ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 7, с. 1002–1005

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541. 124.7 +541.126

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ПЕРЕХОДА ГОРЕНИЯ МЕТАНА ВО ВЗРЫВ МАЛЫМИ ПРИМЕСЯМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

© 2021 г. В. В. Азатян[a,*], В. М. Прокопенко[b], С. К. Абрамов[b]

[a] *Российская академия наук, ФИЦ "Институт химической физики им. Н.Н. Семенова", Москва, Россия*

[b] *Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова, Московская область, Черноголовка, Россия*

**e-mail: vylenazatyan@yandex.ru*

Поступила в редакцию 15.08.2020 г.
После доработки 15.08.2020 г.
Принята к публикации 28.08.2020 г.

На примере горения смесей метана с воздухом показано, что с помощью малых присадок инертных газов можно управлять критическими условиями перехода горения в режим взрыва. Установлено, что резонансная передача энергии в реакции тримолекулярного обрыва реакционных цепей способствует предотвращению перехода горения во взрыв.

Ключевые слова: горение метана, переход во взрыв, критические условия, влияние инертных газов

DOI: 10.31857/S0044453721070062

Благодаря выявлению определяющей роли цепной природы реакций горения газов при атмосферном и повышенных давлениях, стало возможным управление всеми режимами горения химическими методами [1–3]. В настоящей работе приводятся результаты предотвращения перехода горения метана во взрыв присадками инертных газов.

Известно, что при одновременном выполнении условий превышения скорости тепловыделения реакции (q_+) над скоростью теплоотвода (q_-) и более сильного ускорения тепловыделения от повышения температуры по сравнению с ускорением теплоотвода процесс переходит в режим воспламенения [4, 5]. Этим условиям соответствуют соотношения:

$$q_+ > q_-, \tag{1}$$

$$\frac{\partial q_+}{\partial T} > \frac{\partial q_-}{\partial T}. \tag{2}$$

Величина q_+ равна произведению скорости реакции W и теплового эффекта реакции $\bar{Q}$:

$$q_+ = W\bar{Q} \tag{3}$$

Воспламенением называется режим прогрессивного ускорения реакции с выделением тепла и света [4–6]. Условие (2) выполняется при температурах выше критического значения, достигаемого благодаря более сильной температурной зависимости q_+ по сравнению с q_-. С учетом соотношений (1) и (2) была создана теория теплового воспламенения [4], учитывающая реакции только валентно-насыщенных соединений. Позже [2, 3, 7], однако, было показано, что эта теория к горению газов не относится, поскольку скорости газофазных реакций валентно-насыщенных соединений вследствие больших энергий активации чрезвычайно медленные и даже не сопровождаются значительным саморазогревом.

Нередко воспламенение называют взрывом. Между тем, взрывной режим горения реализуется лишь в том случае, если горение протекает настолько быстро, что нагретый газ не успевает расширяться до размеров, заметно превышающих размеры зоны горения, и тепло практически не успевает передаваться в газ вне очага горения. В результате этого процесс протекает адиабатически, давление и температура скачкообразно возрастают. Реализуется фактически ударная адиабата. Граница скачка давления и температуры продвигается в реакционной среде со скоростью, соответствующей скорости звука в нагретом участке среды и, значит, со сверхзвуковой скоростью по отношению к не нагретой среде. Такое протекание процесса соответствует определению взрыва при горении, согласно которому, произведение характеристического времени тепловыделения (t_p) на скорость звука (v) в реакторе значительно меньше, чем линейный размер (l) очага горения [8]:

$$vt_p < l. \tag{4}$$

Если начальные давления не очень низкие, то образуется ударная волна, сопровождающаяся звуковым эффектом. Таким образом, взрыв от воспламенения отличается намного большей интенсивностью, скачкообразным ростом градиентов плотности и температуры горючей смеси, возникновением движения границ нагретого газа со сверхзвуковой скоростью. Пример такого режима горения – взрыв метана, цепной характер горения которого следует из невозможности молекулярного пути в силу большой энергии активации элементарной реакции CH_4 с O_2 (225 кДж/моль [9]). Проявления цепной природы горения метана: влияние ингибиторов на условия воспламенения и на кинетику [9], а также наличие атомов H и радикалов OH в пламени в сверхравновесных концентрациях [10].

Ниже приводятся результаты исследования влияния инертных газов на переход горения метана во взрыв. Разветвленно-цепному процессу соответствует следующая обобщенная схема:

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{y} + \mathrm{x}, \qquad (0)$$

$$\mathrm{y} + \mathrm{B} \rightarrow 3\mathrm{x}, \qquad (\mathrm{I})$$

$$3(\mathrm{x} + \mathrm{A}) \rightarrow 3\mathrm{y} + \mathrm{P}, \qquad (\mathrm{II})$$

где x и y – свободные атомы и радикалы, носители цепей (НЦ), A и B – исходные молекулы, P – конечный продукт.

Скорость расходования исходного реагента, т.е. скорость цепной реакции, равна:

$$W = -\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = \omega_0 + k_1[\mathrm{B}]n, \qquad (5)$$

где ω_0 – скорость реакции (0), n – концентрации атомов и радикалов – носителей цепей (НЦ), k_1 – эффективная константа скорости лимитирующей стадии процесса, обычно стадии разветвления, [B]– концентрация реагента B, участвовавшего в лимитирующей стадии.

НЦ вступают также в реакции образования малоактивных продуктов, не участвующих в цепном горении. В их реакциях свободные валентности уничтожаются, цепь обрывается:

$$\mathrm{y} \rightarrow \text{обрыв}. \qquad (\mathrm{III})$$

Подобно горению водорода, реакциями обрыва цепей являются адсорбция НЦ и реакция

$$\mathrm{H} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} = \mathrm{HO_2} + \mathrm{M}, \qquad (\mathrm{IV})$$

если радикал HO_2 затем адсорбируется или вступает, например, в реакцию

$$\mathrm{HO_2} + \mathrm{H} = \mathrm{H_2} + \mathrm{O_2}. \qquad (\mathrm{V})$$

Один из режимов цепного горения – цепно-тепловой взрыв, протекающий при одновременной реализации цепной лавины и прогрессирующего саморазогрева [9, 11]. В этом режиме одновременно реализуются условия (1) и (2), а также условие лавинного размножения активных частиц – свободных атомов и радикалов:

$$f > g. \qquad (6)$$

В условиях, при которых систему кинетических уравнений НЦ можно методом частичных квазистационарных концентраций привести к уравнению, относящемуся к одной активной частице, скорости реакции горения соответствует следующее уравнение [9]:

$$\frac{W}{[\mathrm{B}]} = k_1 n_0 \exp\int_{t_0}^{t}[f_0 \exp(-E_1/RT) - g]dt. \qquad (7)$$

В этом уравнении n_0 – концентрация НЦ в момент t_0 горения, когда уже можно пренебречь очень медленной реакцией между молекулами CH_4 и O_2; E_1 – энергия активации разветвления, $f_0 = 2k_1^0[\mathrm{B}]$, где k_1^0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1. Величина g – суммарная скорость обрыва цепей в реакции (IV) и в реакции замены H на CH_3:

$$\mathrm{H} + \mathrm{CH_4} = \mathrm{H_2} + \mathrm{CH_3}. \qquad (\mathrm{VI})$$

В выражении (7) квадратная скобка под знаком интеграла представляет собой разность скоростей разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации НЦ:

$$2k_1^0[\mathrm{O_2}]\exp(-E_1/RT) - k_4[\mathrm{M}][\mathrm{O_2}] - k_6[C_{\mathrm{CH_4}}] = \varphi. \qquad (8)$$

Из выражений (7) и (8) следует, что в условиях $\varphi > 0$ при повышении температуры в силу фактора Больцмана реакция резко самоускоряется, и может выполняться условие (4) взрыва. Такой переход происходит, например, при горении водорода, синтез-газа, силана [9].

Из выражения (7) видно, что скоростям реакций цепного горения присуща температурная зависимость, намного более сильная, чем экспоненциальная функция в формуле Аррениуса. Такая зависимость благоприятствует переходу горения во взрыв, в котором вместе с прогрессирующим накоплением тепла и лавинообразным размножением НЦ, в соответствии с неравенствами (1), (2), (6), реализуется также условие (4). Если же величина φ больше нуля, но лишь ненамного, то зависимость скорости от температуры весьма слабая, условие (4) не выполняется, и горение протекает без взрыва.

Эффективная константа скорости разветвления цепей в горении метана значительно меньше, чем соответствующая величина в горении водорода. Это проявляется в более высокой температуре самовоспламенения метано-воздушных смесей и в более узких концентрационных пределах распространения пламени [12]. Поэтому следовало ожидать, что переход горения метана во взрыв также имеет очень узкий интервал пределов. Этот

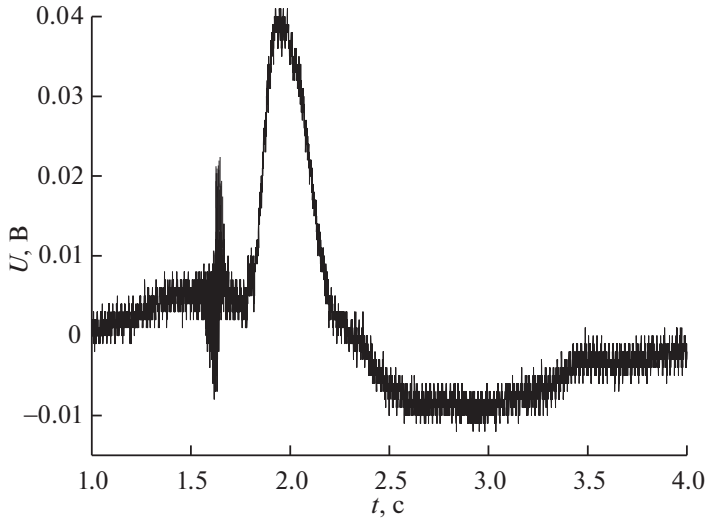

Рис. 1. Осциллограмма давления при горении смеси без добавок CO_2.

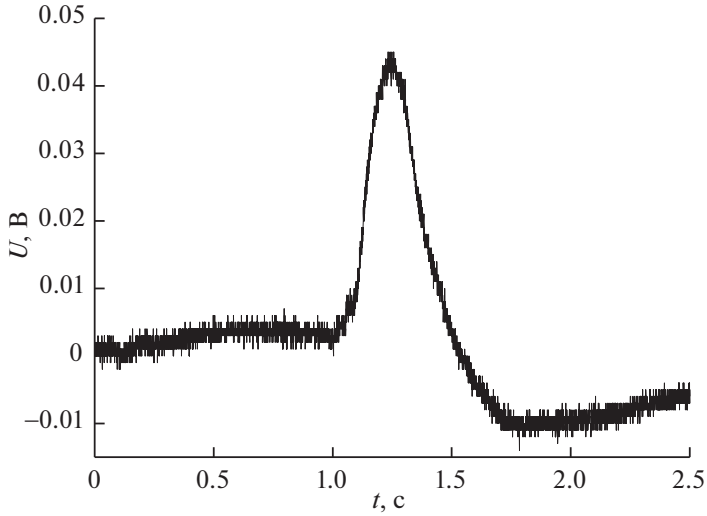

Рис. 2. Осциллограмма давления при горении смеси с добавкой 3% CO_2.

вывод подтверждают наши измерения, показывающие, что переход во взрыв осуществляется лишь в смесях, содержащих метан в интервале 8–10%. Между тем, переход горения водородовоздушных смесей во взрыв осуществляется в интервале концентраций водорода 15–59% [9]. Измерения показали также, что взрыв метано-воздушной смеси менее интенсивный.

Введение в горючую смесь примеси инертного газа снижает мольные доли реагентов и, значит, их концентрации. Вследствие этого при положительных значениях φ ее величина и, значит, показатель степени в выражении скорости (7) уменьшаются. Из уравнения (7) видно также, что соответственно экспоненциально уменьшается скорость процесса. Если в результате этого нарушаются неравенства (2) и (4), то переход во взрыв становится невозможным. Еще сильнее влияет то, что в молекулах CO_2 и HO_2 имеются связи с близкими частотами колебаний. Это облегчает резонансную передачу энергии от HO_2 на CO_2 при столкновении и увеличивает константу скорости k_4 реакции обрыва цепей (IV), уменьшает φ. На близости частот колебаний в HO_2 и CO_2 основано использование CO_2-лазера при идентификации радикалов HO_2 в пламени и при исследовании реакций этих радикалов методом лазерного магнитного резонанса [13].

Реакции проводили в стальных реакторах объемами 3 и 4000 л, описанных ранее [9]. Смеси составляли предварительно по парциальным давле-

ниям компонентов. Горение инициировали искрой с энергией 3.2 Дж. Проводили синхронную скоростную регистрацию хемилюминесценции и давления. После каждого опыта реакторы тщательно откачивали.

На осциллограммах давления взрыв регистрировался в виде скачков и “шума”, не наблюдаемых при горении без взрыва. Из рис. 1 и 2 видно, что присадки CO_2 предотвращают переход горения во взрыв. При взрыве в реакторе объемом 4000 л звук, сопровождающий горение, значительно резче, чем при горении без взрыва. Аналогичные результаты получены в реакторе объемом 3л. Воздействие присадок CO_2 значительно сильнее влияния N_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Азатян В.В., Бакулев В.И., Калканов В.А. и др.* // Патент № 1835139, 1992.
2. *Азатян В.В.* // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
3. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
4. *Семенов Н.Н.* Избранные труды. М.: Наука, 2005. Т. 1. Книга 2. 603 с.
5. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
6. *Франк-Каменецкий Д.А.* Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
7. *Азатян В.В.* Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 3.
8. Большая Российская Энциклопедия. 2006. Т. 5. Статья Взрыв. С. 242.
9. *Азатян В.В.* Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2017. 448 с.
10. *Korobeinichev O.P., Shmakov A.G., Rybitskaya I.V. et al.* Flame at Atmospheric Pressure, Kinetics and Catalysis, 2009. V. 50. № 2. P. 156.
11. *Азатян В.В., Калканов В.А., Мержанов А.Г., Шавард А.А.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 12. С. 1696.
12. *Lewis B., von Elbe G.* Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.–L.: Acad. Press, 1987.
13. *Азатян В.В., Гаганидзе К.Н., Колесников С.А., Трубников Г.Р.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 244.