Расчеты показывают, что для $\eta_0 = 10^{-3} \div 10^{-5}$ $\theta_н = 2 \div 5$, $n = 2 \div 3$, т. е. для сильносамоускоряющихся реакций следует ожидать сокращения продолжительности эксперимента при использовании динамического метода в 2—3 раза. Для слабосамоускоряющихся реакций динамический метод неэффективен.

Авторы благодарят А. С. Уколова за некоторые расчеты, проведенные в работе.

Поступила в редакцию
23/XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. М. Мержанов, А. Г. Струнина.* Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1
2. *В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев.* ПМТФ, 1964, 3.
3. *А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий.* ЖФХ, 1960, **34**, 10.

УДК 541.126

В. С. Бабкин, Л. С. Козаченко

(Новосибирск)

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЯХ ПРИ ВЗРЫВАХ В СФЕРИЧЕСКОЙ БОМБЕ

Метод взрыва в сферической бомбе не получил еще широкого распространения в физико-химических исследованиях, но рядом преимуществ привлекает внимание исследователей. Примеры успешного применения метода для определения теплоемкостей, теплот диссоциации и образования энергий химических связей и других термохимических величин показывают его перспективность в области высоких температур [1, 2]. В последние годы интенсивно развивается теория самого процесса сгорания в сферической бомбе и расчетных методов определения различных характеристик горения, особенно нормальной скорости распространения пламени [3]. Преимущество метода определения нормальной скорости в сферической бомбе постоянного объема перед другими методами состоит в том, что в результате одного взрыва можно получить большую информацию о зависимости нормальной скорости как от температуры, так и от давления.

Во всех случаях применения метода взрыва предполагается адиабатический характер процесса. В действительности это предположение никогда не выполняется. Различные энергетические потери — охлаждение газа стенками бомбы, излучение, потери тепла на электродах зажигания и другие — приводят, например, к тому, что экспериментально определяемое конечное давление взрыва практически всегда меньше теоретического. Поэтому для получения достаточно надежных данных опыты проводятся в условиях с минимальными энергетическими потерями (использование бомбы большого объема, тщательная центрировка искры зажигания и т. д.) и, с другой стороны, вводятся различные теоретические поправки на потери, причем в основу расчета кладутся серьезные предположения, так как вопрос об источниках и относительной роли энергетических потерь еще не решен.

В. Ф. Байбус и В. А. Медведев [4, 5] на основе обзора опытных данных и специальных опытов пришли к выводу, что энергетические потери в результате неполного сгорания смеси в пристеночном слое могут быть весьма существенными. Теплоты образования ряда фторзамещенных метана, определенные авторами, с учетом потерь на недогорание, согласуются с данными, полученными другими методами.

Суть явления недогорания заключается в следующем. При приближении пламени к стенке бомбы потери тепла приводят к его затуханию, поскольку скорость тепловыделения падает с температурой сильнее, чем скорость теплоотвода. При этом реакция прекращается на некотором расстоянии от стенки и, таким образом, образуется пристеночный слой, в котором сосредоточивается бо́льшая доля исходной смеси, если учесть, что на последней стадии горения свежая смесь имеет максимальную плотность. Явление по своей природе аналогично образованию «мертвой зоны» над краем бунзеновской горелки.

Принимая предположение о доминирующей роли недогорания смеси в пристеночном слое в общих энергетических потерях, можно получить простые соотношения для определения поправки к экспериментально наблюдаемому конечному давлению.

В результате воспламенения горючей смеси в центре бомбы фронт пламени распространяется сферически от центра к стенкам. По мере протекания процесса горения расширение продуктов сгорания приводит к увеличению как давления, так и температуры свежей смеси. Зависимость между ростом давления и долей продуктов сгорания по теории Фламма и Махе [6] определяется

$$1-n=\frac{RT_i\left(\frac{P_e-P}{p_i}\right)}{RT_u\left(\frac{\gamma_b-\gamma_u}{\gamma_u-1}\right)+(\gamma_b-1)K}, \tag{1}$$

где n — весовая доля продуктов сгорания, p, T — давление и температура, $\gamma=c_p/c_v$ — отношение удельных теплоемкостей, R — газовая постоянная, K — постоянная для данного состава и начального состояния свежего газа. Индексы i, e, u, b относятся соответственно к начальному и конечному состояниям, а также к свежему и сгоревшему газам в процессе горения.

Если смесь в бомбе сгорела полностью, текущее давление p достигает своего максимального значения p_e, а $n=1$. В действительности в результате недогорания смеси в пристеночном слое давление возрастет только до p'_e, экспериментально определяемое как конечное давление, причем $p_e>p'_e$ и $n<1$. Оставшаяся в пристеночном слое свежая смесь, возможно, в дальнейшем также сгорит, но это произойдет после достижения максимального давления p'_e.

В начале процесса горения $n=0$, $T_u=T_i$ и $p=p_i$ так, что

$$RT_i\left(\frac{\gamma_b-\gamma_u}{\gamma_u-1}\right)+(\gamma_b-1)K=RT_i\left(\frac{p_e}{p_i}-1\right).$$

Значение постоянной K из последнего равенства подставим в соотношение (1) и после преобразований получим

$$1-n=\frac{p_e-p}{\frac{\gamma_b-\gamma_u}{\gamma_u-1}\left(\frac{T_u}{T_i}-1\right)p_i+p_e-p_i}. \tag{2}$$

С другой стороны, зависимость доли продуктов сгорания от радиуса пламени определяется, согласно Б. Льюису и Г. Эльбе [6], уравнением

$$1-n=\left(\frac{p}{p_i}\right)^{\frac{1}{\gamma_u}}\left[1-\left(\frac{r_b}{a}\right)^3\right], \tag{3}$$

где r_b и a — радиусы пламени и бомбы.

Совместно (2) и (3) дают

$$\left(\frac{p}{p_i}\right)^{\frac{1}{\gamma_u}}\left[1-\left(\frac{r_b}{a}\right)^3\right]=\frac{p_e-p}{\frac{\gamma_b-\gamma_u}{\gamma_u-1}\left(\frac{T_u}{T_i}-1\right)p_i+p_e-p_i}. \tag{4}$$

В конце процесса сгорания при давлении $p=p'_e$ фронт пламени достигает радиуса $r_b=r_e$, меньшего радиуса бомбы на толщину пристеночного слоя $r_e=a-l$. Выражение в квадратных скобках левой части уравнения (4) можно преобразовать

$$1-\left(\frac{r_e}{a}\right)^3=-3\left(\frac{l}{a}\right)+3\left(\frac{l}{a}\right)^2-\left(\frac{l}{a}\right)^3$$

и ограничиться только первым членом ввиду малости $\frac{l}{a}$. Подставляя полученный результат в равенство (4) и замечая, что при адиабатическом сжатии $T_u/T_i = (p/p_i)^{(\gamma_u - 1)/\gamma_u}$, получим после некоторых алгебраических преобразований

$$\left(\frac{p_e}{p_i}-1\right)=\frac{\frac{3l}{a}\left(\frac{\gamma_b-\gamma_u}{\gamma_u-1}\right)\left(\frac{p_e'}{p_i}\right)^{\frac{1}{\gamma_u}}\left[\left(\frac{p_e'}{p_i}\right)^{\frac{\gamma_u-1}{\gamma_u}}-1\right]+\left(\frac{p_e'}{p_i}-1\right)}{1-\frac{3l}{a}\left(\frac{p_e'}{p_i}\right)^{\frac{1}{\gamma_u}}}. \qquad (5)$$

Первое слагаемое в числителе обычно мало по сравнению со вторым. Так, для стехиометрической метано-воздушной смеси при $p_i = 1$ *ата* оно порядка 10^{-3} тогда как $\left(\frac{p_e'}{d_i}-1\right) \simeq 7{,}4$. Пренебрегая указанным членом, получим

$$\left(\frac{p_e}{p_i}-1\right)=\left(\frac{p_e'}{p_i}-1\right)\Bigg/\left[1-\frac{3l}{a}\left(\frac{p_e'}{p_i}\right)^{\frac{1}{\gamma_u}}\right]. \qquad (6)$$

Интересно заметить, что уравнение (6) точно следует из аналогичных рассуждений, если вместо соотношения (1) воспользоваться приближенным соотношением Б. Льюиса и Г. Эльбе [6] $n=\frac{p-p_i}{p_e-p_i}$, примененного авторами для определения нормальной скорости распространения пламени. Однако, в отличие от нашего случая, подсчет нормальной скорости по этому соотношению, как показывает расчет [7], может привести к значительному расхождению с данными, полученными по соотношению (1) так как при этом кроме самой доли сгоревшей смеси также используется и ее производная (см. (8)).

Толщину пристеночного слоя естественно связать с зоной подогрева смеси перед фронтом пламени, поскольку затухание пламени определяется теплоотводом из этой зоны. В частности, можно предположить

$$l \sim \frac{\bar{\lambda}_u}{\bar{c}_p \cdot \rho_u \cdot S_u} \ln \frac{T-T_i}{T_{ig}-T_i}.$$

Детальное рассмотрение явления у стенки показывает [8], что зависимость толщины пристеночного слоя имеет более сложный характер, однако сделанное предположение правильно учитывает основные факторы, определяющие l. Пренебрегая изменением температуры воспламенения T_{ig} в смесях разного состава $l=\frac{c'\,\bar{\lambda}_u}{\bar{c}_p \cdot \rho_u \cdot S_u}$, и учитывая, что плотность свежей смеси в конце горения равна $\rho_{ue} = \rho_i\left(p_e'/p_i\right)^{\frac{1}{\gamma_u}}$, запишем уравнение (6) в окончательном виде:

$$\left(\frac{p_e}{p_i}-1\right)=\left(\frac{p_e'}{p_i}-1\right)\Bigg/\left(1-\frac{c\,\bar{\lambda}_e}{\bar{c}_{pe}\cdot\rho_i\cdot S_{ue}\cdot a}\right), \qquad (7)$$

здесь $\bar{\lambda}_e$, $\bar{c}_{pe}$, S_{ue} относятся к заключительной стадии горения; $\bar{\lambda}_e$ — средний коэффициент теплопроводности, $\bar{c}_{pe}$ — средняя удельная теплоемкость при постоянном давлении, S_{ue} — нормальная скорость пламени, $c=3c'$ — постоянная.

Нормальная скорость пламени для уравнения (7) может быть получена на основе известного уравнения Б. Льюиса и Г. Эльбе [6]

$$u=\frac{1}{3}\cdot\frac{dn}{dt}\cdot\frac{a^3}{r_b^2}\cdot\left(\frac{p_i}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma_u}},$$

которое вместе с уравнением (3) дает

$$S_u = \frac{a\left(\frac{p_i}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma_u}} \frac{dn}{dt}}{3\left[1-(1-n)\left(\frac{p_i}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma_u}}\right]^{\frac{2}{3}}}. \qquad (8)$$

Подстановка в уравнение (8) выражений n и $\frac{dn}{dt}$, определенных из соотношения Фламма и Махе в форме (2), приводит к зависимости нормальной скорости пламени только от давления и его производной. При этом искомое значение C_{ue} соответствует $p = p_e'$. Но для данного расчета, по-видимому, не будет большой ошибкой, если принять $p_e = p_e'$, тогда

$$S_{ue} = \frac{\frac{a}{3}\left(\frac{p_i}{p_e'}\right)^{\frac{1}{\gamma_u}}\left(\frac{dp}{dt}\right)_e}{p_i\left(\frac{\gamma_b - \gamma_u}{\gamma_u - 1}\right)\left[\left(\frac{p_e'}{p_i}\right)^{\frac{\gamma_u - 1}{\gamma_u}} - 1\right] + p_e' - p_i},$$

где $\left(\frac{dp}{dt}\right)_e$ — максимальное значение производной, определяемое по записи давление — время на последней стадии горения.

В заключение отметим, что входящая в уравнение (7) постоянная c определяется из серии сравнительных опытов. При этом в соответствии с предположением о доминирующей роли потерь на недогорание смеси она учитывает все другие виды энергетических потерь. Уравнение (7) также может быть использовано для ориентировочной оценки потерь только на недогорание, если значение постоянной c по физическому смыслу принять равным 15—18.

Поступила в редакцию
12/I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. М. Гурвич, Ю. Х. Шаулов.* Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения. М., Изд. МГУ, 1955.
2. *В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Изд-во АН СССР, 1962.
3. *C. J. Rallis and G. E. B. Tremeer.* Combustion and Flame, 1963, **7**, 1.
4. В. Ф. Байбуз. ЖФХ, 1962, 36, 6.
5. *В. Ф. Байбуз, В. А. Медведев.* Тр. ГИПХ. Вып. 49. Работы по термодинамике и кинетике химических процессов. Госхимиздат. Л., 1962.
6. *Б. Льюис, Г. Эльбе.* Горение, пламя и взрывы в газах. ИЛ, 1948.
7. *В. С. Бабкин, Л. С. Козаченко, И. Л. Кузнецов.* ПМТФ, 1963, 6.
8. *К. Воль.* 4-й симпозиум (Международный) по вопросам горения и детонационных волн. М., Оборонгиз, 1958.