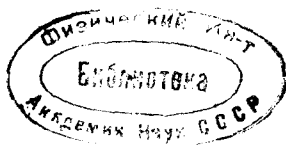


УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физ101



САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И СГОРАНИЕ В ГАЗАХ

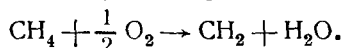
А. С. Соколик, Ленинград

Чрезвычайное многообразие явлений сгорания и значение их для важнейших областей современной техники вызвали к жизни мощный поток исследований — экспериментальных и теоретических, пытающихся дать объективное физико-химическое описание различных типов горения. Наиболее актуальной и в то же время наиболее сложной задачей является нахождение связи между протеканием различных явлений сгорания (например, самовоспламенения, распространения пламени, детонации) и кинетикой химических процессов (т. е. сложной цепи окислительных реакций), лежащих в основе всякого явления сгорания и предшествующих возникновению пламени. В этом направлении сделаны только первые шаги, большей частью лишь ставящие проблему исследования и намечающие его пути, но еще чрезвычайно далекие от таких теоретических обобщений, которые дают возможность предвычисления, хотя бы для простейших случаев, например, для определения расчетом температуры, предельного давления или задержки самовоспламенения, скорости распространения пламени, детонационных пределов и т. п. при любых заданных физико-химических условиях.

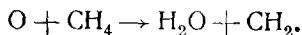
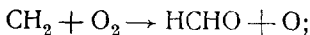
Создание общей теории сгорания затрудняется не только сложностью явления, связанного с влиянием одновременно и чисто физических факторов (теплопередачи и гидродинамики) и химизма предпламенных процессов, но и с современным состоянием самой кинетики химических реакций.

Несмотря на успехи в развитии этой области физической химии, особенно в разработке общей теории цепных реакций, мы до сих пор принуждены пользоваться более или менее гипотетическими схемами, даже при рассмотрении простейших химических систем, как $\text{H}_2 + \text{O}_2$ или $\text{CH}_4 + \text{O}_2$. Рассмотрим в качестве примера одну из схем, дающую последовательность элементарных реакций для сгорания метана, предложенную Семеновым¹ и Норричем².

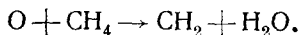
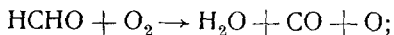
Реакционную цепь по этой схеме начинает реакция молекул CH_4 с атомным кислородом (что, следовательно, предполагает предварительную диссоциацию молекул кислорода на атомы):



Продолжение цепи идет тогда через радикалы CH_2 и O — атомы:



Кроме этой основной цепи, возможно образование новых цепей (т. е. разветвление цепи), например, в результате окисления формальдегида:



Отметим то обстоятельство, что эта схема фигурирует наряду с другими лишь в качестве одного из возможных механизмов реакции, и, что еще важнее, отдельные стадии этой схемы не установлены каким-либо прямым опытом, но получили лишь ряд косвенных экспериментальных доказательств, как, например, установление существования свободного радикала CH_2 ³.

Таким образом, наши современные представления о конкретном механизме предпламенных реакций ни в одном случае не основаны на бесспорном экспериментальном материале и являются лишь вероятными гипотетическими схемами.

Важнейшими задачами исследования являются поэтому, с одной стороны, расшифровка химической природы предпламенных реакций, с другой стороны, выяснение тех закономерностей, которые связывают протекание сгорания с общей реакционно-кинетической характеристикой горючей смеси.

В настоящей статье исключены из рассмотрения работы первого рода, как работы по существу химические, несмотря на их несомненное значение и для теории горения, и для некоторых технических проблем (особенно для проблемы возникновения детонации в двигателе внутреннего сгорания). В основном же обзор посвящен тем исследованиям последних лет, в которых устанавливаются новые явления сгорания или новые методы экспериментального их изучения, а также работам, давшим новое освещение уже известным явлениям.

1. Самовоспламенение газовых смесей

Постепенное повышение температуры горючей смеси при постоянном давлении или повышение давления при постоянной температуре приводит к такому возрастанию скорости реакции, при котором скорость выделения тепла от реакции начинает хотя бы незначительно превышать скорость теплоотдачи в стенки реакционного сосуда. В результате возникает прогрессирующий саморазогрев горючей смеси, приводящий к еще большему, самопроизвольному возрастанию скорости реакции и практически мгновенному выделению теплоты реакции в некотором объеме газа, т. е. к его самовоспламенению.

Это представление о предельных условиях самовоспламенения сформулировано Вант-Гоффом ⁴ в следующих словах: «Температура самовоспламенения есть такая температура, при которой начальная

потеря тепла, обусловленная теплопроводностью и т. д., равна теплоте, которую за то же время образует превращение» (стр. 114).

Согласно этому представлению собственно взрыву обязательно должен предшествовать период относительно медленного нарастания скорости химической реакции, соответствующего столь же медленному повышению температуры, иногда практически незаметному. Этот период (его называют периодом индукции или задержкой самовоспламенения) можно наблюдать визуально, например при выпуске горючей смеси в сосуд, помещенный в печи и снабженный на одном конце окном. При некоторых условиях, как для смесей метана или этана с воздухом при температурах около 500°C , взрыв может наступать лишь спустя много минут после выпуска смеси в нагретую бомбу. Это означает, что для самовоспламенения недостаточно только нагрева смеси до некоторой температуры, превышающей предельную, но обязательно должно быть предоставлено определенное время для саморазгона предпламенной реакции, соответствующее величине периода индукции. Для многих практических случаев сама возможность взрыва решается именно временным фактором.

Рассмотрим в качестве примера вопрос о применении взрывобезопасных электрических ламп в атмосфере, содержащей горючие газы, например, в каменноугольных разработках, где возможно присутствие метана, или на нефтеналивных судах-танкерах, где возможно наличие в атмосфере паров различных углеводородов, входящих в состав нефтей и продуктов их переработки (пентана и т. п.). При случайном разрушении стеклянной оболочки лампы в такой атмосфере возможен взрыв от соприкосновения газа с нитью накала, нагретой до температуры около 3000°C , т. е. заведомо более высокой, чем минимальная температура самовоспламенения любой горючей смеси (для метана она ниже 800°C , для пентана она может спускаться до $500\text{—}450^{\circ}\text{C}$). Для предупреждения взрыва такие лампы снабжаются особыми автоматическими выключателями, разрывающими цепь тока в момент разрушения предохранительного баллона, окружающего электрическую лампу и наполненного инертным газом под избыточным давлением. Тотчас после выключения тока начинается охлаждение нити накала, и проникновение к ней горючей смеси, частично разбавленной инертным газом, произойдет в какой-то части кривой охлаждения, при тем более низкой температуре, чем быстрее остывает нить (чем меньше ее тепловая инерция). Но, как показывают измерения, эта температура нити накала в момент соприкосновения с ней горючей смеси всегда значительно выше минимальной температуры самовоспламенения; поэтому возможность предупреждения взрыва будет в первую очередь определяться тем, насколько длинен период индукции, соответствующий данным температурным условиям. Действительно, в применении к метану или пентану, которые, как показывает опыт, самовоспламеняются с относительно длинной задержкой (несколько секунд), удастся создать совершенно взрывобезопасную осветительную аппаратуру. Но те же лампы оказываются безусловно взрывоопасными в атмосфере с содержанием водорода (например, на калийных рудниках), в соответствии с тем, что для этого газа

задержки самовоспламенения чрезвычайно коротки (порядка 0,01 сек), хотя минимальная температура самовоспламенения его мало отличается от пентана (также около 500°C)

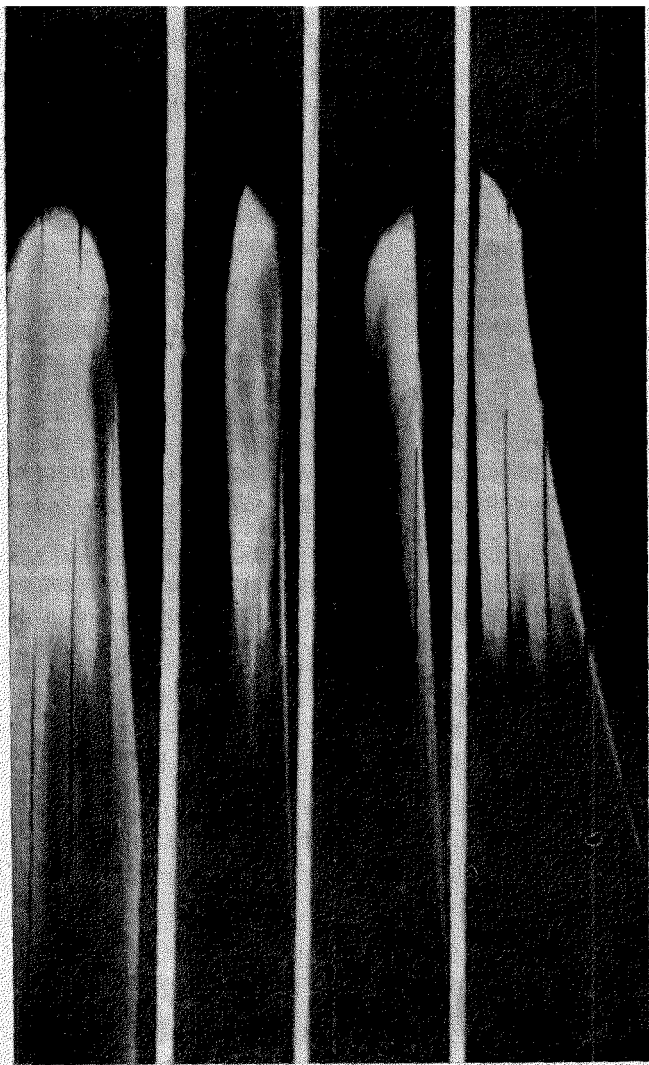


Рис. 1. Самовоспламенение в адиабатической бомбе (Диксон и Брэдшей)

Наличие задержки самовоспламенения сказывается в том, что самовоспламенение ни при каких условиях опыта не осуществляется одновременно в достаточно большом объеме газа, нагретого до температуры самовоспламенения. Если, например, горючая смесь нагрета

вается до температуры самовоспламенения адиабатическим сжатием, то, как наблюдал еще Диксон⁵ (фотографируя процесс развития пламени на пленке, движущейся в направлении, перпендикулярном оси бомбы), самовоспламенение возникает всегда в какой-либо точке. Это — результат неизбежной неравномерности распределения температур и особенно активных центров, так что в какой-либо, относительно небольшой части объема с максимальной температурой и концентрацией активных молекул создаются условия для более раннего завершения периода индукции¹⁾. Возникшее здесь пламя, как показывает фоторегистрация на рис. 1, распространяется по остальному объему газа почти так же, как это происходит при зажигании холодного газа электрической искрой.

2. Основные законы самовоспламенения

Как следует из определения самовоспламенения, оно обусловлено тем, что повышение температуры при постоянном давлении дает значительно большее нарастание скорости реакции и выделения тепла (по закону Аррениуса: $w \sim Q_a = Ae^{-\frac{E}{RT}}$), чем потери тепла от теплоотдачи, которую можно принять пропорциональной разности температур газа и окружающей среды [$Q_s = k(T - T_0)$]. Точно так же сильнее происходит нарастание скорости реакции и выделение тепла и при повышении давления при постоянной температуре, когда теплоотдача путем теплопроводности вообще не изменяется с давлением, а скорость реакции пропорциональна некоторой степени давления (например, $w \sim ap^2$ для бимолекулярной реакции). Уже отсюда с очевидностью следует, что температуру самовоспламенения нельзя рассматривать как физическую константу для данной смеси и что ее величина может в широких пределах изменяться в зависимости от условий теплоотдачи (диаметра сосуда, характера теплопередачи от газа к стенкам сосуда и т. п.).

Семенов, исходя из этих соображений, впервые дал математическую формулировку для предельных условий самовоспламенения, как условия равенства теплопотерь и выделения тепла от реакции. Графически это соответствует условию касания одной из кривых (2 на рис. 2), показывающих изменение с температурой количества выделяющегося в секунду тепла при разных давлениях (по закону:

$Q_a = Ae^{-\frac{E}{RT}}$) и прямой теплоотдачи как функции температуры газа при постоянной температуре бомбы — T_0 [соответственно закону: $Q_s = k(T - T_0)$]. Давление, которому соответствует кривая 2, касающаяся прямой теплоотдачи, есть то критическое минимальное давление, при котором возможно самовоспламенение при данной температуре бомбы. Условие касания дает следующее соотношение между

¹⁾ О механизме образования таких флуктуаций температуры в газе см. у Семенова (loc. cit., 114) и Норрича⁶.

критическим давлением и температурой самовоспламенения:

$$\left(\frac{p}{T_0}\right)^n e^{-\frac{E}{RT_0}} = \text{const}$$

или $\lg \frac{p}{T_0} = \frac{A}{T_0} + B$, где $A = \frac{E \lg e}{nR}$, а B — константа, зависящая от состава смеси и от физических условий взрыва (в частности, условий теплоотдачи — например, диаметра сосуда).

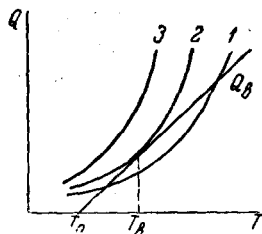


Рис. 2. Вывод предельных условий самовоспламенения (Семенов)

Формула Семенова не только дает соотношение между значениями критического давления и температуры самовоспламенения, но и их зависимость от реакционно-кинетических свойств смеси, определяемых энергией активации (константа A), и от физических условий взрыва, определяемых константой B , что уже намечает путь для предвычисления пределов самовоспламенения.

В дальнейшем на основе представлений Семенова была развита более строгая теория теплового взрыва в трудах Тодеса⁷ и Франк-Каменецкого⁸, показавших реальную возможность вычисления температур и давлений самовоспламенения в конкретных условиях теплоотдачи для простейших типов реакций (например, для взрывного разложения N_2O ⁹).

Формула Семенова была многократно подтверждена экспериментально, сначала Загулиным¹⁰, а затем и рядом других исследователей в условиях взрыва при низких давлениях (порядка нескольких

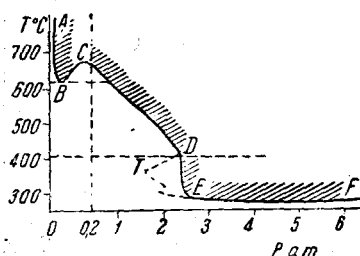


Рис. 3. Границы области самовоспламенения углеводородов в широких пределах изменения давления. Пунктиром (T) обозначены границы по опытам Тоуненда

сантиметров Hg). В этих условиях всегда наблюдалось снижение критического давления при повышении температуры самовоспламенения в точном соответствии с формулой.

Дальнейшее расширение области эксперимента в сторону изучения самовоспламенения при более высоких давлениях (особенно важное для углеводородо-воздушных смесей и применительно к проблемам двигателя внутреннего сгорания) показало ограниченность применения формулы Семенова¹⁾. Это наглядно демонстрируется видом пограничной кривой области самовоспламенения, приведенной на рис. 3,

типичной для большинства углеводородов. Лишь небольшой участок, соответствующий низким давлениям и высоким температурам (AB на рис. 3), дает такое понижение критического давления при повыше-

1) См. соответствующие замечания в работах Нэйлора и Уилера¹¹ и наших¹⁶.

нии температуры самовоспламенения, которого требует формула Семенова. Для остальной и большей части пограничной кривой опыт дает другие соотношения между этими взрывными параметрами — например, повышение $p_{пред}$ при увеличении T на участке BC , соответствующем так называемому верхнему пределу самовоспламенения (где самовоспламенение исчезает при повышении давления при постоянной температуре), или почти полное постоянство критического давления при изменении температуры в широких пределах — от 400—450 до 300° С на участке DE , соответствующем переходу от так называемой верхнетемпературной к нижнетемпературной зоне самовоспламенения¹⁾; или же, наоборот, почти полное постоянство температуры самовоспламенения при изменении давления в широких пределах (от 2 до 30—40 at) на участке EF , соответствующем минимальной температуре самовоспламенения.

Не имея возможности рассматривать детально причины, вызывающие различный ход изменения обоих взрывных параметров — температуры и давления самовоспламенения, упомянем лишь, что это отнюдь не говорит о неправильности рассуждений, положенных в основу формулы Семенова, но связано или с особым влиянием давления на развитие цепных реакций (например, с усилением обрыва реакционных цепей и затруднением самовоспламенения, благодаря увеличению числа тройных столкновений при повышении давления), или же с тем, что предпламенные реакции в низкотемпературной зоне представляют сочетание нескольких конкурирующих процессов, различно реагирующих на изменение температуры и давления.

Но независимо от этих причин является бесспорным тот вывод, что температура самовоспламенения не только не является физико-химической константой данной горючей смеси (поскольку ее значение зависит и от ряда физических условий, определяющих характер теплоотдачи от реагирующего газа), но и само понятие температуры самовоспламенения не имеет физического смысла без указания соответствующего ей давления.

Точно так же величины температуры и давления самовоспламенения тесно связаны с временным фактором — соответствующим им значением периода индукции.

Количественное соотношение между периодом индукции и температурой самовоспламенения впервые было дано Тизаром и Пайем¹⁴ в их фундаментальном исследовании самовоспламенения при адиабатическом сжатии. В дальнейшем Семеновым была введена более общая формула, дающая зависимость между всеми тремя взрывными параметрами — давлением (p), температурой (T) и периодом индукции (τ). Она вытекает из общего закона развития скорости предпламенной реакции во времени: $w = ae^{\tau t}$ и общего условия для самовоспламенения: $\varphi\tau = \text{const}$, где коэффициент саморазгона реакции $\varphi = p^n e^{-\frac{T}{T^*}}$.

¹⁾ По опытам Тоуненда¹² на этом участке кривой имеет место даже резкое понижение $p_{пред}$ с понижением температуры, что связано с особенностями его методики эксперимента¹³.

Общая формула: $\tau p^n e^{-\frac{\gamma}{T}} = \text{const}$ была впервые экспериментально установлена Нейманом и Егоровым¹⁵ на примере самовоспламенения метана при низких давлениях.

Как следует из формулы, период индукции должен сокращаться и при повышении давления, и при повышении температуры. Влияние последней особенно велико при достаточно большом значении температурного коэффициента γ . Так, при $\gamma = 20\,000$ (а в некоторых случаях его значение еще выше) повышение температуры на 10° при 300°C приводит к сокращению задержки почти вдвое.

Ту же зависимость между задержкой и температурой самовоспламенения можно рассматривать и с другой точки зрения, а именно: самовоспламенение должно осуществляться при тем более низкой температуре (но не ниже минимальной), чем больше время, предоставленное для развития предпламенных реакций.

Но и здесь расширение области эксперимента в сторону более высоких давлений показало ограниченность применения этой формулы в общем виде — например, неизменяемость задержки для углеводородо-воздушных смесей в области температур $400\text{—}600^\circ\text{C}$ и, наоборот, неизменяемость задержек с давлением в низкотемпературной зоне: $400\text{—}280^\circ\text{C}$ ¹⁶. Исследование при высоких давлениях самовоспламенения водородо-воздушных смесей показало, что для них период индукции не зависит от температуры и резко сокращается с повышением давления во всем исследованном интервале температур: $500\text{—}700^\circ\text{C}$. Таким образом, самовоспламенение водородо-воздушных смесей при $p > 1\text{—}1,5\text{ ат}$ описывается формулой: $\tau p^3 = \text{const}$, независимо от температуры, при которой происходит самовоспламенение¹⁶. В оригинальных работах приведены примеры использования этих экспериментальных выводов для трактовки практически важных взрывных явлений.

На основании того, что температуры самовоспламенения не являются физико-химическими константами, у ряда исследователей в последнее время намечается тенденция вообще исключить все взрывные параметры (T , p , τ) из арсенала физической химии, заменив их такими первичными величинами, которые непосредственно характеризуют кинетику предпламенных реакций — например, скоростью реакции, ее энергией активации и т. п. Эта тенденция несколько оправдана трудностью построения строгой теории распространения пламени с использованием взрывных параметров; но их экспериментальные значения и особенно устанавливаемые опытом соотношения между ними дают правильную ориентировку при рассмотрении многих технических проблем. Если, например, абсолютные значения периодов индукции, измеренные для воздушных смесей водорода или пентана в определенных условиях лабораторного эксперимента, и не могут быть перенесены в условия конкретного взрыва (например, взрыва от накаленной нити лампы), то все же значения периодов индукции дают надежный критерий для оценки относительной взрывобезопасности аппаратуры в атмосфере пентана и водорода.

Сравнительное изучение периодов индукции самовоспламенения тяжелых дизельных топлив в бомбе, в условиях, вообще говоря, отличных от их самовоспламенения в дизель-моторе, тем не менее дало возможность правильной оценки их эксплуатационных качеств, определяемых так называемым «цетеновым числом»¹⁷⁻¹⁹.

Исследование в бомбе зависимости задержки самовоспламенения легких моторных топлив от давления и температуры в различных температурных зонах дало возможность не только сделать ряд важных выводов об условиях возникновения детонации в двигателе Отто, но и установить прямую количественную зависимость между величиной температурного коэффициента γ для периода индукции и критической степени сжатия, характеризующей детонационные свойства моторных топлив²⁰.

3. Исследования коротких периодов индукции

Метод быстрого выпуска. Визуальное измерение задержек самовоспламенения возможно лишь в ограниченных условиях или низких давлений, или же низких температур (вблизи минимальной температуры) при задержках не ниже 2—3 сек. Между тем наибольший практический интерес представляет изучение самовоспламенения с короткими задержками. В работах нашей лаборатории (первых систематических исследованиях самовоспламенения при коротких задержках) была с успехом использована методика быстрого выпуска, схематически изображенная на рис. 4.

Горючая смесь из аванкамеры 1 перепускается в нагретую бомбу 2 быстродействующим пружинным вентилем 3, так что весь процесс наполнения бомбы осуществляется в течение $3\text{--}5 \cdot 10^{-2}$ сек. Кратковременность перепуска — одно из основных методических условий, необходимых при изучении коротких периодов индукции. Измерение периода индукции производится с помощью оптического мембранного манографа 5 по фоторегистрациям давления, образцы которых приведены на рис. 5. Периоду индукции здесь соответствует горизонтальная часть диаграммы давления от момента окончания перепуска до резкого повышения давления при взрыве.

Но кроме оценки общей величины периода индукции чрезвычайно важно детальное исследование предвзрывных процессов, идущих в газе. Это — задача исключительной методической трудности, поскольку здесь приходится измерять иногда ничтожные изменения давления, вызванные медленной реакцией в периоде индукции, одно-

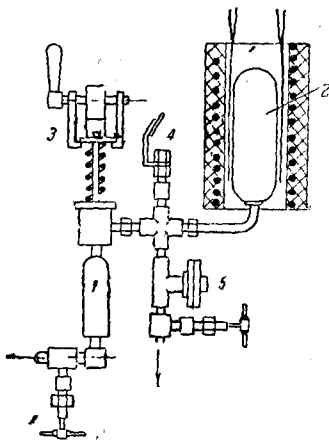


Рис. 4. Схема аппаратуры для исследования самовоспламенения.

1 — перепускной сосуд, 2 — бомба, 3 — быстродействующий вентиль, 4 — окно для визуального наблюдения, 5 — мембранный манограф

временно с регистрацией взрывных давлений порядка десятков атмосфер. Однако, методические трудности полностью преодолены созданием оптического дифференциального манографа, примененного

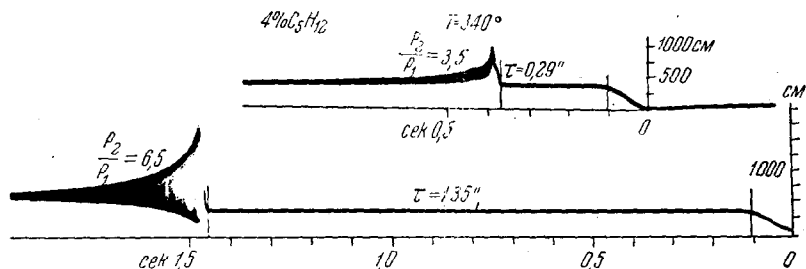


Рис. 5. Образцы фоторегистраций давлений при самовоспламенении

в работах Неймана с сотрудниками²¹, Кэйна²² и в наиболее усовершенствованном виде в исследованиях нашей лаборатории (конструкции А. Н. Воинова и А. И. Быкова) (рис. 6).

Манограф разделен тонкой мембраной 1 на две камеры, из которых одна сообщается с перепускным сосудом 4, а другая с бомбой 6. Перепускной сосуд снабжен электромагнитным вентилем,

запирающим перепускной канал под действием пружины и открывающимся при включении тока в катушку 5. Тонкая мембрана манографа связана с оптической системой и ограничена с обеих сторон толстыми перфорированными мембранами 2 и 3.

При наполнении перепускного сосуда до заданного давления (до 10—15 ат) тонкая мембрана прижимается к ограничителю и вместе с ним дает прогиб, соответствующий повышению давления при наполнении сосуда 4. На пленке это давление регистрируется линией *a—b* рис. 7. При перепуске смеси в предварительно откачанную бомбу давления в обеих камерах манографа выравниваются, и ограничитель 2 вместе с тонкой мембраной возвращается в начальное положение. Процесс выравнивания давления в сосудах 4 и 6, т. е.

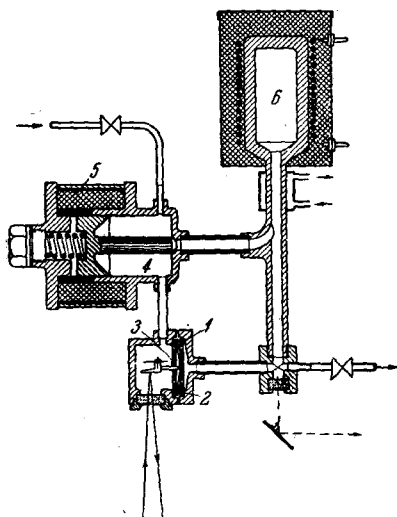


Рис. 6. Схема дифференциального оптического манографа для изучения кинетики предвзрывных процессов (конструкция А. Н. Воинова и А. И. Быкова)

процесс перепуска, регистрируется на пленке линией *b—c*, дающей возможность контролировать скорость перепуска, что, как показывает

опыт, особенно важно для стабилизации условий самовоспламенения¹³. Далее на диаграмме фиксируется момент выключения электромагнита d . Теперь бомба соединена только с одной камерой манографа. Повышение давления ($e—f$) от реакции регистрируется сначала только тонкой мембраной 1, а затем, начиная с давлений выше 100 мм вплоть до давлений взрыва, совместным прогибом тонкой и толстой мембран 3. При начальных давлениях 5—10 ат наш дифференциальный манограф регистрирует изменения давления и до 5 мм, и взрывные давления.

Фоторегистрация на рис. 7 снята в условиях низкотемпературного самовоспламенения смеси гептана с воздухом. Здесь мы имеем дело с двухстадийным самовоспламенением, впервые изученным Тоунен-

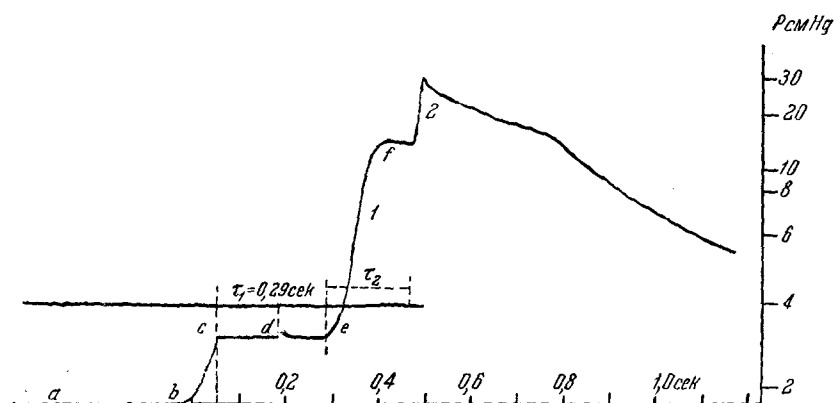


Рис. 7. Диаграмма давления, полученная с помощью дифференциального индикатора при самовоспламенении гептана (опыты Кравец и Янговского).

1 — холодное пламя, 2 — горячее пламя

дом¹², Нейманом²¹ и Кэйном²². Собственно взрыву в этом случае предшествует образование холодного пламени, дающего продукты неполного окисления углеводорода.

Чувствительная мембрана дифференциального манографа не показывает заметного повышения давления (и, вероятно, температуры) в течение периода индукции τ_1 , вплоть до момента возникновения холодного пламени. Следовательно, здесь мы имеем дело с изотермическим процессом, в котором развитие предпламенной реакции определяется исключительно разветвлением реакционных цепей. Повышение давления в холодном пламени характеризует его интенсивность и глубину окисления углеводорода.

После холодного пламени с периодом индукции τ_2 , уже при относительно повышенной температуре, происходит горячий взрыв с образованием продуктов полного сгорания CO_2 и H_2O .

Изучение обеих стадий предвзрывного процесса этим методом, в соединении с химическим анализом, представляет многообещающий путь не только познания механизма самовоспламенения, но и для

освещения актуальных технических вопросов, связанных с кинетической характеристикой антидетонационных топлив.

Метод струи. Если пропускать горючую смесь через нагретую до определенной температуры трубу, то при достаточно большой скорости струи самовоспламенение исчезает, — тогда, очевидно, время пребывания газа в трубе меньше соответствующего данной температуре периода индукции. Но как раз необходимость применения больших скоростей и затрудняет использование этого метода для изучения коротких задержек.

Саксе²³ сделал попытку обойти это затруднение, установив вдоль реакционной трубы распределение температур, показанное на рис. 8. Прохождение газа через отрезок трубы с постепенным повышением температуры от 100 до 820°С рассматривается автором как

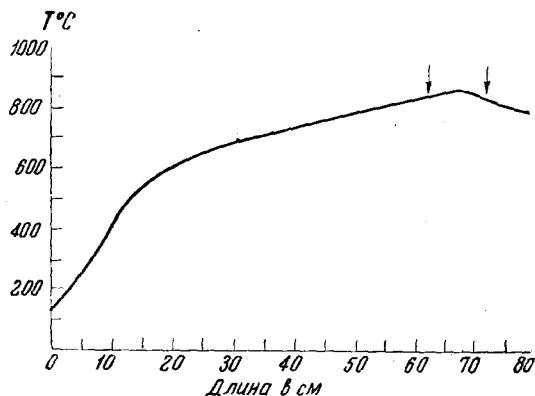


Рис. 8. Распределение температуры в трубе в опытах Саксе

процесс прогрева. И лишь время прохождения через короткий участок с максимальной температурой (820—850°С) служит в опытах Саксе мерой соответствующего этой температуре периода индукции.

Условность такого измерения периода индукции очевидна, поскольку время предварительного прогрева смеси (в течение которого неизбежны ее химические изменения) в шесть раз больше того промежутка времени, в течение которого смесь пребывает при максимальной температуре.

Здесь, таким образом, просто пренебрегают тем условием, которое положено в основу нашего метода, т. е. чтобы при измерении коротких периодов индукции время предварительного нагрева было меньше минимального значения периода индукции (или сравнимо с ним).

Измерения методом Саксе будут поэтому приводить к тем более искаженному результату, чем интенсивнее реагирует смесь в процессе подогрева. Для метана, для которого заметные скорости реакции возможны лишь при относительно высоких температурах (близких к максимальной температуре трубы), этот метод может дать относительно близкое к истинному значение периода индукции. Но

для высших углеводов, начинающих окисляться при значительно более низких температурах, метод Саксе будет давать заведомо неправильные результаты — например, к максимальной температуре будут произвольно относить температурные коэффициенты, соответствующие более низким температурам предварительного подогрева.

Метод нагретых частиц. Одна из возможностей зажигания рудничного газа связана с воспламенением его от раскаленных частиц различного происхождения — например, искр трения (при работе врубовых машин в некоторых породах) или частиц неразложившегося взрывчатого вещества и оболочки патрона при подрывных работах. Но исследование самовоспламенения горючих газовых смесей от на-

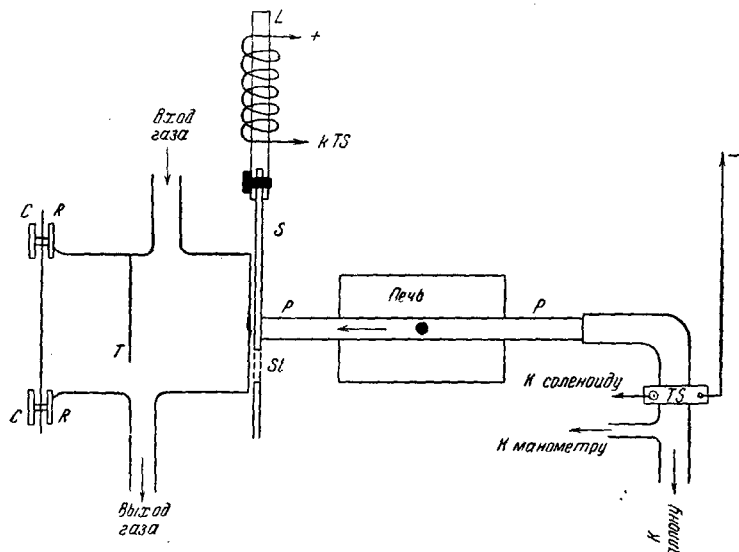


Рис. 9. Схема методики для исследования воспламенения газа от нагретых частиц

гретых частиц, проносящихся через газ с определенной скоростью, приобретает, кроме чисто практического интереса, также и общий интерес как один из методов изучения самовоспламенения в условиях очень короткой задержки.

Схема такого метода в том виде, как его применил Сильвер²⁴, приведена на рис. 9.

Шарик (из кварца или платины) нагревается в кварцевой трубе PP до определенной температуры, измеряемой оптическим пирометром. Давлением сжатого воздуха шарик выбрасывается из трубы и проносится с определенной скоростью через латунный ящик, наполненный испытуемой горючей смесью. Открытие клапана для выпуска воздуха в трубу PP производится освобождением зажима (схематически представленного в TS), одновременно замыкающего цепь тока в соленоид. Железный сердечник L при этом поднимает заслонку S так, что ее щель SI приводит в сообщение трубу PP с ящиком.

Последний снабжен экраном T , отражающим шарик, и целофановой диафрагмой CR , разрыв которой служит указанием на самовоспламенение газа. Примерно та же аппаратура была использована в более поздних опытах той же лаборатории (университета в Глазго) в работе Патерсона²⁵ с дополнением лишь измерения скорости шарика посредством баллистического маятника, а также приспособлений, затрудняющих проникновение струи сжатого воздуха вместе с шариком во взрывной сосуд.

При относительно постоянной скорости шарика (2—5 м/сек) Сильвер измерял предельную температуру, при которой возможно воспламенение воздушных смесей пентана, светильного газа и водорода тотчас после проникновения шарика во взрывной сосуд. Метод Сильвера таким образом по самому существу дает измерение температур самовоспламенения газа от нагретой поверхности при постоянной и близкой к нулю задержке.

В этих условиях, как видно из рис. 10, самовоспламенение газов происходит при тем более низких температурах, чем больше диаметр нагретого шарика.

Особенно велика при такой задержке температура самовоспламенения для метана, для которого удалось получить самовоспламенение лишь с шариком диаметром 6,5 мм и при температуре около 1 200° С.

Сильвер рассматривает процесс самовоспламенения газовой оболочки, окружающей нагретый шарик, с точки зрения тепловой теории. Для слоя газа толщиной dr , окружающего шарик диаметром $a = 2r$, условием самовоспламенения будет равенство теплотерь в окружающую среду с температурой T_0 и тепла, выделяющегося в том же слое газа в результате реакции. Теплотери вычисляются, как разность теплот: отводимой через поверхность слоя в окружающий газ и подводимой к этому слою от шарика, $8\pi a r (T_p - T_0) dr$, где ρ — коэффициент теплопередачи.

Тепло, выделяющееся в результате реакции в этом слое, равно $4\pi a^2 dr Q \beta e^{-\frac{A}{RT_p}}$, где β — константа, включающая и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Таким образом, теплоприход возрастает быстрее с увеличением диаметра шарика (пропорционально a^2), нежели теплотери (пропорционально a), чем и объясняется облегчение самовоспламенения при увеличении диаметра шарика.

Условие самовоспламенения Сильвер получает в виде уравнения:

$$8\pi a r (T_p - T_0) dr = 4\pi a^2 dr Q \beta e^{-\frac{A}{RT_p}},$$

которое приводится к виду:

$$a = \frac{2\rho}{\beta Q} (T_p - T_0) e^{\frac{A}{RT_p}}$$

или

$$\lg \frac{T_p - T_0}{a} = \lg \frac{\beta Q}{2\rho} - \frac{A}{RT_p}.$$

Это уравнение хорошо описывает экспериментальные результаты, приведенные на рис. 10, но с несколько необычными следствиями. Действительно, значения $\lg \frac{T_p - T_0}{a}$, нанесенные относительно значений $\frac{1}{T_p}$, дают, как следует из уравнения, прямую линию. Но при этом для всех исследованных газов Сильвер получает совершенно одинаковый наклон прямых, т. е. одинаковое значение энергии активации — от 20,5 до 22,5 кал.

По мнению Сильвера это означает, что в данных условиях самовоспламенение газа есть результат гетерогенной реакции на поверхности шарика, хотя это объяснение трудно согласовать с совершенно одинаковыми данными, полученными им для кварцевых и платиновых шариков.

В работе Патерсона исследовано влияние скорости частиц на температуру самовоспламенения светильного газа, причем повышение температуры самовоспламенения с возрастанием скорости частиц Патерсон считает доказательством того, что процесс самовоспламенения нельзя рассматривать с точки зрения только «поверхностной теории» и что здесь значительную роль играет «механизм передачи энергии — термический или цепной». Но и состояние поверхности (например, обусловленное предыдущим использованием шариков для взрывных опытов) имеет существенное значение.

Анализируя процесс самовоспламенения, аналогично Сильверу, с точки зрения тепловой теории, Патерсон рассматривает теплопередачу, как обусловленную, главным образом, конвекцией. Поэтому в формулу для теплоотдачи

$$\frac{dH_c}{dt} = Aa\mu_p(T_s - T_\infty)\sqrt{Re},$$

где число Рейнольдса $Re = \frac{2Va\rho}{\mu}$, входит значение скорости, так что теплоотдача пропорциональна \sqrt{V} .

В окончательном виде Патерсон получает зависимость вида:

$$D(T_s - T_\infty)V^{\frac{1}{2}} = \beta a^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{A}{RT_s}},$$

где D — константа, включающая величины плотности, вязкости и теплоту реакции.

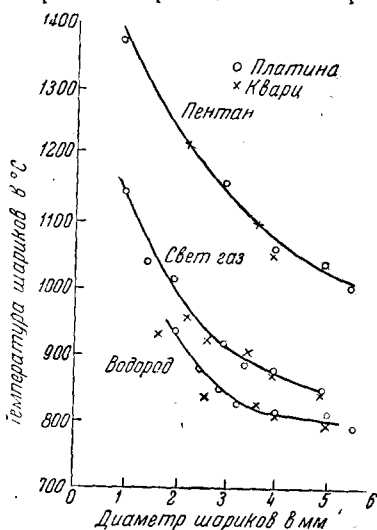


Рис. 10. Влияние диаметра частиц на температуру самовоспламенения газов при $\tau \approx 0$ (Сильвер)

Как очевидно, полученная Патерсоном зависимость температуры самовоспламенения от скорости частиц отнюдь не означает какого-либо изменения с температурой задержки самовоспламенения, которая и здесь, как и в опытах Сильвера, остается постоянной и близкой к нулю. Повышение же температуры самовоспламенения при возрастании скорости частиц, как следует из приведенной формулы, непосредственно связано с увеличением теплопотерь от конвекции пропорционально \sqrt{V} .

Уравнение Патерсона, кроме того, предполагает понижение температуры самовоспламенения при постоянных скорости (V) и диаметре частиц (d) с повышением температуры воспламеняющегося газа (T_{∞}). Но, как показал опыт, повышение начальной температуры даже на 200°C никак не сказалось на величине минимальной температуры частицы.

Исследования Сильвера и Патерсона не дают непосредственного экспериментального материала о зависимости коротких задержек самовоспламенения от температуры и, следовательно, не могут быть использованы для проверки установленной в наших опытах независимости коротких задержек от температуры (см. § 2). Но некоторые результаты рассмотренных работ, особенно независимость температурного коэффициента от свойств реагирующего газа, с несомненностью показывают специфический характер самовоспламенения в условиях коротких задержек и придают особый интерес дальнейшим исследованиям в этом направлении.

4. Распространение пламени

Нормальное горение. Недетонационное горение представляет сложное явление, в котором на распространение зоны реакции относительно газа неизбежно накладываются движения самого газа. Эта сложность лежит в самой природе «медленного» сгорания — в том, что скорость распространения зоны реакции относительно газа (процесс, обусловленный теплопроводностью и диффузией) значительно меньше скорости распространения тех волн сжатия, которые создаются в процессе воспламенения каждого слоя газа и его последующего расширения.

Распространение этих возмущений в газе идет со скоростью звука, в то время как скорость распространения зоны реакции редко превышает несколько метров в секунду. Это неизбежное отделение механического эффекта сгорания от самой зоны сгорания создает впереди фронта пламени массовый поток газа. Распространение зоны реакции происходит, таким образом, в движущемся газе, причем необходимо учитывать не только движение газа по оси трубы (скорость которого просто суммируется со скоростью распространения зоны реакции относительно неподвижного газа), но и беспорядочные вихревые движения, ускоряющие теплопередачу от зоны сгорания к свежему газу.

Завихрение, создающееся впереди фронта пламени при «медленном» сгорании, является основным фактором, вызывающим взрыв

каменноугольной пыли. Действительно, воспламенение рудничного газа (метана) само по себе не представляло бы серьезной опасности ввиду его относительно ограниченных количеств, если бы оно не являлось основной причиной взрыва каменноугольной пыли. Именно воздушные потоки, возникающие впереди фронта пламени, поднимают угольную пыль с грунта, перемешивают ее с воздухом и создают ту среду, в которой взрыв распространяется со все возрастающей скоростью (иногда больше 1000 м/сек), развивая при этом значительные давления (выше 10 ат). Образование пыльного облака впереди фронта пламени видно на фотографии рис. 11, снятой за некоторое время до появления пламени в устье опытной штольни.



Рис. 11. Взрыв угольной пыли в опытной штольне. Вверху — выброс облака пыли, внизу — выход фронта пламени

Исследование воздушных потоков впереди фронта пламени представляет одну из важнейших задач опытов, проводимых в штольнях в условиях, точно воспроизводящих реальные условия рудничного взрыва¹⁾, а среди разнообразных мероприятий по предупреждению взрывов не последнее место занимают такие, которые имеют целью затруднить создание пылевого облака.

Исследования Коварда²⁶ за последние годы вскрыли, кроме того, еще один важный фактор, от которого зависит скорость распространения пламени, — это изменение самого фронта пламени под влиянием «конвекционных потоков, обусловленных различием в плотности сго-

¹⁾ Описание соответствующих экспериментальных установок см. в книге Долгова и Левицкого, Взрывчатость каменноугольной пыли, Харьков, 1933.

ревшего и свежего газа». Действительно, последовательные фотографии фронта пламени, полученные Ковардом в различных стадиях распространения по трубе, показывают, что плоский фронт пламени или, как обычно принимают, полусферический фронт, является в большинстве случаев произвольной идеализацией. Фронт пламени, как это видно на фотографиях рис. 12, непрерывно искривляется и растягивается по мере распространения пламени, так что его поверхность значительно превышает площадь поперечного сечения трубы.

Ковард, исходя из того, что объем газа, сгорающего в единицу времени, пропорционален площади фронта, вводит понятие «фундаментальной скорости» распространения пламени (эквивалентное принятому прежде термину «нормальная скорость»), как «линейной скорости распространения, направленного перпендикулярно к поверхности

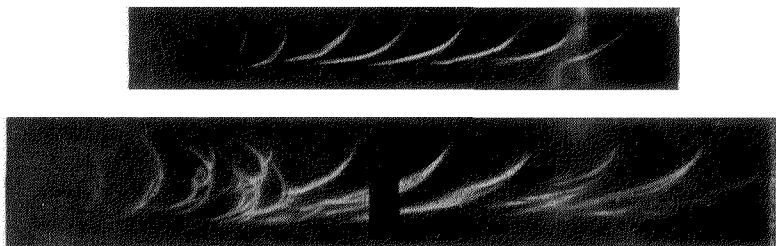


Рис. 12. Серии моментальных фотографий при распространении пламени в трубах (Ковард и Гартвелл)

фронта пламени и протекающего в неподвижной смеси при постоянных температуре и давлениях вперед, фронта пламени». Наблюдаемая скорость распространения пламени в соответствии с этим будет превышать «фундаментальную скорость» пропорционально увеличению поверхности фронта пламени вследствие его искривления.

Действительно, измерения, проведенные Ковардом и Гартвеллом для смесей метана с воздухом, показали, что в трубе диаметром 5 см (т. е. с площадью поперечного сечения 20 см²) поверхность фронта пламени изменяется в пределах 60—117 см² для различных концентраций метана. Соответственно этому скорость распространения пламени изменяется от 30 до 90 см/сек, в то время как фундаментальная скорость лежит в пределах 6—27 см/сек.

Особенно сильно увеличение поверхности фронта пламени сказывается в трубах большого диаметра, где соответственно могут возникать и значительные скорости распространения пламени. Это, в частности, необходимо учитывать при расчете предохранительных устройств в вентиляционных системах, отсасывающих горючие газы.

Измерение нормальной скорости пламени. Лишь «фундаментальная» или «нормальная» скорость пламени непосредственно связана с физико-химическими свойствами горючей смеси и не зависит от тех гидродинамических условий, в которых производится наблюдение распространения пламени. «Фундаментальная» скорость

приобретает, таким образом, значение некоторой физико-химической константы.

Ковард и Пайман²⁷ дают следующую формулу, учитывающую основные¹⁾ факторы, определяющие скорость распространения пламени:

$$\begin{aligned} \text{Наблюдаемая скорость пламени} = \\ = \text{фундаментальной скорости} \times \frac{\text{поверхность фронта пламени}}{\text{площадь поперечн. сечения трубы}} + \\ + \text{скорость движения горючей среды.} \end{aligned}$$

Измерение в соответствии с этой формулой фундаментальной скорости в условиях горения в трубе чрезвычайно осложнено не только из-за необходимости измерения поверхности движущегося фронта пламени (как это показано на рис. 12), но и из-за трудности оценки скорости движения газа. Как отмечает сам Ковард, указанный метод поэтому применим лишь к таким медленно горящим смесям, как смеси метана с воздухом, близкие к пределам распространения, т. е. там, где скорость сгорания относительно невелика и где, следовательно, можно пренебречь вызванным сгоранием массовым потоком газа.

Но как ни ограничено применение этого метода, неоспоримой заслугой Коварда является то, что им вскрыт основной источник погрешностей при измерениях скоростей пламени классическим методом Маллара и Ле-Шателье²⁸. Действительно, в многочисленных исследованиях распространения пламени в трубе со времен Ле-Шателье, хотя и принимались специальные меры к тому, чтобы горение протекало в условиях постоянного давления (сообщая конец трубы у зажигания с атмосферой или с резервуаром постоянного давления^{29,30}), но никогда не обращалось внимания на возможность изменения скорости распространения пламени из-за увеличения поверхности фронта пламени. И лишь опыты Коварда показали принципиальную возможность в сложном явлении распространения пламени в трубе выделить ту его часть, нормальную скорость горения, которая имеет фундаментальный физико-химический смысл. Замечательным подтверждением правильности метода Коварда является совпадение величин нормальной скорости распространения пламени, полученных измерениями в трубах, с их значениями для тех же смесей, измеренных в конусе бунзеновского пламени³¹.

Нормальная скорость пламени проще всего измеряется в конусе пламени, образующемся в бунзеновской горелке. Метод измерения скорости, разработанный независимо друг от друга Гуи³² и Михельсоном³³, основан на том, что в стационарном конусе пламени, поверхность которого и есть поверхность фронта сгорания (или, как называет ее Михельсон, — «поверхность воспламенения»), объем вытекающего в секунду из горелки газа должен быть равен произведению поверхности конуса на величину нормальной скорости распространения. Таким образом, и здесь приходится для оценки нормальной

¹⁾ Мы говорим «основные», потому что здесь, как и в предыдущем изложении, не учитываются те изменения давления и температуры газа, которые происходят при горении в замкнутых сосудах и которые приводят к непрерывному изменению «фундаментальной» скорости.

скорости измерять поверхность фронта пламени, но неподвижного, что значительно проще¹⁾.

Приведенная на рис. 13 серия фотографий из работ Хитрина показывает, как при неизменной скорости истечения газа поверхность

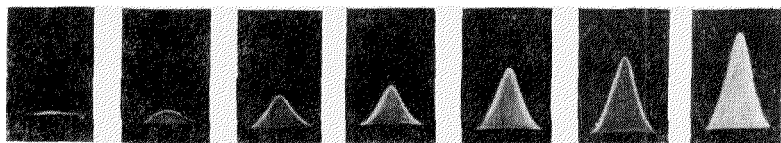


Рис. 13. Увеличение поверхности конуса пламени при понижении «нормальной» скорости горения (Хитрин)

конуса уменьшается при возрастании скорости распространения пламени в соответствии с формулой: $Q = uS$, где u — нормальная скорость распространения пламени, а S — поверхность конуса.

При очень больших скоростях распространения пламени (например, в случае горения водорода или ацетилена) необходимо соответственно увеличивать скорость истечения газа из горелки, чтобы по-

лучить конус пламени достаточной высоты или избежать его проникновения в горелку.

Но возможность исследования распространения пламени в горелке также ограничена из-за проникновения в пламя «вторичного» воздуха из окружающей атмосферы. Именно благодаря этому неизбежному разбавлению смеси, вытекающей из горелки, окружающим воздухом в горелке можно наблюдать устойчивое горение смесей с такими избытками горючего, которые лежат далеко за верхним пределом воспламенения, — например, смесей, содержащих до 17% метана (при верхнем пределе около 13,5%). Наоборот, из-за того же разбавления «вторичным» воздухом в горелке невозможно сгорание смесей с таким избытком воздуха,

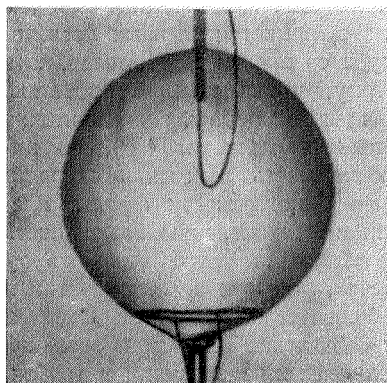


Рис. 14. Мыльный пузырь, в котором производится наблюдение распространения пламени при постоянном давлении (Фиок и Марвин)

при котором еще возможно устойчивое горение в трубе, т. е. смесей, лежащих значительно выше нижнего предела воспламенения, — например, смесей, содержащих меньше 7,3% метана (при нижнем пределе 5,9%).

Но если в бунзеновской горелке диффузия воздуха в пламя представляет лишь приводящее обстоятельство, несколько изменяющее

¹⁾ Теоретической и экспериментальной разработке этого метода посвящены работы Хитрина³¹ и Смита³⁴.

состав горящей смеси, то в некоторых случаях (пламя спички, свечи, газовых светильников) мы имеем дело с диффузионными пламенами, в которых образование горючей смеси полностью обязано диффузии¹⁾.

Среди оригинальных методов изучения распространения пламени представляет интерес метод «бомбы постоянного давления», разработанный в 1926 г. Стивенсом³⁶ и в дальнейшем усовершенствованный Фиоком³⁷ и др. (в Бюро стандартов США).

В качестве сосуда, содержащего горючую смесь, здесь служит мыльный пузырь, в центре которого помещен искровой промежуток

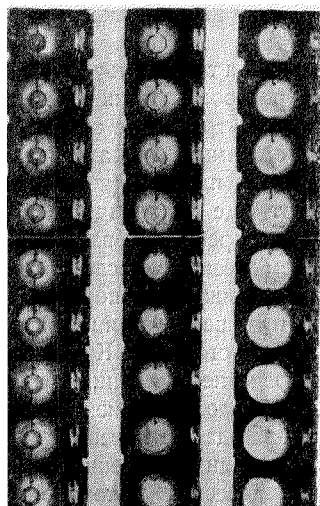


Рис. 15. Моментальные фотографии сферического фронта пламени при горении в мыльном пузыре (Фиок и Марвин)

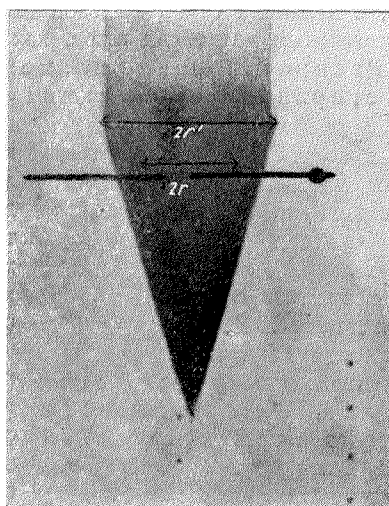


Рис. 16. Развертка распространения пламени в мыльном пузыре на движущейся пленке (Стивенс)

(рис. 14). В зависимости от того, при каком давлении производится измерение скорости пламени, бомба, в которой находится мыльный пузырь, наполняется инертным газом до некоторого заданного давления (выше или ниже атмосферного). В этих условиях распространение пламени происходит при непрерывно возрастающем объеме, как это показывает серия моментальных фотографий на рис. 15, и, следовательно, при постоянном давлении. Скорость распространения сферического фронта пламени может быть измерена или по приведенным на рис. 15 photographиям, или же разверткой следа пламени, фотографируемого через узкую щель в бомбе, на пленке, закрепленной на вращающемся барабане. Скорость пламени S_s , соответствующую

¹⁾ Теоретический анализ диффузионных пламен см. в книге Льюиса и Эльбе³⁵ (гл. XIII).

шая тангенсу угла наклона следа пламени к направлению движения пленки (рис. 16), определяется не только распространением зоны реакции относительно газа, но и движением самого газа вследствие его расширения в процессе сгорания. Степень этого расширения определяется отношением: $E = \frac{(mr')^3}{r^3}$, где r — радиус пузыря в момент воспламенения, а mr' — его же радиус в конце сгорания. Отсюда нормальная скорость пламени $S_t = \frac{S_{s'}}{E}$.

Ограниченность применения этого метода связана, главным образом, с влиянием самой мыльной пленки (влаги) на сгорание, особенно значительным для таких газов, как CO.

Распространение пламени в двигателе внутреннего сгорания. Особенно сложны условия распространения пламени в двигателе внутреннего сгорания, где наряду с общими причинами искривления фронта пламени (конвекцией) действуют еще специфические факторы — завихрение, вызванное прохождением смеси через всасывающий клапан и движением поршня при сжатии, и температурная неоднородность камеры сгорания. Кроме того, распространение пламени происходит здесь в условиях изменяющегося объема (благодаря движению поршня), изменяющихся сечений камеры сгорания, давления и температуры газа. В итоге скорость распространения пламени в двигателе в меньшей мере зависит от реакционных свойств смеси и нормальной скорости сгорания, чем от факторов гидродинамических, связанных с режимом двигателя (например, с числом оборотов), с его конструкцией (особенно с формой камеры сгорания). В связи с этим предвычисление скорости распространения пламени в двигателе по данным нормальной скорости горения, полученным каким-либо из описанных методов, следует считать практически неосуществимым.

Поэтому особое значение приобретают методы прямого наблюдения и регистрации распространения пламени в двигателе с помощью ионизационных промежутков, расположенных в различных точках камеры сгорания ^{38, 39, 40}, или фотографической регистрации пламени ^{41, 42}.

В 1936 г. Рассвейлер и Уитроу ^{43, 44} (General Motors Co.) разработали аппаратуру, позволяющую производить до 2 000 последовательных моментальных фотографирований пламени в секунду через кварцевую крышку в головке двигателя (рис. 17). Серия фотографий для одно-

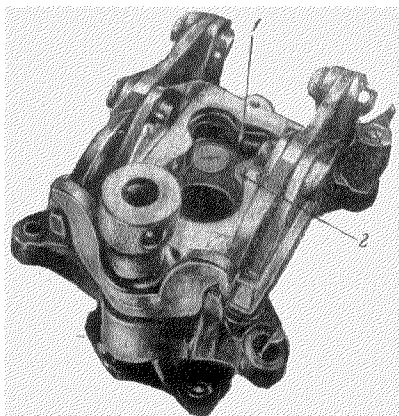


Рис. 17. Головка одноцилиндрового двигателя с кварцевой крышкой (Уитроу и Рассвейлер).

1 — электроды свечи, 2 — всасывающий клапан

го цикла при нормальном режиме двигателя, приведенная на рис. 18, дает возможность не только оценить скорость распространения пла-

Н фотографии

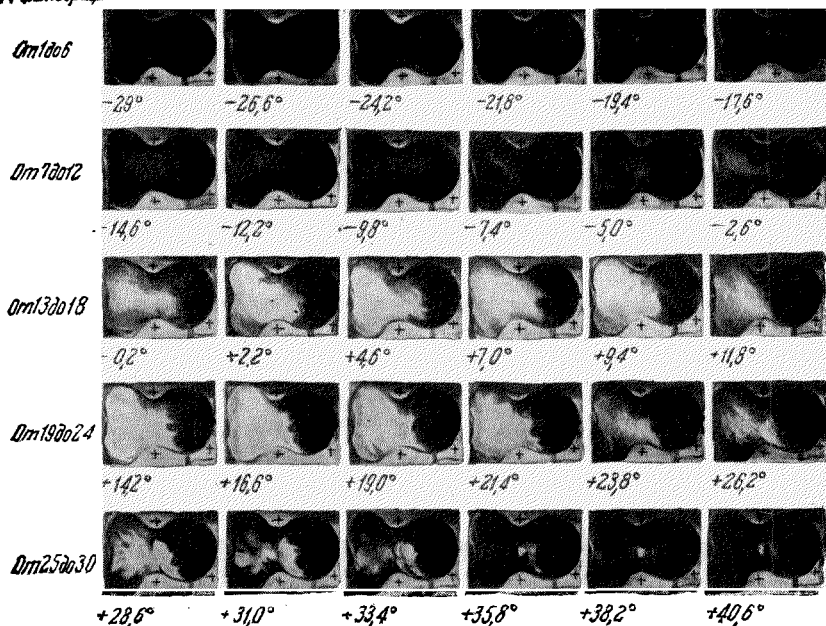


Рис. 18. Серия моментальных фотографий фронта пламени при нормальном режиме двигателя (Уитроу и Рассвейлер)

мени, но и детально проследить за измерением фронта пламени в процессе сгорания. Одно из эффективных применений этого метода — возможность визуального наблюдения всего процесса сгорания в цилиндре двигателя при замедленном проектировании такого фильма на экран.

Наконец, одновременная с фотографированием пламени регистрация изменения давления привела к установлению важного соотношения между объемом и массой сгоревшего заряда. Это дает, например, возможность непосредственно по индикаторной диаграмме установить, какая часть заряда сгорела в любой стадии цикла, как это показано на рис. 19.

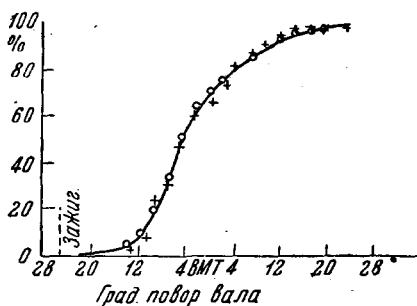


Рис. 19. Соотношение между ростом давления от сгорания (%) и массой сгоревшего заряда (+); ВМТ — верхняя мертвая точка (Уитроу и Рассвейлер)

5. Послесвечение пламени и температурный градиент

Внимание исследователей неоднократно привлекал тот факт, что при взрывах в закрытых сосудах всегда наблюдается более или менее интенсивное послесвечение, возникающее в продуктах сгорания в месте

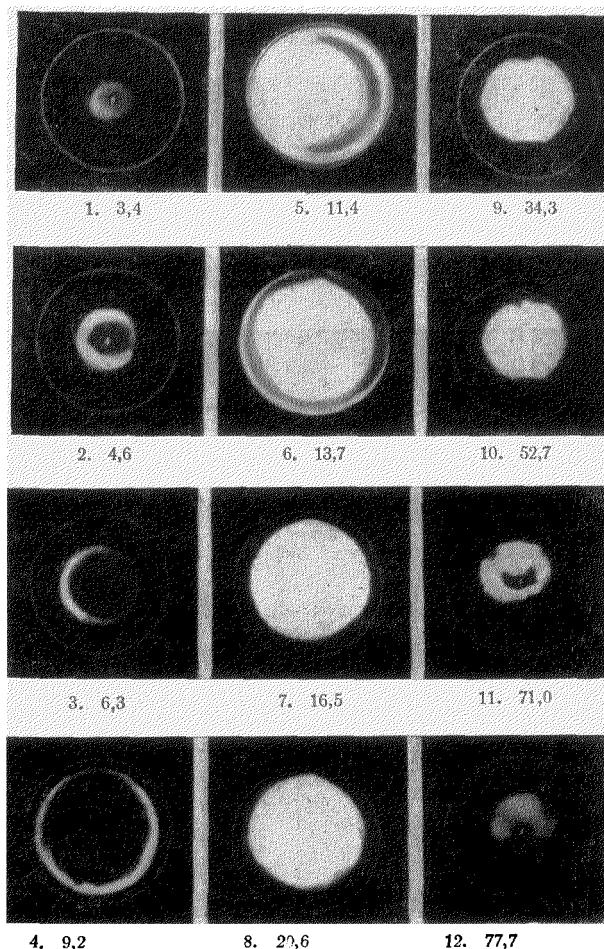


Рис. 20. Серия моментальных фотографий с послесвечением при горении окиси углерода (Эллис и Уилер).

Цифры, помещенные под каждым снимком, обозначают время, прошедшее с момента вспышки в миллисекундах

расположения источника зажигания. Наглядно это явление воспроизводят последовательно снятые моментальные фотографии при горении СО в сферическом сосуде с воспламенением от искры в центре сосуда (рис. 20) ⁴⁵. Начиная со снимка 5, когда фронт пламени почти достиг стенок сосуда, в центре его появляется интенсивное свечение,

постепенно охватывающее всю сгоревшую смесь. Послесвечение не только возникает около искры, но и дольше всего длится здесь. Авторы, экспериментально исследовавшие явление послесвечения, склонны приписывать его догоранию непрореагировавшей части углеорода, объясняя повышенную интенсивность послесвечения протеканием догорания при относительно более высоких давлениях и температуре.

Более правильное объяснение явления послесвечения было дано Льюисом и Эльбе (loc. cit., 166—176), поставившими его в связь с образованием температурного градиента в продуктах сгорания, что было теоретически показано Махе⁴⁶.

Происхождение температурного градиента становится ясным при отдельном рассмотрении сгорания небольшой начальной части заряда, расположенной у точки зажигания, и последней части заряда, прилегающей к стенке сосуда. Основное различие в сгорании этих частей заряда состоит в том, что сгорание начальной части идет с расширением при давлении, почти равном начальному (например, при $p_i = 1 \text{ ат}$), и подвергается сжатию в процессе сгорания при более высоких давлениях, возрастающих от p_i до p_{\max} (например, от 1 до 8 ат). Работа сжатия для этой части заряда, следовательно, значительно превышает работу расширения.

Наоборот, последняя часть заряда сначала подвергается сжатию от p_i до p_{\max} , а затем сгорает с расширением при p_{\max} .

В этом случае работа расширения больше работы сжатия. В итоге первая часть заряда получает некоторый избыток энергии по сравнению с последней частью заряда; при полностью выравненном по всему заряду давлению начальная часть заряда оказывается при более высокой температуре, чем последняя его часть.

О возможной величине температурного градиента можно получить представление из упрощенного подсчета Рибо⁴⁷ на примере сгорания смеси: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{N}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2 + 68 \text{ Кал}$. При начальной температуре $T_i = 300^\circ \text{К}$ температура после сгорания начальной части заряда (при одновременном расширении, т. е. при $p \sim \text{const}$) составит приблизительно (без учета диссоциации): $T_{\text{нач}} = 300 + \frac{68\,000}{13,3 + 2 \cdot 8,1} =$

$= 2\,650^\circ \text{К}$. Последующее сжатие от начального давления (1 ат) до конечного (8 ат) повысит температуру начальной части заряда до

$T'_{\text{нач}} = 2\,650 \cdot 8^{\frac{0,4}{1,4}} = 4\,900^\circ \text{К}$, принимая $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1,4$. Температура последней части заряда перед сгоранием в результате предшествующего сжатия составит:

$$T_{\text{посл}} = 300 \cdot 8^{\frac{0,4}{1,4}} = 560^\circ \text{К},$$

а после сгорания:

$$T_{\text{посл}} = 560 + \frac{68\,000}{13,7 + 2 \cdot 8,3} = 2\,800^\circ \text{К}.$$

Таким образом, температурный градиент между начальной и последней частями заряда составит $4\,900 - 2\,800 = 2\,100^\circ$.

В действительности (благодаря диссоциации) различие этих температур значительно меньше. Так, для случая взрыва озона Льюис и Эльбе (loc. cit., 175) получили температурный градиент $2\,552 - 1\,825 = 727^\circ$.

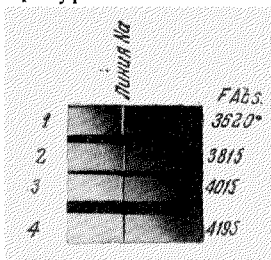


Рис. 21. Последовательные спектры, показывающие обращение линии натрия при постепенном повышении температуры источника света (Уитроу и Рассвейлер)

Во всяком случае он достаточно велик, чтобы объяснить усиление свечения в центральной части заряда по мере его сжатия и его распространение к периферии по мере выравнивания температуры.

Наличие температурного градиента показано Уитроу и Рассвейлером⁴⁸ непосредственным измерением температур газа в двигателе, снабженном окнами, методом обращения линии натрия.

Свет от накаленной вольфрамовой нити, температуру которой можно измерять и изменять в широких пределах, пропускается через заряд, к которому примешаны следы натрия, в щель спектрографа. Стробоскопическим диском устанавливается тот момент цикла, для которого производится измерение. Ряд последовательных фотографий спектра при постепенно повышающейся температуре источника света показывает, как это видно на рис. 21, температуру, при которой происходит обращение

линии (при которой температура газа становится равной температуре источника света). В данном случае она лежит между $3\,815$ и $4\,015^\circ\text{F}$ (т. е. между $2\,120$ и $2\,230^\circ\text{K}$).

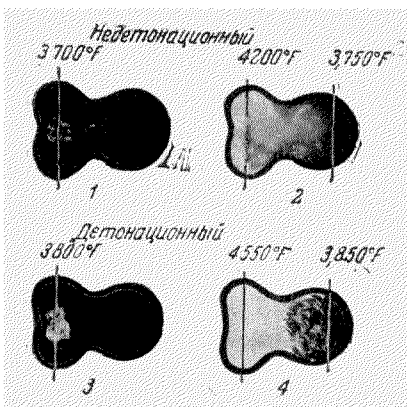


Рис. 22. Температура в различных частях заряда при нормальном и детонационном режиме двигателя (Уитроу и Рассвейлер).

1—10° после зажигания, 2—45° после зажигания, 3—10° после зажигания, 4—35° после зажигания

Наконец, на рис. 22 приведены температурные данные для нормального и детонационного сгорания в начальной и последней частях заряда. Температурный градиент достигает особенно значительной величины при детонации (соответственно большему повышению давления при сгорании), так что температура сгоревшего газа у свечи на 390°C превышает температуру пламени в последней части заряда. По образному выражению Бойда — «наивысшая температура оказывается здесь не в пламени, а в плеле».

Температурный градиент в газе приводит к более интенсивному разогреву части камеры сгорания, прилегающей к свече. По измерениям Пелетье⁴⁹ (испытательная станция в Дельфте) температура стенок головки здесь на 50° выше, чем в противоположном конце камеры сгорания. Разогрев электродов свечи, обязанный температурному гра-

диенту, создает опасность, особенно в условиях авиадвигателя, преждевременного самовоспламенения, что ведет к резкому снижению мощности и даже к остановке двигателя. Для предотвращения этого необходимо усиливать теплоотвод от электродов свечи и прилегающих частей головки, а также всячески сглаживать температурный градиент более интенсивным завихрением заряда.

6. Вибрации пламен

Еще Маллар и Ле-Шателье наблюдали при сгорании в трубах переход от плавного поступательного движения пламени к вибрационному горению, когда пламя распространяется периодическими точками. Вибрации пламен, как показали Киркби и Уилер⁵⁰, сопровождаются вибрациями давления той же частоты, причем не только в закрытых, но и в открытых трубах, несмотря на возможность выравнивания давления. В этом отношении особенно показательны опыты Коварда⁵¹, проведенные в трубах различного диаметра — от 10 до 30 см и длиной от 5 до 30 м. Приведенная на рис. 23 фоторегистрация распространения пламени с соответствующей диаграммой давления получена при сгорании метано-воздушной смеси (10% метана) в пятиметровой трубе, открытой у конца зажигания.

Зависимость частоты вибраций и факта их возникновения от длины трубы, наличие наряду с основными частотами ряда гармоник — все это указывает на то, что вибрационное горение связано с резонансными колебаниями газового столба.

Опыты Коварда и Гартвелла показали, что возможность возникновения вибраций и их амплитуда в сильнейшей степени зависят и от условий освобождения давления взрыва. Так, постепенно приближая к открытому концу трубы пластину, авторы получили ряд регистраций давления, приведенных на рис. 24. Диаграммы показывают место возникновения вибраций, их частоту и амплитуду (правая шкала). Вертикальной чертой отмечен момент окончания сгорания — достижение фронтом пламени закрытого конца трубы (длина трубы 5 м, $d = 10$ см).

Первая диаграмма получена в условиях, соответствующих рис. 23, т. е. при полностью открытом у зажигания конце трубы. Вибрации ослабевают и, наконец, полностью исчезают при помещении перед открытым концом трубы пластины с небольшим зазором (около 15 мм) или куска стеклянной ваты. Но при полном закрытии трубы снова возникают вибрации со значительно повышенной амплитудой и увеличенной скоростью сгорания. То же изменение условий у конца зажигания — постепенное уменьшение зазора — в трубе диаметром 30 см не привело к подавлению вибраций, а лишь к более раннему их возникновению и к такому увеличению амплитуды, что в закрытой трубе взрыв неизменно приводил к ее разрушению.

Практическое значение этих опытов как раз и связано с бризантным эффектом вибрационного взрыва, и на основе результатов, полученных в трубах небольшого диаметра (около 10 см), авторы рекомендуют установку предохранительных заслонок с некоторым зазором, обеспечивающим подавление вибраций.

Вибрационное сгорание многие исследователи пытались связывать со «стуком» в двигателе¹⁾. Это, однако, было опровергнуто прямым исследованием детонационного сгорания в двигателе, а также и дальнейшим изучением самого вибрационного сгорания.

Кюхлинг⁵², сопоставляя амплитуды вибраций давления, возникающих при сгорании в бомбе различных топлив, пришел к выводу, что «химическая структура топлив, а также связанные с ней физические свойства, например, температура самовоспламенения (и, прибавим, детонационные свойства), вопреки всякому ожиданию оказывают лишь совсем незначительное влияние на появление вибраций (или, как называет их автор, „явление стука“) в бомбе».

Достаточно указать, что амплитуда вибраций для бензола, толуола

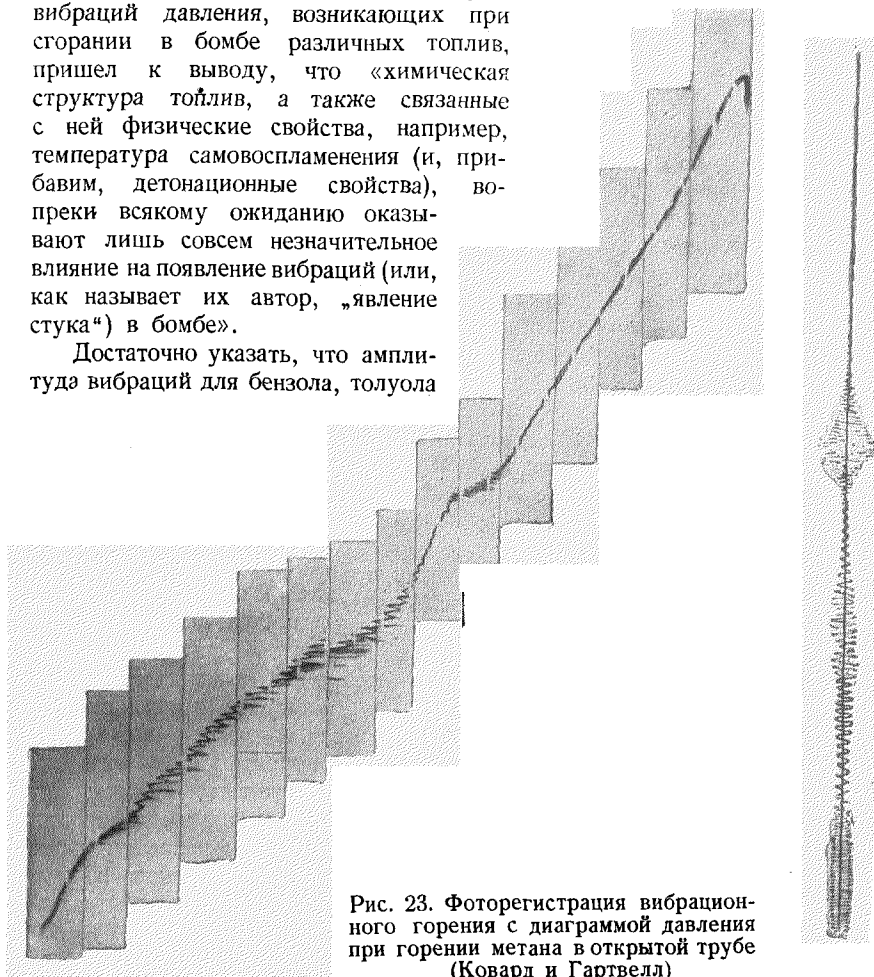


Рис. 23. Фоторегистрация вибрационного горения с диаграммой давления при горении метана в открытой трубе (Ковард и Гартвелл)

или этилового спирта (топлив с максимальной детонационной стойкостью) оказалась примерно той же, что и для гептана.

Кюхлинг отмечает, кроме того, что частичная замена азота кислородом приводит к подавлению вибраций при одновременном увеличении скорости сгорания. На необходимость для возникновения вибраций некоторой, вполне определенной скорости сгорания, соответствующей

¹⁾ Обсуждение этих работ см. в статье Соколика и Воинова⁴².

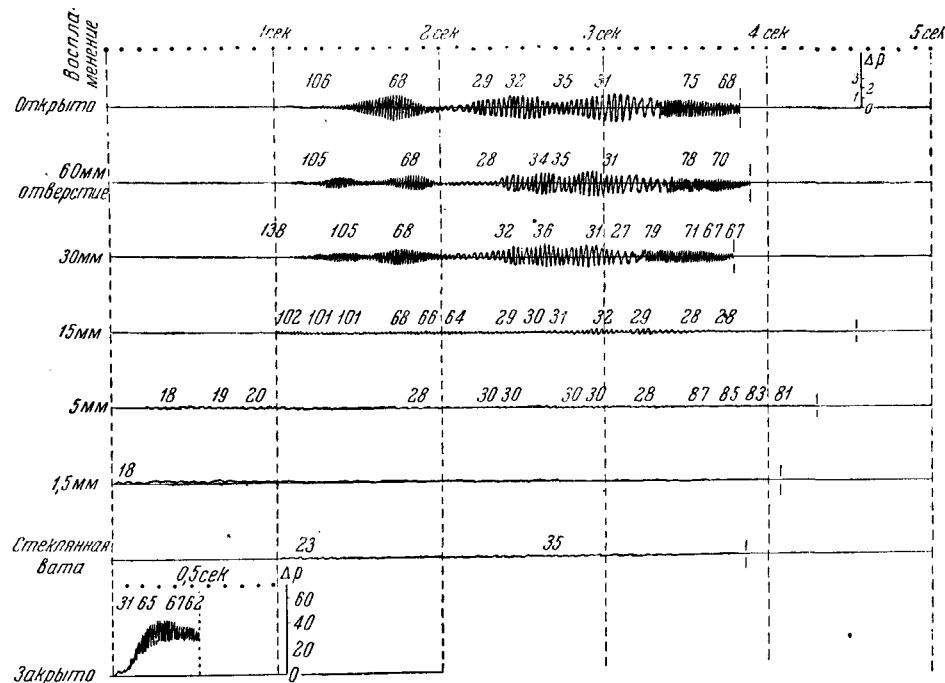


Рис. 24. Изменение амплитуды вибрации давления при различных степенях открытия трубы (Ковард и Гартвелл). Δp — изменение давления в фунтах на квадратный дюйм

условиям резонанса, указывает тот факт, что для водорода максимальные амплитуды вибраций наблюдались как для смеси с максимальной скоростью сгорания ($36\% \text{ H}_2$; скорость пламени 35 м/сек), так и у предела распространения ($10\% \text{ H}_2$; скорость пламени около 1 м/сек).

Льюис и Эльбе (loc. cit., 317) отрицают связь вибрационного горения с явлением резонанса, утверждая, например (по неизвестным основаниям), что «появление вибраций не зависит от величины и формы сосуда», — это просто неверно. Их собственные, весьма немногочисленные опыты с водородо-воздушными смесями привели их к выводу, что возникновение вибраций связано с наличием избытка кислорода или азота, особенно первого (напомним, что Кюхлинг наблюдал вибрации с максимальной амплитудой и в смесях с недостатком кислорода).

Льюис и Эльбе предлагают оригинальное объяснение вибрационного сгорания, возникающего по их мнению в результате «задержки возбуждения» — задержки установления равновесного распределения энергии между кинетической и внутренней (колебательной) энергией молекул O_2 и N_2 .

Эта задержка и, следовательно, ненормальный избыток кинетической энергии тем больше, чем ниже температура сгорания, и поэтому особенно резко по мнению авторов должны проявляться в сильно разбавленных кислородом и азотом смесях.

«Задержка возбуждения» означает некоторое изменение теплоемкости со временем — именно, ее постепенное повышение по мере установления равновесного распределения энергии. При этом переход избытка кинетической энергии в колебательную должен быть связан и с понижением давления соответственно уравнению:

$$\frac{3}{2} p v = N \cdot \frac{1}{2} m \overline{V^2}.$$

Нагревание внутренних слоев газа, благодаря сжатию в процессе сгорания, способствует быстрому установлению равновесного распределения энергии и сокращению объема этой части сгоревшего газа. Отсюда — образование направленного внутрь массового потока газа и возникновение волн давления.

При оценке предлагаемой гипотезы следует учитывать, что она исходит из обязательного существования тех условий, которые создают температурный градиент в продуктах сгорания и которые имеют место, естественно, только в закрытых сосудах. Между тем вибрационные взрывы, как это следует из опытов Коварда и многих других исследователей, вплоть до Маллара и Ле-Шателье, наблюдаются и в открытых трубах, где этих условий нет, где нет адиабатического сжатия газа, нарастающего по мере сгорания, и соответственно повышения температуры «ядра», где, наоборот, температура продуктов сгорания непрерывно понижается вследствие теплоотдачи. Поэтому гипотеза Льюиса и Эльбе в лучшем случае может иметь ограниченное применение к случаю сгорания «бедных» смесей в закрытых сосудах.

7. Детонация

Структура взрывной волны. По классическим представлениям⁵³, положенным в основу детонационной или взрывной волны, последняя представляет совместное распространение с одинаковой скоростью (превышающей скорость звука) ударной волны (т. е. волны с мгновенным и значительным по величине повышением давления) и волны сгорания. При этом обычно предполагалось точное совпадение фронтов обеих волн, как это схематически изображено на рис. 25, А. Это означает, что мгновенное сжатие, создаваемое ударной волной, должно вызывать мгновенное же (т. е. с нулевой задержкой) самовоспламенение газовой смеси.

Распространение волны сгорания с той же скоростью, что и ударной волны, приводит к следующим принципиальным отличиям детонационной волны от нормального сгорания:

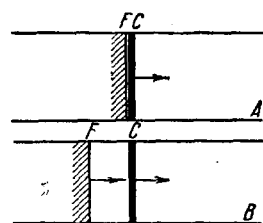


Рис. 25.

Схема взрывной волны: А — с точным совпадением фронта пламени (F) с фронтом ударной волны (C); В — с отставанием волны сгорания

1. В детонационной волне самовоспламенение газа происходит не от нагревания его теплопроводностью (как это происходит при «нормальном» сгорании), но от адиабатического сжатия газа ударной волной по динамической адиабате Гюгоньо, отличающейся от обычной адиабаты Пуассона, как это видно из рис. 26, более высоким повышением давления при одинаковом сокращении объема.

2. При детонационном сгорании состояние смеси впереди фронта взрывной волны остается неизменным, неизменными остаются и условия самовоспламенения каждого слоя газа; взрывная волна представляет, таким образом, по самой природе своей стационарный тип распространения горения.

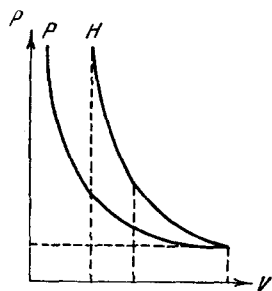


Рис. 26. Адиабата Гюгоньо (H) и адиабата Пуассона (P)

3. Наконец, при детонационном взрыве становится невозможным непрерывное выравнивание давления во всем объеме газа, идущее одновременно с распространением пламени (как при нормальном сгорании), поскольку волна давления распространяется совместно с фронтом пламени и с одинаковой с ней скоростью.

Исследования последних лет внесли существенную поправку в классические представления о структуре взрывной волны. Различные авторы почти одновременно и независимо друг от друга пришли к тому выводу, что в детонационной волне всегда, разве за исключением отдельных случаев, имеет место некоторый разрыв между фронтом ударной волны и волны сгорания, как это представлено схематически на рис. 25, В.

Бон с сотрудниками ⁵⁴ в 1935 г. опубликовал большое исследование структуры детонационной волны, проведенное с помощью новой сверхскоростной фотографической камеры Фрезера, изображенной на рис. 27.

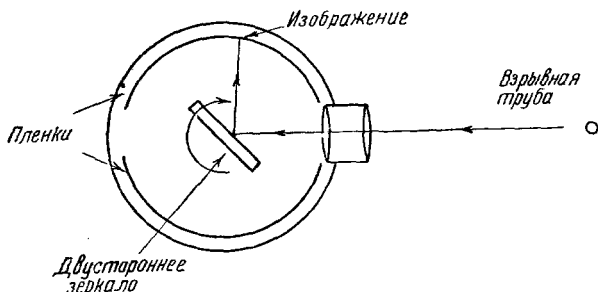


Рис. 27. Схема высокоскоростной зеркальной фотокамеры Фрезера

Фотографическая развертка пламени осуществляется здесь на неподвижной пленке с помощью вращающегося двустороннего зеркала в откачанной до вакуума камере (для уменьшения сопротивления при больших скоростях вращения зеркала). Аппарат дает развертку, соответствующую линейной скорости смещения изображения на пленке до 1000 м/сек. Приведенная на рис. 28 фотография дает детальный анализ процесса образования взрывной волны в смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ не смотря на то, что весь процесс длится около 10^{-4} сек.

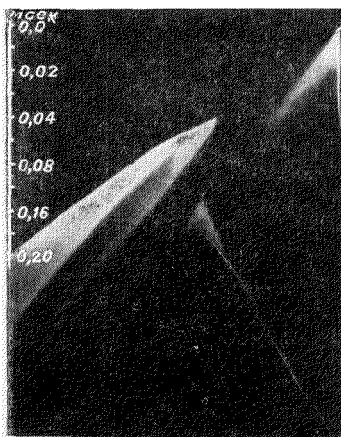


Рис. 28. Фоторегистрация возникновения взрывной волны в смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ (Бон, Фрезер и Уилер)

Самовоспламенение в ударной волне, инициирующей детонационную, происходит на расстоянии 64 мм от фронта пламени. С точки зрения Бона это — максимальное расстояние, на котором «радиация от фронта пламени, поглощаемая сжатым газом в ударной волне, может привести к такому повышению температуры и интенсивной активации молекул, что это даст самовоспламенение в ударной волне» (loc. cit., 39). Хотя разрыв между фронтом пламени и местом возникновения детонационной волны наблюдался Бонем с достаточной отчетливостью лишь для окиси углерода, однако это дает ему основание для формулировки вывода в общем виде, что «детона-

ционную волну следует теперь представлять, как более или менее устойчивое соединение двух отдельных и отделимых компонентов — именно, интенсивно светящегося фронта пламени и невидимой ударной волны непосредственно впереди него» (loc. cit., 31).

Бон приводит ряд доказательств неустойчивости взрывной волны и «разделяемости» обоих ее компонентов на примере той же смеси.

Так, при уменьшении диаметра трубы до 3,6 мм (близко к предельному диаметру, при котором еще возможно распространение взрывной волны) наблюдается периодическое затухание детонационной волны «вследствие охлаждающего действия стенок». Такое же временное затухание детонационной волны происходит при ее прохождении через узкий (около 6 мм) слой азота, причем скорость волны падает с 1800 до 700 м/сек, или при помещении отрезка взрывной трубы в поле мощного электромагнита, направленного по оси трубы (понижение скорости на 90 м/сек), или, наконец, при прохождении волны через электрическое поле (понижение скорости волны почти вдвое, особенно при распространении волны от катода к аноду, что Бон объясняет «оттагиванием» из фронта волны ионов $C^{+}O$). Все эти опыты по мнению Бона указывают на то, что уже незначительное замедление фронта пламени (в результате действия одного из приведенных факторов) приводит к полному нарушению неустойчивой связи между зоной горения и ударной волной, к полному разделению ушедшей вперед ударной волны от фронта пламени. Бон в своих выводах никак не отмечает возможной связи между структурой взрывной волны и реакционно-кинетическими свойствами смеси, хотя его же опыты дают некоторые указания на это. Отметим, что ни характерного «разрыва» при возникновении детонационной волны (самовоспламенения впереди фронта пламени), ни гашения волны при распространении в электрическом поле не удалось получить для многих других исследованных Боном кислородных смесей — водорода, метана и др.

Нагляднее всего связь между структурой детонационной волны и кинетическими свойствами смеси обнаруживается на детонационных пределах, т. е. в смесях предельной концентрации, при которой возможно распространение детонационной волны. Систематическое исследование детонационных пределов в нашей лаборатории^{55, 56} дало многочисленные примеры того, как тесно связан неустойчивый характер детонационной волны с химической характеристикой смеси — как, например, в смесях CO с кислородом детонационная волна на пределе приобретает характер стационарной волны по мере введения в смесь небольших добавок водорода (что связано с резко ускоряющим действием водорода на окисление окиси углерода); наоборот, в смесях метана с кислородом детонационная волна становится все менее устойчивой по мере разбавления смеси азотом.

В соответствии со схемой рис. 25, *В* устойчивое распространение детонационной волны возможно при условии, что задержка самовоспламенения при давлении и температуре сжатия в ударной волне не превышала бы некоторой предельной величины, иначе слой газа окажется в следующей за сжатием (в ударной волне) зоне разрежения и охладится раньше, чем самовоспламенение успеет произойти. Таким образом, несмотря на чрезвычайную кратковременность пребывания газа в ударной волне, возможность его самовоспламенения (а это и есть основное условие для существования детонационной волны) будет определяться кинетикой окислительных реакций, их саморазгоном при

сжатии ударной волной. С этой точки зрения какой-то разрыв между фронтом ударной волны и волны сгорания должен иметь место во всякой взрывной волне, будучи особенно резко выражен вблизи детонационных пределов.

Наиболее прямое подтверждение этих представлений дали опыты, в которых незначительной добавкой H_2 или C_2H_2 (до 0,3%) к недетонирующей смеси CO с воздухом впервые удалось получить в ней устойчивое распространение взрывной волны. При этом энергия сгорания смеси оставалась неизменной, но зато была резко повышена ее реакционная способность.

Воздействие на кинетику в детонационной волне возможно и с другой стороны, изменением, например, мощности ударной волны, т. е. того повышения давления и температуры, которое создается ею в горючей смеси. Именно в этом смысл опытов Паймана⁵⁷, в которых впервые было осуществлено распространение взрывной волны в метано-воздушной смеси при воспламенении ее ударной волной от взрыва мощного заряда гремучей ртути (50 г).

В связи с этим было бы интересно осуществление детонационного взрыва в той же метано-воздушной смеси прибавкой небольших количеств NO_2 , катализирующее действие которого на окисление и самовоспламенение метана широко известно^{58, 59}.

Детонационный спин. Со структурой детонационной волны связано, хотя еще не ясной связью, явление «детонационного спина», дающее характерную «полосатую» структуру на фоторегистрациях взрывной волны (рис. 29).

Еще в 1926 г. Кэмпбелл с сотрудниками⁶⁰ пришли на основании своих опытов к выводу, что такой характер фоторегистрации обусловлен продвижением фронта детонационной волны по спиральному пути. Это между прочим подтверждается и тем, что детонационная волна оставляет на стенках трубы, покрытых слоем серебра или свинцовой пылью, спиралеобразный след, «шаг» которого точно совпадает с шагом, измеренным по фоторегистрациям¹⁾.

Казалось естественным предположение, что «спин» связан не только с винтовым движением зоны горения, но и с таким же движением газа. Но сверхскоростной метод фотографического анализа с помощью замечательного аппарата Фрезера показал неправильность этого предположения и привел к новой трактовке явления «детонационного спина». Приведенная на рис. 30 фотографическая регистрация детонационной волны в смеси $2CO + O_2$ показывает, что «полосатая» структура, которую мы видели на рис. 29, в действительности представляет, как пишут авторы, «вторичный эффект, создаваемый пересечением двух серий линий; одна из них обязана светящимся частицам, движущимся вперед за фронтом волны со скоростью 780 м/сек (это массовая скорость u , составляющая одну из компонент скорости детонационной волны: $D = u + c$, где c — скорость звука при соответствующей температуре); другая — светящийся след волны сжатия, распространяющейся через нагретую среду с результирующей скоро-

¹⁾ Обзор этих работ см. в моей монографии «Горение и детонация в газах», стр. 43 — 49, 1934.

стью 320 м/сек (эта скорость равна 1100—780 м/сек, т. е. разности между истинной скоростью волны сжатия и противоположно направленной скоростью газа)... Это означает, что в течение каждого полного оборота „головы“ детонационной волны здесь происходит внезапное воспламенение порции газа в момент прохождения фронта ударной волны или непосредственно за ним» (loc. cit., 38).

На основании этих опытов детонационную волну следует представлять не как непрерывный процесс распространения волны сгорания совместно с ударной волной, но как периодически возникающее самовоспламенение газа, вызванное ударной волной.

Наблюдения различных исследователей указывают на непосредственную связь между «периодическим» характером детонационного горения и такой структурой волны, когда можно предполагать более или менее значительное отставание самовоспламенения от фронта ударной волны.

Так, в опытах Бона и Фрезера⁶¹ «спин» всегда наблюдается вблизи возникновения детонационной волны, в то время как в установившейся волне он в некоторых смесях отсутствует (или во всяком случае не наблюдается). Угасание детонационной волны при прохождении через слой инертного газа, электрическое или магнитное поле также относится лишь к волне со «спиновой» структурой.

В исследованиях Бретона⁶² и наших⁵⁵ «спин» почти всегда наблюдался в смесях, близких к детонационным пределам (в том числе и водородных), т. е. там, где самовоспламенение в детонационной волне происходит с максимально возможной задержкой и исчезает по мере сокращения этой задержки, например с увеличением добавки водорода к смесям окиси углерода.

Попытки теоретического анализа явления «детонационного спина»^{63, 64} носят пока лишь качественный характер и практически сводятся к констатации периодического самовоспламенения в ударной

3*

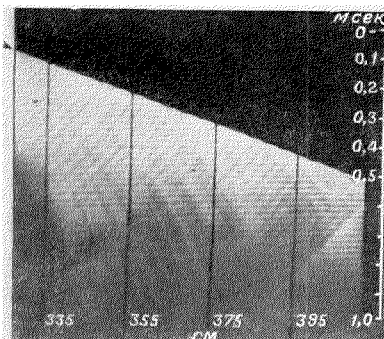


Рис. 29. Фоторегистрация детонационного спина в смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ (Бон и Фрезер)

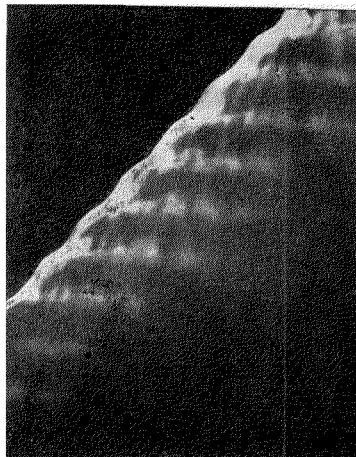


Рис. 30. Фоторегистрация детонационного спина в смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, полученная при высокоскоростной развертке (Бон, Фрезер и Уилер)

волне с конечной задержкой, никак не объясняя при этом возникновения вращения фронта детонационной волны.

Отметим, наконец, что распространение детонации в твердых взрывчатых веществах также дает спиральный след⁶⁵, что Мюраур⁶⁶ объясняет возникновением в газе при сверхзвуковых скоростях периодического чередования сжатия и разрежения.

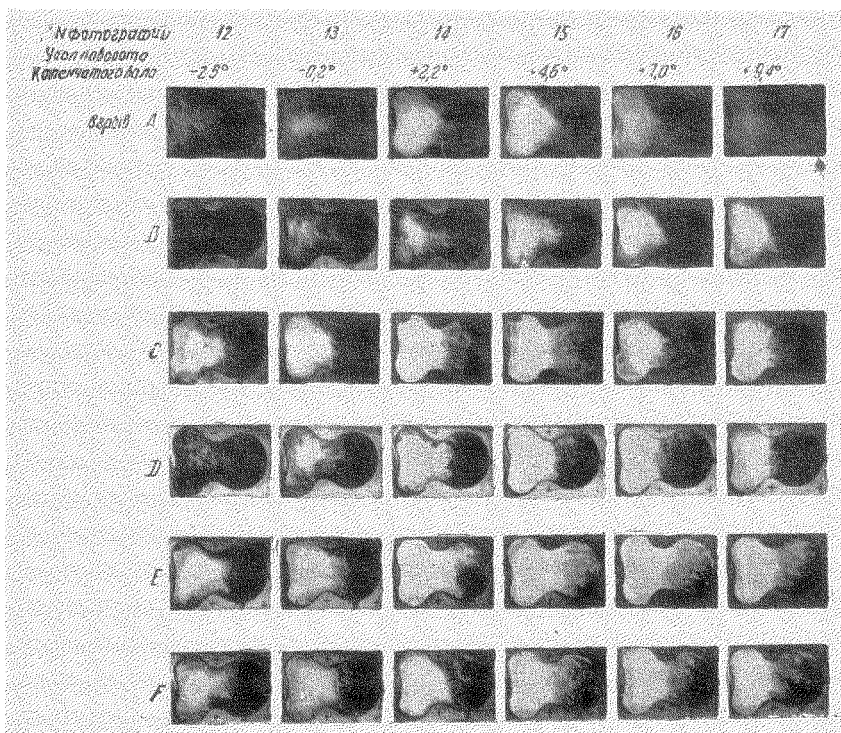


Рис. 31. Серии моментальных фотографий детонационного сгорания в моторе (Уитроу и Рассвейлер)

Детонация в двигателе внутреннего сгорания. Применение в нашей лаборатории высокоскоростной фотографической регистрации к исследованию сгорания в моторе привело к открытию принципиально важного факта — образования в двигателе при «стук» взрывной волны со всеми ее характерными особенностями⁴². Этим был завершен некоторый этап многолетнего исследования природы детонации в моторе и по-новому поставлен вопрос о механизме ее возникновения. Вместе с тем наши опыты вызвали ряд новых попыток такой трактовки детонационного сгорания в двигателе, при которой можно было бы не прибегать к отождествлению его со взрывной волной. При описании детонационного сгорания при этом исходят в значительной мере из опытов Уитроу и Рассвейлера, проведенных методом ускоренной кинематографической съемки⁴³.

На рис. 31 приведено шесть серий моментальных снимков, полученных на детонирующем опытном моторе (см. рис. 17), начиная с момента, непосредственно предшествующего детонационному взрыву. Вплоть до этого момента распространение пламени ничем не отличается от нормального режима мотора. Авторы отмечают в качестве характерной особенности детонационного сгорания появление очага (или очагов) пламени впереди первичного фронта пламени, указывающего на самовос-

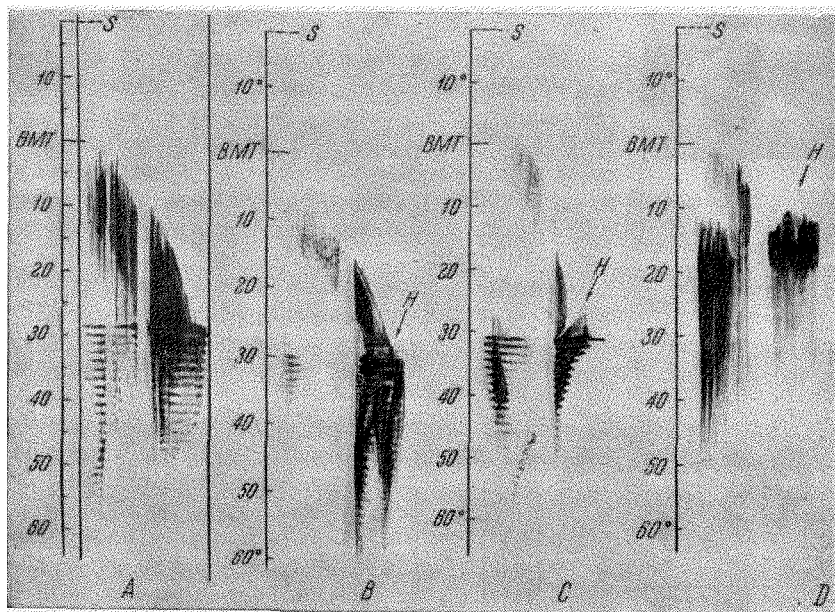


Рис. 32. Фоторегистрации детонационного сгорания в моторе (Соколик и Воинов). *Н* — самовоспламенение впереди первичного фронта пламени

пламенение в последней части заряда. На основании этого утверждается, что «стук, безусловно, не является результатом внезапного возрастания скорости распространяющегося вперед пламени», но представляет почти мгновенное распространение пламени от очага самовоспламенения. Наконец, отмечается, что «детонационное самовоспламенение» последней части заряда вызывает направленное к свече и резко ускоренное движение газа в основной части камеры сгорания.

Что же нового дали эти наблюдения? Прежде всего они показывают, что пламя при «стуке» охватывает последнюю часть заряда за время, меньшее, чем интервал между двумя последовательными экспозициями (2 градуса поворота кривошипа, что при 900 об./мин соответствует $1/2700$ сек.). Это может дать лишь нижний предел скорости распространения пламени при «стуке», именно, указание на то, что она выше 180 м/сек; в то же время наши измерения, проведенные при значительно большей скорости развертки (с точностью до 0,1 градуса поворота вала), дают истинную величину этой скорости — 2 000 м/сек.

Что касается места возникновения детонации, то наши фоторегистрации, приведенные на рис. 32, также с большей отчетливостью показывают, что самовоспламенение часто сопутствует возникновению детонационной волны, но не дает пламя, распространяющееся с небольшой скоростью. Детонационная волна может при этом возникать одновременно и от первичного фронта пламени, и от вторичного, созданного при самовоспламенении (см. рис. 32, С). Наконец, исключительно важно наше наблюдение, что при относительно раннем самовоспламенении возникновение детонации вообще становится невозможным.

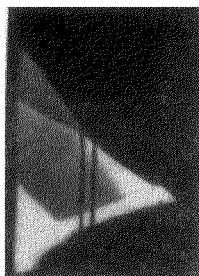


Рис. 33. Фоторегистрация «выброса» пламени в смеси бутана с кислородом (Лаффит)

В 1938 г. Лаффит⁶⁷ предложил новое описание детонационного сгорания в двигателе (долженствующее объяснить полученные нами скорости волны) на основе его аналогии с явлением «выброса пламени».

Взрывая детонирующие смеси бутана или ацетилена с кислородом в стеклянной трубе, отделенной от другой открытой трубы тонкой целофановой диафрагмой, Лаффит получил фоторегистрации, аналогичные приведенной на рис. 33.

По существу это обычные фоторегистрации детонационной волны, возникающей в результате преддетонационного саморазгона пламени

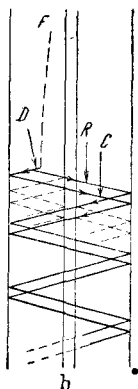
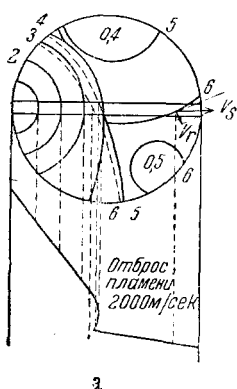


Рис. 34.

а — «Возможное объяснение наблюдений Соколика и Воинова; боковые центры воспламенения». б — схема высокоскоростной фоторегистрации детонационной волны в двигателе (Соколик и Воинов). F — первичный фронт пламени, D — детонационная, R — ре-
тационационная, C — отраженная ударная волна

(см. ниже) и резко отличные от фоторегистратий детонационного сгорания в моторе, для которого характерно как раз внезапное образование детонационной волны.

Но Лаффит обращает внимание на то, что здесь, в месте разрыва целофана, происходит самовоспламенение (что, как мы видели, указывает на особую структуру взрывной волны) и что распространение пламени с детонационной скоростью (1700 — 1900 м/сек) идет во второй, открытой, трубе (в небольшой ее части), в газе, вытесненном после разрыва диафрагмы. Аналогичный выброс пламени с повышенной скоростью по мнению Лаффита происходит и в моторе от очагов самовоспламенения, образуя так

называемую «диссоциированную детонацию» (термин Жуге, тождественный с понятием о конечном разрыве между фронтом ударной волны и волны сгорания)^{67а}.

«Теория» Лаффита, усиленно рекламируемая во Франции ¹⁾, отнюдь не представляет какой-либо новой трактовки природы детонационно-го взрыва в двигателе, как это анонсировано автором, а лишь повторяет выводы Уитроу и Рассвейлера о месте возникновения детонации, исходя при этом из совершенно произвольной аналогии между горением в моторе и опытами в трубах.

Наконец, Брезе ⁶⁸ (директор испытательной станции в Дельфте) предлагает еще одно объяснение наших опытов, схематически представленное на рис. 34, *a*. Брезе пишет: «Когда вторичное пламя (от самовоспламенения в очагах 4—5) распространяется от боковой части камеры, то его фронт может пересекать узкое поле зрения в окне под некоторым углом, так что измерение скорости, произведенное Соколиком и Воиновым, уже является тогда неправильным».

Эта курьезная интерпретация наших фоторегистраций основана отчасти на их недостаточно внимательном изучении, ибо тогда автор увидел бы в месте возникновения детонации ретонационную волну (см. рис. 34, *b*), что уже никакой оптической иллюзией объяснить нельзя, отчасти — на странном предположении, что во всех опытах вторичный фронт пламени случайно проходит поле зрения всегда под одинаковым углом, соответствующим как раз детонационной скорости. Наконец, объяснение Брезе деликатно умалчивает об источнике образования отраженных ударных волн, которые, как мы показали, создаются детонационной и ретонационной волнами и еще долгое время после окончания сгорания распространяются в цилиндре со сверхзвуковыми скоростями.

Таким образом, наши опыты, показавшие образование в двигателе при «стук» взрывной волны, никак не поколеблены последующими

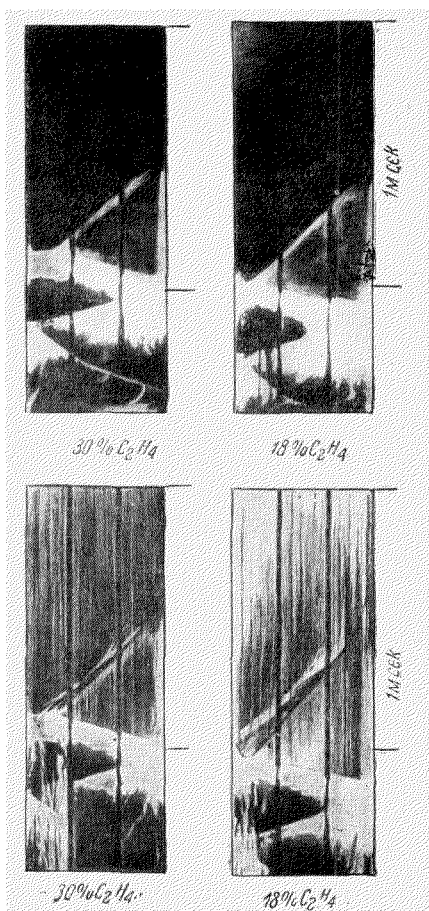


Рис. 35. Фоторегистрации пламени (верхние снимки) и ударных волн (нижние снимки) при образовании детонационной волны в смесях этилена с кислородом (Пайман и Титман)

¹⁾ См. статью в *Nouvelles de la chimie*, Mars, 1939, № 51.

исследованиями и попрежнему должны лежать в основе современных представлений о природе детонации в двигателе.

Как же следует представлять механизм возникновения детонации в моторе? — Прежде всего следует особо отметить принципиальное отличие процессов образования детонационной волны в кислородных смесях в трубе и в двигателе. В первом случае ударная волна рождается в итоге аккумуляции последовательно образующихся волн сжатия. Этот процесс, теоретически описанный Жуге⁵³ и Бекером⁶⁹, экспериментально воспроизведен Пайманом⁷⁰ с помощью метода Теплера, позволяющего наблюдать за распространением волн сжатия в газе (используя изменение оптической плотности среды).

Приведенные на рис. 35 фоторегистрации показывают, что детонационная волна в трубах возникает в месте соединения серии волн

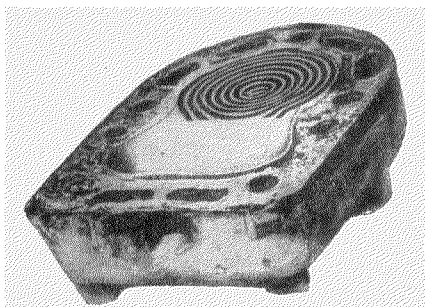


Рис. 36. Антидетонационная камера сгорания (Серрюис)

сжатия и в результате саморазгона пламени в преддетонационном периоде. Что в моторе следует принять иной источник образования ударной волны, следует из того, что распространение пламени перед возникновением детонации здесь ничем не отличается от сгорания при нормальном режиме двигателя и, как показывают наши фоторегистрации и моментальные фотографии Уитроу и Рассвейлера, протекает с небольшой скоростью (15—20 м/сек). Это, а также ряд других соображений¹⁾ заставляет принять, что образование ударной волны в моторе целиком обусловлено предпламенным окислительным процессом, идущим в последней части заряда.

Не вдаваясь в разбор химизма этого процесса, отметим лишь, что он аналогичен тем предпламенным процессам, которые протекают в первой стадии периода индукции при самовоспламенении углеводородов в низкотемпературной зоне (см. рис. 7) и сущность которых составляет накопление критической концентрации активных продуктов промежуточного окисления (перекисей). Следует предполагать, что эти продукты не распределены равномерно по всему объему последней части заряда, но, как это всегда имеет место в предпламенном окислении, локализуются в отдельных его порциях. Воспламенение этих очагов с критической концентрацией перекисей от языков фронта пламени должно происходить с предельно короткой задержкой и с образованием местного резкого перепада давления. Это и есть ударная волна, инициирующая взрывную волну в остальной части заряда.

Этот механизм образования ударной и детонационной волны в моторе отличается от «нуклеарной» теории детонации, недавно предло-

¹⁾ См. мою статью в Успехах химии, 7, 976, 1938.

женной Серрюисом ⁷¹, в том существенном отношении, что последний рассматривает образование ударной волны, как непосредственный результат самопроизвольного самовоспламенения отдельных очагов («ядер») в результате их перегрева, что, как мы видели, противоречит прямым наблюдениям.

Предлагаемая схема приводит к интересному выводу, что одним из эффективных методов подавления детонации в двигателе может явиться интенсивное перемешивание последней части заряда, препятствующее образованию локальных очагов с повышенной концентрацией перекисей. Возможно, что именно в этом источник замечательных антидетонационных свойств камеры сгорания конструкции Серрюиса, приведенной на рис. 36. Концентрические борозды с этой точки зрения не столько усиливают охлаждение последней части заряда (чему приписывает антидетонационный эффект сам Серрюис), сколько способствуют завихрению и перемешиванию заряда, затрудняя образование в камере очагов «детонационного воспламенения».

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, Л., 1934.
2. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., **150**, 36, 1935; **157**, 503, 1936.
3. Саксе, Успехи химии, **7**, 436, 1938.
4. Вант-Гофф, Очерки по химической динамике, ОНТИ, 1936.
5. Dixon and Bradshaw, J. Chem. Soc., **105**, 2027, 1914.
6. Norrish, Proc. Roy. Soc., **135**, 334, 1932; Sow. Phys., **3**, 225, 1933; Proc. Roy. Soc., **167**, 292, 1938.
7. О. М. Тодес, Журнал физич. химии, **13**, 868, 1939.
8. Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, **18**, 411, 1938.
9. Зельдович и Яковлев, ДАН, **19**, 699, 1938.
10. А. В. Загулин, Журнал физич. химии, **4**, 92, 1933.
11. Naylor and Wheeler, J. Chem. Soc., 1426, 1935.
12. D. T. A. Townsend, Chem. Rev., **21**, 259, 1937.
13. Кравец, Янтовский и Соколик, Журнал физич. химии, **13**, 1742, 1939.
14. Tizard and Pye, Phil. Mag., **44**, (6), 79, 1922.
15. Нейман и Егоров, Журнал физич. химии, **3**, 61, 1932.
16. Штерн, Кравец и Соколик, Журнал физич. химии, **11**, 706; **12**, 69, 1938.
17. Каулин, Нейман и Сербиков, Журнал технич. физики, **6**, 183, 1936.
18. Каулин, Михайлова и Нейман, Дизелестроение, № 6, 4, 1936.
19. Морозов и Смирнов, Дизелестроение, № 10, 3, 1938.
20. А. С. Соколик, Acta Physicochimica URSS, **11**, 381, 1939.
21. М. Б. Нейман, Успехи химии, **7**, 341, 1938.
22. G. P. Kane, Proc. Roy. Soc., **167**, 62, 1938.
23. Sachsse, Z. physik. Chem., B **33**, 229, 1936.
24. R. S. Silver, Phil. Mag., (7), **23**, 633, 1937.
25. S. Paterson, Phil. Mag., (7), **28**, 1, 1939.
26. Coward and Hartwell, J. Chem. Soc., 2676, 1932, 546, 1933.
27. Coward and Payman, Chem. Rev., **21**, № 3, 359, 1937.
28. Mallard et Le-Chatelier, Ann. d. Mines, **8**, 274, 1883.
29. Воронков и Соколик, Журнал физич. химии, **6**, 1385, 1935.
30. Ribaud et Gaudry, XVIII Congr. de Chim. Ind., Nancy, **1**, 18-C, 1938.
31. Л. Хитрин, Techn. Physics URSS, **4**, 110, 121, 1937.
32. Gouy, Ann. d. Chim. et Phys., **18**, 1, 1879.
33. В. А. Михельсон, Собр. сочин., ч. I, Москва, 1930.

34. F. A. Smith, *Chem. Rev.*, **21**, 389, 1937.
 35. Lewis and Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Cambridge, 1938.
 36. F. W. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1896, 1926; **50**, 3244, 1928; NACA Rep., 372, 1930.
 37. Fiock and Marvin, *Chem. Rev.*, **21**, 367, 1937.
 38. K. Schnauffer, *VDI*, **75**, 455, 1931; *SAEJ*, **34**, 17, 1934.
 39. Абугов и Соколик, *ЖЭТФ*, **3**, 438, 1933.
 40. Rabezzana, *Kalmar. Automob. Engin.*, **29**, 347, 1934.
 41. Withrow and Boyd, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 539, 1931.
 42. Соколик и Воинов, *Известия АН СССР, ОМЭН*, 123, 1937.
 43. Rassweiler and Withrow, *SAEJ*, **31**, 297, 1936.
 44. Rassweiler and Withrow, *SAEJ*, **42**, 185, 1938.
 45. Ellis and Wheeler, *J. Chem. Soc.*, 310, 1927.
 46. Mache, *Die Physik der Verbrennungserscheinungen*, Leipzig, 1918.
 47. Ribaud, *Chaleur et Industrie*, **20**, 15, 1939.
 48. Rassweiler and Withrow, *SAEJ*, **30**, 125, 1935.
 49. Peletier, *Chaleur et Industrie*, **20**, 1939, Discussion.
 50. Kirkby and Wheeler, *J. Chem. Soc.*, 847, 1931.
 51. Coward, Hartwell and Georgeson, *J. Chem. Soc.*, 1482, 1937.
 52. A. Kuchling, *VDI*, **82**, 1126, 1938.
 53. E. Jouguet, *Mécanique des explosifs*, Paris, 1917.
 54. Bone, Fraser and Wheeler, *Phil. Trans.*, **235**, 29, 1935.
 55. Ривини и Соколик, *Журнал физич. химии*, **7**, 571; **8**, 767, 1936; **10**, 688, 692, 1938.
 56. А. Соколик, *Журнал физич. химии*, **13**, 1031, 1939.
 57. Payman and Shepherd, *Proc. Roy. Soc.*, **158**, 348, 1937.
 58. Norrish and Wallace, *Proc. Roy. Soc.*, **145**, 307, 1934.
 59. H. F. Coward, *J. Chem. Soc.*, 1382, 1934.
 60. Campbell, Finch and Woodhead, *J. Chem. Soc.*, 3010, 1925; 1572, 1927; 2094, 1928.
 61. Bone and Fraser, *Phil. Trans.*, **230**, 363, 1931.
 62. Bréton J., *Thèses*, Nancy, 1936.
 63. R. Becker, *Z. Elektrochem.*, **42**, 457, 1936.
 64. W. Jost, *Z. physik. Chem.*, B **42**, 136, 1939.
 65. Urbanski, *Z. Ges. Schiess.-u. Sprengst.*, **22**, 270, 1927.
 66. Muraour, *Chimie et Industrie*, **42**, 604, 1939.
 67. P. Laffitte, *La propagation des flammes dans les mélanges gazeux*, Paris, 1939; *C. R.*, **206**, 603, 1648, 1938.
 - 67a. E. Jouguet, *La science aérienne*, **3**, 138, 1934.
 68. Broeze, v. Driel, Peletiez, *Schriften der Deutsch. Akad. d. Luftfahrtforsch.* H. 9, 1939.
 69. R. Becker, *Z. Physik*, **8**, 321, 1922.
 70. Payman and Titman, *Proc. Roy. Soc.*, **152**, 418, 1935.
 71. M. Serruys, *La combustion détonante dans les moteurs à explosions*, Paris, 1937. (См. мой реферат в «Техн. возд. флота» № 5, 1938.)
-