты энерговыделения лежат выше

изоэнтропы, проведенной через точку касания. На дефлаграционной ветви число Маха возрастает при переходе от ламинарного режима горения со скоростями порядка несколько десятков сантиметров в секунду к турбулентному со скоростями несколько десятков метров в секунду и при приближении к точке касания.

в секунду и при приотилести В точке касания $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_Q < 0$ и энтропия будет максимальной среди всех точек дефлаграционной ветви.

Следует еще раз подчеркнуть, что вышесказанное справедливо при Q = const. Качественный ход энтропии вдоль адиабаты энерговыделения похож на изотерму вандерваальсовского газа. Поскольку в точке касания F к нижней ветви адиабаты энерговыделения энтропия обладает свойством максимума — $\frac{\partial S}{\partial V} = 0$, то именно к такому состоянию должна стремиться система в соответствии со вторым началом термодинамики.

На рис. 1 приведена типичная (p-V)диаграмма различных состояний горючей смеси и ее продуктов реакции. Отметим, что детонационная ветвь адиабаты энерговыделения (y > 1, x < 1) достаточно подробно проанализирована во многих работах, в то же время нижняя дефлаграционная ветвь в дозвуковой области параметров системы (x > 1, y < 1) изучена значительно меньше. Именно здесь развиваются основные процессы, связанные с ускорением пламени и переходом от ламинарного пламени к турбулентному.



Рис. 1. Типичная (p-V)-диаграмма горючей смеси с точками характерных процессов:

1 — адиабата энерговыделения, 2 — ударная адиабата, 3, 4 — прямые Михельсона — Рэлея, *PF* — нижняя дозвуковая ветвь адиабаты энерговыделения, описывающая конечные состояния продуктов горения, точка вблизи состояния *P* соответствует состоянию нормального пламени

Если дефлаграционная скорость с максимальным дозвуковым значением D_{def} определяется условием касания, то в литературе нет соображений о том, каким условием должен быть задан наклон прямой Михельсона — Рэлея, пересечение которой с адиабатой энерговыделения смеси и будет определять состояние за волной нормального горения с минимальным дозвуковым значением S_u .

В статье анализируется соотношение скоростей нормального (S_u) и дефлаграционного (D_{def}) горения типичных газовых смесей. Анализируются не только значения параметров, но и их функциональная зависимость от параметров смеси. Дополнительно рассмотрены скорости основных процессов переноса — диффузии и теплопроводности, в том числе при изменении давления, температуры, соотношения горючего и окислителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО СКОРОСТИ НОРМАЛЬНОГО ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по скорости нормального горения ряда углеводородных смесей (например, из [1]).



Рис. 2. Нормальная скорость пламени в различных углеводородных смесях в зависимости от молярной концентрации топлива (данные [1])

Для большинства углеводородных смесей максимальная скорость пламени S_u находится на уровне $40 \div 60$ см/с, несколько большие значения зафиксированы у этилена (80 см/с) и ацетилена (160 см/с). Рекордсменом является водород, у которого скорости пламени почти на порядок выше по сравнению с углеводородами — $3 \div 10$ м/с.

Скорости $S_u \approx 10$ м/с стехиометрической водородно-кислородной смеси соответствует число Маха $M_n = S_u/c_0 \approx 10/540 \approx 1.8 \cdot 10^{-2}$. Для большинства углеводородных смесей $M_n = S_u/c_0 \approx 0.5/300 \approx 1.7 \cdot 10^{-3}$. При столь низком числе Маха наклон прямой Михельсона — Рэлея практически незаметен и конечное состояние продуктов сгорания мало отличается от состояния, полученного при сгорании в режиме p = const. Это позволяет привлечь для анализа хорошо разработанную и самосогласованную систему термодинамических данных теории детонации.



Рис. 3. Скорость дефлаграционного горения в водородных смесях в зависимости от молярной концентрации водорода

Отметим, что скорость дефлаграции D_{def} оказывается почти на два порядка больше и составляет несколько десятков метров в секунду. На рис. 3 в качестве примера приведены данные по дефлаграционной скорости смесей водорода с кислородом и воздухом. В случае, представленном на этом рисунке, водород выбран в качестве основного компонента, поскольку его теплофизические и диффузионные характеристики сильно отличаются от большинства углеводородных топлив. Для его стехиометрических смесей с кислородом и воздухом $D_{def} =$ 83.6 и 71.3 м/с соответственно.

НЕПОСТОЯНСТВО ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ ВДОЛЬ АДИАБАТЫ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ

В рамках классической теории детонации традиционным является использование предположения о постоянстве энерговыделения Q в любом режиме превращения исходной горючей смеси в продукты реакции — будь это процесс детонации, взрыва в постоянном объеме, горения в режиме постоянного давления или дефлаграционного горения (последнее определяется точкой касания прямой Михельсона — Рэлея к нижней ветви адиабаты энерговыделения). Такая линия Q = const представляет собой гиперболу некоторого замороженного состава продуктов реакции и не согласуется с

Смесь	Q_d	Q_v	Q_p	Q_{def}	0 /0,	0 10	/O) кал/г
	кал/г				Q_p/Q_d	Q_p/Q_v	\\$/, KaJ1/1
$2H_2 + O_2$	1580.4	1689.9	1783.1	1890.9	1.1283	1.0552	1732.3
$C_2H_2 + 2.5O_2$	972.6	1057.5	1117.6	1199.7	1.1491	1.0568	1083.7
$C_2H_4 + 3O_2$	1047.5	1126.4	1177.3	1254.8	1.1239	1.0452	1149.0
$CH_4 + 2O_2$	1141.3	1218.7	1271.0	1347.8	1.1136	1.0429	1242.4
$C_2H_6 + 3.5O_2$	1106.3	1182.4	1227.7	1303.3	1.1097	1.0383	1202.8
$C_3H_8+5O_2$	1087.6	1162.9	1205.1	1279.9	1.1080	1.0363	1 181.8
$C_3H_6 + 4.5O_2$	1045.5	1122.2	1167.7	1243.3	1.1169	1.0405	1 1 4 2.4
H_2 — воздух (st)	673.1	710.5	752.4	776.9	1.1178	1.0590	727.1
C_2H_2 — воздух (st)	588.4	631.6	684.8	721.8	1.1638	1.0840	654.7
C_2H_4 — воздух (st)	569.6	606.7	651.1	678.5	1.1431	1.0732	625.1
CH_4 — воздух (st)	559.1	590.0	625.0	643.2	1.1179	1.0593	603.4
С ₂ Н ₆ — воздух (st)	558.8	591.2	628.6	649.0	1.1249	1.0633	605.9
С ₃ H ₈ — воздух (st)	556.3	589.1	627.0	648.0	1.1271	1.0643	604.1

современными представлениями о химическом равновесии при изменении основных параметров (давление, температура и т. д.). Экспериментальные скорости нормального горения большинства горючих смесей не превышают 1 % от скорости звука исходной смеси, потому конечное состояние продуктов нормального горения практически совпадает с конечным состоянием продуктов сгорания в режиме p =const. Столь малое отличие позволяет определить в рамках классической теории детонации как сами газодинамические параметры волны нормального горения, так и их характерное поведение при изменении основных газодинамических параметров исходной смеси.

Гипотеза о постоянстве Q вдоль адиабаты энерговыделения не согласуется с условиями химического равновесия продуктов горения при различных давлениях и удельных объемах. Известно, что скорость звука определяется производной уравнения адиабаты: $c^2 = \left(\frac{dp}{d\rho}\right)_s = \frac{\gamma p}{\rho}$. Химическим реакциям присуща дисперсия скорости звука, граничными величинами являются низкочастотная (равновесная) и высокочастотная (замороженная) скорости звука, c_e и c_f (а также показатели адиабаты γ_e и γ_f и др.) соответственно.

Из первого начала термодинамики для химически инертных газовых систем ($\delta Q = dU +$ pdV = dH - Vdp) для замороженной теплоемкости $c_f = \frac{\delta Q}{dT}$ получаем $c_{vf} = \frac{dU}{dt}, c_{pf} = \frac{dH}{dT}$ и $c_{pf} - c_{vf} = \frac{d(H-U)}{dT} = \frac{d(pV)}{dT} = \frac{d(RT)}{dT} = R$ (модель идеального газа), откуда $\gamma_f = c_{pf}/c_{vf}$. Скорость звука (замороженная) $c_f^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = \gamma_f RT$.

Для реагирующей смеси $c_{pe} - c_{ve} = R \left[1 - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p \right]^2 / \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T \right]$ и показатель адиабаты (равновесный) $\gamma_e = c_{pe}/c_{ve} (\mu - xu-$ мический потенциал). Скорость звука (равновесная) $c_e^2 = \gamma_e RT / \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T \right]$. Еще раз следует подчеркнуть, что $c_e^2 \neq \gamma_e RT$. Для газов $c_f \ge c_e$, тогда $\gamma_f \ge \gamma_e / \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T \right]$.

В таблице для ряда топливно-кислородных и топливно-воздушных смесей представлены значения Q, полученные в режимах: детонации (индекс d); взрыва в бомбе постоянного объема (индекс v); горения при постоянном давлении (индекс p), близкого к режиму нормального пламени; дефлаграционного горения (индекс def).

Из таблицы четко видно, что продук-

ты детонации характеризуются минимальным значением Q, величина Q возрастает вдоль адиабаты энерговыделения при увеличении x, продуктам дефлаграционного горения присуще максимальное значение Q — таковы результаты равновесных расчетов. В режиме нормального горения ($p \approx p_0 \approx \text{const}$) Q_p более чем на 10 % выше Q_d и более чем на 5 % выше Q_v .

Если переменное вдоль адиабаты энерговыделения значение Q заменить некоторым постоянным, например, взять среднегеометрическое значение энерговыделения в четырех характерных точках адиабаты энерговыделения ($\langle Q \rangle$), то и такая величина будет меньше, чем Q, для режима $p = p_0 = \text{const}$ (см. последний столбец таблицы). Последствия такого поведения проанализированы в следующем параграфе.

АНАЛИЗ СООТНОШЕНИЯ НОРМАЛЬНОЙ И ДЕФЛАГРАЦИОННОЙ СКОРОСТЕЙ ГОРЕНИЯ

На первом этапе проанализируем предположение о возможности выбора скорости нормального горения, обусловленного различным поведением замороженных и равновесной адиабат энерговыделения. Поскольку равновесная кривая продуктов реакции идет менее круто, чем замороженная, например, для детонации с $Q_d = \text{const}$, то равновесное состояние продуктов на линии p = const оказывается сдвинутым от замороженного в сторону от начальной точки.

Вычислим координаты точек пересечения замороженных адиабат частичного энерговыделения с линией y = 1 для различных режимов:

$$\begin{split} x_d &= \frac{\phi}{\phi_0} \frac{\phi_0 + 1 + \phi_0 q_d}{\phi + 1} \\ (\text{при } \gamma \approx \gamma_0 \ x_d \approx 1 + (\gamma - 1)Q_d/c_0^2); \\ x_v &= \frac{\phi}{\phi_0} \frac{\phi_0 + 1 + \phi_0 q_v}{\phi + 1} \\ (\text{при } \gamma \approx \gamma_0 \ x_v \approx 1 + (\gamma - 1)Q_v/c_0^2); \\ x_p &= \frac{\phi}{\phi_0} \frac{\phi_0 + 1 + \phi_0 q_p}{\phi + 1} \end{split}$$

(при
$$\gamma \approx \gamma_0 \ x_p \approx 1 + (\gamma - 1)Q_p/c_0^2).$$

Поскольку замороженные адиабаты частичного энерговыделения $Q_j = \text{const}$ идут круче равновесной адиабаты $Q(y, x) \neq \text{const}$, гиперболы замороженного состава продуктов будут пересекаться с линией y = 1 в следующей очередности: левая точка — детонационная, правее ее точка для режима V = const, еще правее — конечная точка при режиме горения p = const, крайняя правая точка будет соответствовать режиму дефлаграционного горения.

В рамках традиционного подхода считается $q_d = q_v = q_p = q_{def}$. Если в качестве базовой выбрать величину q_d , то в соответствии с традиционным подходом состояние за фронтом нормального пламени должно быть близким к состоянию, определяемому точкой пересечения замороженной адиабаты Гюгонио q_d = const с линией y = 1, т. е. точкой x_d . Равновесная же адиабата Гюгонио, проведенная из детонационной точки, пересечется с линией y = 1 в точке $x_p > x_d$. Этой точке пересечения x_d , на замороженной адиабате будет соответствовать координата

$$y_{FD} = \left(\frac{\gamma_0 + 1}{\gamma_0 - 1} - x_p + q_d\right) \left/ \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} x_p - 1\right)\right.$$

 $(при \ \gamma \approx \gamma_0$ получим $y_{FD} \approx 1-\frac{2\gamma(\gamma-1)(q_p-q_d)}{(\gamma^2-1)q_p+4\gamma}).$ При $q_d=q_p$ (замороженная

адиабата Гюгонио) второй член последнего соотношения автоматически становится равным нулю. При $q_p > q_d$, как этого требует условие химического равновесия, второй член положителен, следовательно, точка на выбранной замороженной адиабате попадает в область горения ниже линии y = 1, соответствующей горению при постоянном давлении с нулевой скоростью распространения. На замороженной адиабате идеализированной детонации $Q_d =$ const этому соответствует точка W, лежащая несколько ниже уровня $p = p_0$. В результате в точке W с y < 1 скорость горения уже будет ненулевой. Если провести прямую Михельсона — Рэлея через точку О начального состояния и точку W, то наклон этой прямой $\left(\frac{dy}{dx}\right)_{\rm MR} = -\gamma_0 {\rm M}^2 = \frac{y_w - 1}{x_p - 1}$ (рис. 4) будет определять некоторую скорость горения D_{fl} . После подстановки и преобразований получаем формулу для числа Маха фронта этого горения:



Рис. 4. Трансформация конечной точки состояния продуктов при переходе с равновесной адиабаты на замороженную — замена точки P на W

$$M^{2} = \frac{1 - q_{d}/q_{p}}{1 + (\gamma^{2} - 1)(q_{p}/4)\gamma} \approx \frac{D_{fl}^{2}}{c_{0}^{2}}$$

Если точку W выбрать в качестве конечного состояния нормального горения, то, как показали оценки, наклон прямой Михельсона — Рэлея, проведенной через точки O и W, соответствует более высоким скоростям D_{fl} по сравнению с экспериментальными скоростями S_u . Выбор в качестве базовой величины $Q_v =$ const заметно сближает оценочные и экспериментальные значения скоростей, но различие между ними остается. Такое превышение скоростей можно трактовать и по-другому — как достижение лишь частичного, но не полного химического равновесия продуктов. Однако такое заключение требует дополнительного исследования, выходящего за рамки данной статьи.

На рис. 4 представлено расположение основных линий и точек, реализуемых в горючей смеси. Буквой D обозначена детонационная точка. Через нее проведены две адиабаты энерговыделения — замороженная Q_f (пунктирная линия) и равновесная Q_e (сплошная линия), причем адиабата в замороженном состоянии круче, чем в равновесном. Из рисунка четко видно, что, придя на линию $P = P_0 = \text{const}$, точка равновесного состояния P_e оказывается сдвинутой в сторону больших x по сравнению с точкой P_f замороженного состояния. Точке P_e равновесной адиабаты энерговыделения соответствует точка W на адиабате замороженного состава продуктов детонации.

К сожалению, значения q_d трудно поддаются измерениям, потому часто вместо них используют величину теплового эффекта при сгорании в постоянном объеме, т. е. q_v , когда всё выделившееся тепло от химической реакции идет на увеличение внутренней энергии, а система не совершает никакой работы. Еще раз отметим, что согласно традиционному подходу выбор энерговыделения Q не влияет на конечное состояние продуктов.

Если в качестве базовой взять величину q_v , то, повторяя вышеприведенные рассуждения, получим

$$y_{FV} = \left(\frac{\gamma_0 + 1}{\gamma_0 - 1} - x_p + q_v\right) \left/ \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} x_p - 1\right)\right.$$

(при $\gamma \approx \gamma_0$ получим

$$y_{FD} \approx 1 - \frac{2\gamma(\gamma - 1)(q_p - q_v)}{(\gamma^2 - 1)q_p + 4\gamma}).$$

В свою очередь, точка касания прямой Рэлея — Михельсона к нижней ветви адиабаты энерговыделения смеси характеризуется тем, что именно в ней энтропия системы достигает максимума, что является основным требованием термодинамики тепловых процессов. В точке, соответствующей режиму нормальной скорости горения ($p \approx \text{const}$), условие максимума энтропии не выполняется. Именно поэтому ламинарные пламена легко переходят в режим турбулентного горения, скорости которого заметно выше и больше соответствуют дефлаграционной точке.

Кроме углеводородных топлив, проанализирован и водород как рекордсмен скоростей нормального пламени. На рис. 5 представлены экспериментальные данные по скорости пламени водородных смесей [2], а на рис. 6 данные по температуре продуктов сгорания этих же смесей. Наблюдается хорошая корреляция зависимостей скорости пламени и температуры продуктов сгорания водороднокислородных смесей при изменении концентрации водорода — с максимумами для обеих зависимостей вблизи стехиометрического состава ($C_{\rm H_2} = 0.667$). В то же время для водородновоздушных смесей корреляция хуже, видно,



Рис. 5. Экспериментальные данные по скорости нормального пламени в водородных смесях [2]

что максимум скорости пламени ($C_{\rm H_2} \approx 0.45$) не совпадает с максимумом температуры и сдвинут в сторону от стехиометрического соотношения ($C_{\rm H_2} = 0.296$).

Из рис. 6 видно, что общие закономерности поведения температуры продуктов практически подобны при режиме дефлаграционного сгорания и сгорания в режиме постоянного давления, хотя сами значения температуры определенным образом различаются: при дефлаграционном горении температура меньше, поскольку часть химической энергии перехо-



Рис. 6. Температура продуктов горения водородных смесей

дит в кинетическую энергию продуктов.

На рис. 7 представлены данные по удельному энерговыделению водородных смесей. Сравнение профилей скорости пламени на рис. 5 и профиля энерговыделения на рис. 7 свидетельствует о слабой их корреляции. А в предыдущем параграфе уже отмечалось, что использование значений *Q* либо для замороженных адиабат, либо для равновесной адиабаты хотя и позволяет найти некую прямую Михельсона — Рэлея, но ее наклон предсказывает скорость соответствующей волны горения, превышающую скорость нормального пламени. Из



Рис. 7. Удельное энерговыделение при горении водородных смесей

приведенных графиков можно сделать вывод о значительно большем влиянии температуры продуктов на скорость нормального пламени, нежели влияние энерговыделения.

Следует лишний раз подчеркнуть замечательную интуицию создателей теории распространения пламени, основанной на его тепловой природе [3, 4].

ТЕПЛОВАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ

Хотя законы сохранения для волн горения и детонации, приведенные в начале статьи, до-

пускают для нижней ветви адиабаты энерговыделения любые дозвуковые скорости распространения фронта горения $0 \leq D_f \leq D_{def}$, однако скорость нормального пламени S_u выводится не из законов сохранения, а с помощью законов Фурье и Фика о пропорциональности плотности потоков тепла и вещества (в единицу времени через единичную поверхность) градиентам соответствующих параметров. Считается, что теплопроводность от нагретых продуктов реакции и диффузия активных центров из зоны реакции являются основными механизмами, ответственными за распространение фронта дозвукового горения. Если в среде идут химические реакции, то эти уравнения при наличии градиентов температуры T [K] и концентрации С [моль] выглядят следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(\hat{D}\operatorname{grad} C) + q',$$
$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + q''.$$

Здесь λ — коэффициент теплопроводности, Дж/(м·с·К); \hat{D} — коэффициент диффузии, м²/с; q' — скорость реакции, моль/с; q'' плотность мощности энерговыделения смеси, Дж/(м³·с).

Обобщенное уравнение для плоского фронта, описывающее распространение горения за счет тепла, диффузии и химической реакции, представляется следующим образом:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = A \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + B \frac{\partial f}{\partial x} + G.$$

Если источниковые члены q' и q'' выбрать пропорциональными аррениусовской зависимости скорости реакции w, то при числе Льюиса Le = $\hat{D}/\zeta = \hat{D}\rho c_p/\lambda \approx 1$ (ζ — коэффициент температуропроводности, m^2/c) и определенных граничных и начальных условиях уравнения для распространения тепла и диффузии можно сделать идентичными. Способ решения этих уравнений и используемые предположения достаточно подробно описаны во многих учебниках (см., например, [1, 3–6]).

Отметим, что тепловая природа процесса распространения пламени была исследована наиболее подробно. Итогом исследований стало вычисление нормальных скоростей распространения пламени S_u для реакций первого порядка по формуле

$$S_{u1}^{2} = \frac{2\zeta kT_{0}}{(T_{f} - T_{0})^{2}T_{f}} \left(\frac{RT^{2}}{E}\right)^{2} \exp\left(-\frac{E}{RT_{f}}\right)$$

и для реакций второго порядка по формуле

$$S_{u2}^{2} = \frac{4\zeta k C_{0} T_{0}^{2}}{(T_{f} - T_{0})^{3} T_{f}^{2}} \left(\frac{RT^{2}}{E}\right)^{3} \exp\left(-\frac{E}{RT_{f}}\right).$$

Отметим, что решение «стационарного обобщенного» уравнения существует, если скорость имеет собственное значение — скорость распространения ламинарного пламени $S_{lam} = \sqrt{\zeta/\tau_r}$, где $\tau_r = [A \exp(-E/RT)]^{-1}$ — характерное время реакции. Зависимость от давления и температуры имеет вид $S_{lam} \approx p^{n/2-1} \exp(-E/RT_f)$.

Известно, что в большинстве случаев превращение исходной смеси в продукты реакции происходит через множество элементарных реакций: детальная схема горения тяжелых углеводородов насчитывает уже свыше 2 000 элементарных реакций. Лишь в единичных случаях обобщенная кинетика ведет себя как реакции целого (первого или второго) порядка, в большинстве же случаев порядок обобщенной реакции оказывается дробным. Особенно следует подчеркнуть, что такой порядок заранее не известен и, более того, может изменяться при варьировании параметров смеси (давления, температуры, соотношения компонентов и т. д.).

Еще Михельсон [3] для стационарного пламени получил распределение температуры перед фронтом горения: $T = T_0 + A \exp(-S_u x/\zeta)$, в этом случае характерным масштабом зоны прогрева (изменение в *e* раз) является величина $\delta = \zeta/S_u$. Например, для стехиометрической метановоздушной смеси $S_u = 40$ см/с, $\zeta \approx 0.22$ см²/с, тогда $\delta \approx 6 \cdot 10^{-3}$ см. Для смеси $2H_2 + O_2$ с максимальной скоростью $S_u = 1\,000$ см/с зона прогрева $\delta \approx 4 \cdot 10^{-4}$ см. Соответствующее время пребывания частиц в зоне прогрева в метановой смеси $t_{\delta} = \delta/S_u \approx 1.4 \cdot 10^{-4}$ с, а в водородной — $t_{\delta} \approx 4 \cdot 10^{-7}$ с.

Анализ основных элементов, фиксируемых в продуктах сгорания, показывает (рис. 8), что по мере увеличения концентрации водорода в смеси наблюдается постепенное уменьшение кислорода, появляется вода в качестве конечного продукта реакции с максимальным выходом при стехиометрическом соотношении. Наряду с ними, в продуктах возникают в заметных количествах активные атомы водорода и кисло-



Рис. 8. Молярные доли основных продуктов горения водородно-кислородных смесей

рода, а также радикал OH. Такие частицы могут играть определенную роль при диффузии из зоны продуктов в исходную горючую смесь в силу их заметно большей активности за счет значительно большей температуры и тепловой скорости продуктов (например, инициируя реакцию размножения цепи $H + O_2 \rightarrow OH + O$).

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ

Поскольку гипотеза об учете химического равновесия продуктов не привела к удовлетворительному результату в предсказании скорости горения, то на втором этапе проанализируем скорости, присущие процессам переноса, — диффузии и теплопроводности. Для «чистой» диффузии задача определяется тремя параметрами — координатой (r, м), временем (t, c) и коэффициентом диффузии $(\hat{D}, M^2/c)$. Из размерностей определяющих параметров вытекают очевидные соотношения для координаты $r^2 = \hat{D}t$ и скорости диффузии $S_{diff} = 0.5 \sqrt{\hat{D}/t}$. Для метановоздушной смеси характерные значения коэффициентов температуропроводности среды и диффузии равны $\zeta = \lambda/(\rho c_p) = 2.61 \cdot 10^{-4}/(1.1336 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3})$ 1.03) см²/с ≈ 0.223 см²/с и $\hat{D} \approx 0.186$ см²/с, соответственно характерные скорости пламени за счет тепла и диффузии частиц равны $u_T \approx 0.47 \text{ см/с}$ и $u_N \approx 0.43 \text{ см/с}$. Отметим, что ζ и \hat{D} близки (с точностью 20 %), что часто используется в приближенных расчетах горения в виде равенства числа Льюиса — Семёнова единице: Le = $\hat{D}/\zeta = 1$.

В молекулярной физике для среднего квадрата смещения частицы при диффузии получена формула $\langle \Delta x^2 \rangle = 2\hat{D}t$, хотя среднее смещение частицы считается нулевым, $\langle \Delta x \rangle = 0$. В то же время хорошо известно броуновское движение частиц, когда частица со временем «уходит» от исходной точки. Тогда величина среднего смещения частицы может быть определена через ее средний квадрат смещения: $|\langle x \rangle| = \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} \approx \sqrt{2} \hat{D} \tau \cong \langle S_{diff} \rangle \tau$. По-следнее равенство вытекает из классического определения, что за единичный интервал времени частица смещается на расстояние, численно равное ее средней скорости. Это позволяет оценить скорость диффузии $S_{diff} = \sqrt{2 \hat{D} / \tau},$ $\tau = 1$. Например, для молекул кислорода при нормальных условиях $\hat{D} \approx 0.2 \text{ см}^2/\text{c}$, что дает $S_{diff} \approx 0.6$ см/с. Скорость диффузии очень мала по сравнению с любой скоростью, введенной в молекулярной физике: $v \equiv v_{\max} = \sqrt{2kT/m} =$ $\sqrt{2RT/\mu}, \langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m} = \sqrt{8RT/\pi \mu}, \langle v^2 \rangle = \sqrt{3kT/m} = \sqrt{3RT/\mu}, c = \sqrt{\gamma RT/\mu} (\langle v^2 \rangle > 1)$ $\langle v
angle > v_{
m max} > c); m$ — масса частицы, k постоянная Больцмана, μ — молярная масса, *с* — скорость звука. Поскольку уравнения диффузии и передачи тепла похожи, то аналогом коэффициента D при диффузии является коэффициент температуропроводности ζ . Поскольку диффузия и теплопроводность — процессы независимые, их совместное влияние можно выразить формулой $\langle \Delta x^2 \rangle = 2(\hat{D} + \zeta)\tau.$

Точка касания к нижней ветви адиабаты энерговыделения обладает свойством максимума энтропии — $\frac{\partial S}{\partial v} = 0$. Именно к такому состоянию должна стремиться система в соответствии со вторым началом термодинамики. Поскольку скорость диффузии S_{diff} является минимальной, а скорость дефлаграции D_{def} — максимальной, их среднегеометрическое значение может иметь смысл скорости горения $D_{fl} \approx \sqrt{S_{diff} D_{def}}$. Напомним, что в классической теории детонации аналогичное соотношение для дефлаграционной и детонационной гочек касания равно квадрату скорости звука исходной смеси — $D_{def} D_d = c_0^2$.

Для типичных углеводородов D \approx

 $0.2 \text{ см}^2/\text{с}$, тогда $S_{diff} \approx 0.6 \text{ см/c}$, что почти на два порядка меньше экспериментальной скорости нормального горения S_u . В свою очередь, примерно во столько же раз скорость дефлаграционного горения больше скорости нормального горения. Для вышерассматриваемого случая углеводородных топлив $D_{def} \approx$ 60 м/c, тогда $D_{fl} \approx 60 \text{ см/c}$, что совпадает с экспериментальной величиной S_u (см. рис. 2).

Попробуем разобраться с водородом. Скорость пламени в водородных смесях сильно завышена по сравнению с типичными углеводородами. Для проверки сделаем некоторые оценки диффузионной активности водородных смесей. Коэффициент диффузии исходной смеси газов А и В (H₂ и O₂) определялся через молярные концентрации компонентов смеси и их индивидуальные коэффициенты самодиффузии по формуле $1/\hat{D}_{AB} = c_A/\hat{D}_A + c_B/\hat{D}_B$ [7]. Коэффициент диффузии исходной смеси монотонно возрастает от $\hat{D}_{O_2} = 0.18 \text{ см}^2/\text{с}$ для чистого кислорода до $\hat{D}_{H_2} = 1.28 \text{ см}^2/\text{с}$ для чистого водорода (рис. 9).

Поскольку водород характеризуется максимальным коэффициентом диффузии, он играет определяющую роль в распространении пламени среди остальных продуктов горения, особенно по мере увеличения концентрации водорода в смеси. Зависимость коэффициента диффузии продуктов горения от темпе-



Рис. 9. Коэффициент диффузии исходных водородно-кислородных смесей



Рис. 10. Скорость диффузии продуктов горения водородно-кислородных смесей

ратуры определялась по формуле $D_{diff}^{T} = D_{diff}^{0} (T/273)^{1.5}$ [7].

Используя данные о температуре продуктов сгорания (см. рис. 6) и последнюю формулу, можно рассчитать диффузионную скорость S_{diff}^T . Результаты представлены на рис. 10. Видно, что оценочная диффузионная скорость, с которой горячие активные частицы продуктов реакции проникают в исходную холодную смесь, оказалась существенно меньше экспериментальной скорости пламени S_u . Совместное действие диффузии и теплопроводности (например, формула $\langle \Delta x^2 \rangle = 2(\hat{D} + \zeta)\tau$) «сдвигает» оценочные результаты к экспериментальным, но полного согласия не получено.

Сравнение показывает, что профиль вышеупоминаемой диффузионной скорости S_{diff} водородных смесей похож на профиль их удельного энерговыделения, представленный на рис. 5. Значения диффузионных скоростей водородных смесей оказались на два порядка меньше по сравнению с экспериментальными значениями $S_u: S_u/S_{diff} \approx (3 \div 10) \cdot 10^2/2.5 \approx$ $120 \div 400$. Хотя различие существенно уменьшается, если в качестве скорости взять среднегеометрическое между диффузионной и дефлаграционной скоростями — $D_{def}S_{diff} = w_n^2$ $(w_n \approx \sqrt{8000 \cdot 2.5} \approx 1.4 \text{ м/c})$, однако полного совпадения с экспериментальной скоростью пламени это не обеспечивает. Причина указанного различия пока не ясна, исследования по водородным смесям будут продолжены. Следует заметить, что корректность экспериментальных методик определения скорости нормального пламени, использованных в теории горения, до сих пор вызывает дискуссию среди специалистов из-за заметного разброса известных из литературы экспериментальных данных по скоростям реальных пламен.

Сравнивая классическое соотношение $D_{def}D_d = c_0^2$ с предложенным $D_{def}S_{diff} = w_n^2$, можно получить соотношение $D_d/S_{diff} = (c_0/w_n)^2$ или $M_d M_{wn} = S_{diff}/w_n \approx 10^{-2}$, т. е. число Маха дефлаграционной волны горения почти на два порядка выше числа Маха волны нормального горения, что соответствует наблюдениям в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

- Варнатц Ю., Маас У., Дибл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. — М.: Физматлит, 2003.
- Гельфанд Б. Е., Попов О. Е., Чайванов
 Б. В. Водород: параметры горения и взрыва. М.: Физматлит, 2008.
- Михельсон В. А. О нормальной скорости воспламенения гремучих газовых смесей // Учен. зап. Императорского Московского университета. Отдел физико-математический. Вып. десятый. — М.: Университетская типография, 1893.
- Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Теория теплового распространения пламени // Теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1981.
- 5. Щелкин К. И., Трошин Я. К. Газодинамика горения. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Сивухин Д. В. Термодинамика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1975.
- Таблицы физических величин: справочник / под ред. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976.

Поступила в редакцию 01.10.2018. После доработки 11.12.2018. Принята к публикации 20.02.2019.