

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ  
С ЭКСТРЕМАЛЬНО БОЛЬШИМИ СКОРОСТЯМИ  
В РАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ПЛАМЕНИ И В ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ© 2022 г. В. В. Азатыян<sup>a,\*</sup>, В. М. Прокопенко<sup>b</sup>, И. А. Болодьян<sup>c</sup>, Г. М. Гордиенко<sup>c</sup>,  
Н. П. Копылов<sup>c</sup>, С. Н. Копылов<sup>c</sup><sup>a</sup> НИИ системных исследований РАН, Москва, Россия<sup>b</sup> Институт структурной макрокинетики РАН, Московская обл., Черноголовка, Россия<sup>c</sup> ФГУ ВНИИПО МЧС России, Московская обл., Балашиха, Россия

\*e-mail: vylenazatyayn@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.08.2021 г.

После доработки 10.08.2021 г.

Принята к публикации 12.08.2021 г.

Установлено, что в распространяющемся пламени и в детонации большинства газов характеристические времена реакций меньше  $10^{-4}$  и  $10^{-6}$  с соответственно. Экстремальные скорости и ускорения реакций, определяющие столь короткие их времена, соответствуют закону зависимости скорости реакций горения от температуры, представляющему собой экспоненту, содержащую фактор Больцмана в положительном показателе степени. Кинетика процессов определяется в основном резким ростом концентраций свободных атомов и радикалов, приближающихся к концентрациям исходных реагентов. Выводы теории находятся в согласии с результатами эксперимента.

**Ключевые слова:** энергия активации, скорость, атомы, радикалы, цепные реакции, взрыв, детонация, температура

DOI: 10.31857/S0044453722030062

Большой интерес к процессам горения, взрыва и детонации газов определяется их важной ролью в технике, энергетике и в быту, а также специфической их закономерностей, относящихся к актуальным проблемам теории химической кинетики и горения. Многолетние исследования привели к разработке газодинамической теории взрыва и детонации. В то же время фундаментальные проблемы химических и физико-химических аспектов теории горения, взрыва и детонации начали получать свое решение лишь в последние два–три десятилетия. Настоящая работа посвящена проблеме выяснения кинетического механизма экстремальных скоростей и ускорений реакций в режимах распространения пламени, взрыва и детонации газов. Актуальность определяется значимостью теории и задачей управления этими процессами.

Как известно, горение газов в зависимости от химического механизма может считаться результатом или только прогрессивно усиливающегося саморазогрева реакционной смеси или лавинного размножения активных промежуточных продуктов, которое при большой скорости процесса также сопровождается саморазогревом. Горение, вызванное только саморазогревом, называют

тепловым. Н.Н. Семеновым [1, 2] было показано, что такое воспламенение происходит, если скорость тепловыделения ( $q_+$ ) больше, чем скорость теплоотвода ( $q_-$ ), и если при этом с повышением температуры ( $T$ ) тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод:

$$q_+ \geq q_-, \quad (1)$$

$$dq_+/dT \geq dq_-/dT. \quad (2)$$

Скорость тепловыделения, равна произведению скорости реакции ( $W$ ) и теплового эффекта ( $\bar{Q}$ ):

$$q_+ = W\bar{Q}. \quad (3)$$

Скорость теплоотвода равна:

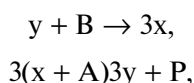
$$q_- = \alpha S(T - T_0)/V, \quad (4)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи,  $S$  и  $V$  – величины поверхности и объема реактора,  $T_0$  – температура стенок.

Соотношение (1) относится только к саморазогреву. Соотношение же (2) – к режиму процесса, в котором при повышении температуры  $q_+$  возрастает больше, чем  $q_-$ . Одновременное выполнение условий (1) и (2) приводит к прогресси-

рующему накоплению тепла в системе, к более интенсивному ускорению реакции в режиме воспламенения. Интенсивный саморазогрев может привести к переходу горения во взрыв и в детонацию. Теорию горения, рассматривающую саморазогрев как единственный фактор самоускорения реакции, принято называть тепловой.

В отличие от модели теплового горения, содержащего реакции только валентно-насыщенных соединений, цепное горение протекает при определяющем участии свободных атомов и радикалов, которые в своих чередующихся реакциях с исходными реагентами регенерируются. Последовательность чередующихся реакций образует реакцию цепь. В определенном типе реакций происходит размножение активных частиц и, значит, ускорение реакций исходных реагентов с этими частицами. Такого типа процессам соответствует следующая схема:



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

Благодаря наличию свободных валентностей у свободных атомов и радикалов энергии активации их реакций с валентно-насыщенными соединениями на десятки ккал/моль меньше, чем у межмолекулярных реакций. Соответственно константы скорости реакций НЦ в тысячи раз больше. Поэтому цепное горение протекает с заметной скоростью даже при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления. При таких давлениях горение практически не сопровождается саморазогревом. С целью выяснения химических особенностей цепного горения теория цепных реакций рассматривала их изотермическое протекание.

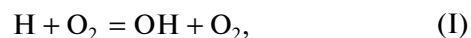
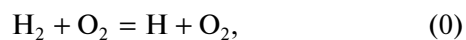
При давлениях выше сотых долей атмосферного давления горение сопровождается заметным саморазогревом. Это оказалось основной причиной того, что такое горение считали результатом только саморазогрева, химический процесс горения и детонации отождествляли с одностадийной реакцией между исходными валентно-насыщенными соединениями (например, [1–8]). Температурной зависимости скорости реакции приписывали закон Аррениуса [4–9] вопреки тому, что этот закон относится только к константе скорости. Для математического описания процесс считали одностадийной реакцией [3–8]. По измеренной скорости процесса и с использованием произвольно принятого уравнения реакции первого, реже второго кинетического порядка определяли эффективную “константу скорости”. При этом удавалось описать (не объяснить) лишь наблюдаемую кинетику процесса в узких условиях, соот-

ветствующих расчетам. Публикации, игнорирующие цепной характер горения встречаются и в настоящее время [10–12].

В серии теоретических и экспериментальных исследований, однако, было показано, что в силу очень больших энергий активации реакции между валентно-насыщенными соединениями в тысячи раз медленнее реакций горения и фактически даже не сопровождаются саморазогревом. Реакции же горения газов при любом давлении и температурном режиме, в том числе, во взрыве и в детонации, являются цепными и протекают по специфическим законам неизотермических цепных реакций (например, [13–16]).

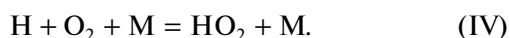
Численное моделирование с учетом реакций атомов и радикалов за редчайшими исключениями, в отличие от научного исследования, преследует цель лишь описать известные частные закономерности. В этих расчетах кинетика важных гетерогенных стадий не учитывается вследствие отсутствия их механизма и кинетических параметров. В ряде работ по моделированию воспламенения считалось результатом не цепной, а тепловой лавины [17, 18]. Нередко численное решение уравнений проводится без учета цепной природы процесса вопреки тому, что межмолекулярные реакции чрезвычайно медленные и даже при очень высоких температурах не поддерживают горение, инициированное внешним источником. В работе [19] моделирование горения также проведено без учета реакций свободных атомов и радикалов. При этом процессы горения  $2H_2$  с  $O_2$  и  $2CO$  с  $O_2$  представлены как одностадийные тримолекулярные реакции, которым приписаны константы скорости реакций второго кинетического порядка с явным нарушением размерности и с завышением рассчитанных скоростей во много тысяч раз. Ясно, что такие работы противоречат не только очевидным законам химической кинетики, но также самому факту горения.

В настоящей работе выяснение причин экстремальных скоростей и ускорений реакций проводится на примере окисления  $H_2$ . Звено реакционной цепи, т.е. периодически повторяющаяся совокупность нескольких стадий, состоит из следующих реакций [2, 3]:

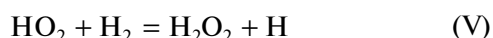


Лимитирующей стадией является реакция (I), в силу размножения свободных валентностей в этой стадии, а также вследствие большей энергии активации по сравнению со стадиями (II) и (III) и, значит, меньшей константы скорости [16].

Наряду с актом (I) атомы Н вступают также в реакции образования малоактивных продуктов, не участвующих в цепном горении. В таких реакциях цепь обрывается. Это, например, гетерогенная рекомбинация активных частиц и тримолекулярная реакция:



При умеренно высоких температурах скорость реакции регенерации атомарного водорода:



крайне мала в силу очень большой энергии активации равной 26 ккал/моль [20].

Радикалы  $\text{HO}_2$  адсорбируются на стенках реактора, а также реагируют с ингибитором (In):



Для рассмотрения закономерностей цепного горения система кинетических уравнений активных частиц методом частичных квазистационарных концентраций [2] приводится к одному уравнению, относящемуся к тому НЦ, реакция которого осуществляет разветвление и этим лимитирует скорость горения. В данном процессе это, как было сказано выше, атомы Н. При обозначении для общности  $\text{O}_2$  через В и концентрацию атомов Н через  $n$ , на основании приведенных реакций (0)–(VI) изменение  $n$  выразится следующим уравнением [2]:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + (f - g)n = \omega_0 + \varphi n, \quad (5)$$

где  $f$  и  $g$  – скорости реакций (I) и (IV) НЦ при их единичных концентрациях. Эти скорости равны:

$$f = 2k_1[\text{B}] = 2k_1^0 e^{-E_1/RT} [\text{B}], \quad (6)$$

$$g = k_{\text{эфф}}.$$

Скорости же расходования  $\text{O}_2$ , т.е. скорости процесса, соответствуют уравнению:

$$W = d[\text{B}]/dt = \omega_0 + \{k_1 + k_5[\text{M}]\}[\text{B}]n = \omega_0 + k_c[\text{B}]n, \quad (7)$$

где  $[\text{M}]$  – концентрация смеси.

Роль реакций обрыва цепей с участием активных частиц ОН и О незначительна в силу очень больших величин констант скорости стадий (II) и (III).

Из уравнения (5) следует, что в условиях  $f < g$  устанавливается очень низкая стационарная концентрация активных частиц, определяемая соотношением скоростей их образования в очень медленной реакции (0) и гибели. Если же  $f > g$ , т.е. если размножение НЦ быстрее их гибели, то происходит лавинное размножение активных частиц. Соответственно лавинообразно ускоряется и расходование исходных реагентов, реагирующих с этими НЦ в реакциях (I)–(III). Таким обра-

зом, условием цепного воспламенения является неравенство:

$$f > g, \quad \text{т.е.} \quad \varphi > 0. \quad (8)$$

Особенность ускорения реакции горения, вызванного повышением температуры, в том, что оно значительно сильнее, чем это соответствует, аррениусовской функции  $e^{-E/RT}$ . Например, при нагревании стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  с воздухом при 1 атм. с 823 до 853 К константа скорости межмолекулярной реакции, характеризующейся энергией активации 225 кДж/моль, увеличивается лишь на  $\approx 5\%$ . На такую же малую величину возрастет скорость этой реакции (0). Рост скорости расходования  $\text{O}_2$  в реакции (0) составляет лишь 0.5%. Между тем, в эксперименте при таком нагреве смесь воспламеняется и выгорает за малые доли миллисекунды.

Чрезвычайно сильная температурная зависимость скорости реакции горения определяется следующей спецификой изменения концентраций НЦ. В каждый момент времени и при каждом данных величинах  $f$  и  $g$  скорость изменения концентрации НЦ находится в обратной связи с их концентрацией, как это видно также из уравнения (5). При этом если  $f > g$ , то обратная связь положительная, и, согласно этому уравнению, величина  $n$  возрастает во времени экспоненциально, даже при постоянной температуре:

$$n = \frac{\omega_0}{f - g} e^{(f-g)t}. \quad (9)$$

В величину же  $f$  входит константа скорости  $k_1$  со своим фактором Больцмана в соответствии с выражением (6). Таким образом, при  $f > g$  концентрация  $n$  и скорость  $W$  зависят от температуры по закону экспоненты, находящейся в положительном показателе степени. Поскольку такая функциональная зависимость осуществляется при каждой данной температуре, то она выполняется в ходе горения. Очевидно, что такая зависимость намного сильнее, чем экспонента в законе Аррениуса.

При временах  $t > t_0 \approx 2.5/\varphi$ , когда в уравнениях (5) и (7) уже можно пренебречь величиной  $\omega_0$ , интегрирование уравнения (5) с учетом выражения  $f$  по формуле (7) и температурной зависимости  $k_1$  приводит к следующей зависимости  $n$  от температуры и от времени:

$$n = n_0 \exp \int_{t_0}^t \left[ f_0 \exp \left( -\frac{E_p}{RT} \right) - g \right] dt. \quad (10)$$

При подстановке  $n$  из выражения (11) в уравнение скорости (5) получается [21, 22]:

$$\frac{W}{[B]} = k_1 n_0 \exp \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E/RT) - g] dt. \quad (11)$$

Резкое ускорение процесса при повышении температуры вызвано, прежде всего, сильным увеличением скоростей реакций активных частиц Н и ОН с  $O_2$  и  $H_2$  соответственно. Благодаря большим величинам констант скорости  $k_1$  и  $k_2$  этих реакций, велики также скорости роста их абсолютных величин с температурой. В этих реакциях происходит ускоряющееся размножение активных частиц по закону (10) и, значит, так же сильно ускоряющееся расходование исходных реагентов, т.е. скорость реакции горения согласно уравнению (11). Согласно выражениям (10) и (11) экспонента возрастает также во времени. Именно такая сильная температурная зависимость скорости обуславливает быстрое распространение пламени, легкий переход горения в цепно-тепловой взрыв, самоускорение реакции в режимах цепно-теплого взрыва и детонации. Закон экспоненты с фактором Больцмана в положительной экспоненте не имеет известных аналогов.

В присутствии ингибитора в величину  $g$  входит скорость реакции ингибирования при единичной концентрации НЦ. Очень сильное влияние ингибиторов на горение обусловлено экспоненциальной зависимостью скорости  $W$  от  $g$ .

В общем виде выявленная в [21, 22] обратная связь между  $n_i$  и  $dn_i/dt$  следует также из системы уравнений, учитывающих разного типа реакций активных частиц [23]. В эти уравнения произведения концентрации и констант скорости реакций входят в величины скоростей  $W_j$  элементарных реакций, относящихся ко всем компонентам. Учитывается также диффузия частиц. Наличие диффузионного члена не устраняет указанную обратную связь. Система уравнений, учитывающая реакции всех компонентов, также как и относящаяся к одной активной частице, вообще говоря, не линейна. Но в каждой точке пространства и в каждый момент времени поведение ее решений определяется свойствами линеаризованной системы, куда входит и вклад диффузионных членов. Концентрации всех активных частиц изменяются по закону  $\exp(\Phi t)$ , где  $\Phi$  играет роль величины  $\phi$  в формуле (5) и равна разности величин  $f_1$  и  $g_1$ , являющихся аналогами  $f$  и  $g$ . Произведения констант скорости на концентрации, относящиеся к разветвлению и к обрыву цепей, входят в величину  $\Phi$ , соответственно, с положительным и с отрицательным знаком. Входящие в  $\Phi$  константы скорости и, значит, величина  $\Phi$  с изменением температуры, конечно, изменяются. Однако экспоненциальный характер зависимости концентраций активных частиц от  $\Phi t$  сохраняется. Скорость разветвления и, значит,

величина  $f_1$  со своими факторами Больцмана зависят от температуры намного сильнее, чем скорость обрыва. Поэтому, при  $f_1 > g_1$  с повышением температуры скорость цепной реакции возрастает фактически по “двойной экспоненте”, аналогично показанной уравнением (11).

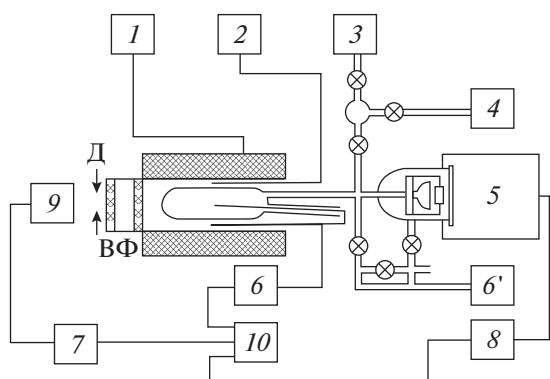
### ПРОВЕРКА УРАВНЕНИЙ (10) И (11) ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Кинетика реакции горения стехиометрической смеси  $H_2$  с  $O_2$  в термостатированном кварцевом реакторе изучалась при постоянных температурах 773 и 768 К и начальном давлении 2.25 Торр. Схема установки приведена на рис. 1. Микротермомпара помещалась в кварцевом капилляре, промытом плавиковой кислотой, что уменьшало эффективность гетерогенной рекомбинации атомов и рекомбинационный разогрев. На рис. 2 видно, что различие разогревов при заданных начальных температурах не превышает  $0.15^\circ$ , т.е. меньше 3% от разности начальных температур. Регистрируемый же максимальный рост температуры  $4^\circ C$  вызван в основном рекомбинационным разогревом термомпары, о чем свидетельствует также то, что максимум разогрева достигается позже максимальной интенсивности хемилюминесценции и максимальной скорости падения давления, т.е. концентрации  $O_2$ . Благодаря гетерогенному обрыву цепей, отводящему энергию рекомбинации, низким давлениям, близким к  $P_1$ , и большой скорости кондуктивного теплоотвода обеспечивалась практическая изотермичность процесса при каждой заданной температуре. Время достижения максимальной скорости реакции, отсчитанное после периода индукции, составляло 0.36–0.5 с, что в тысячи раз превышало время теплоотвода.

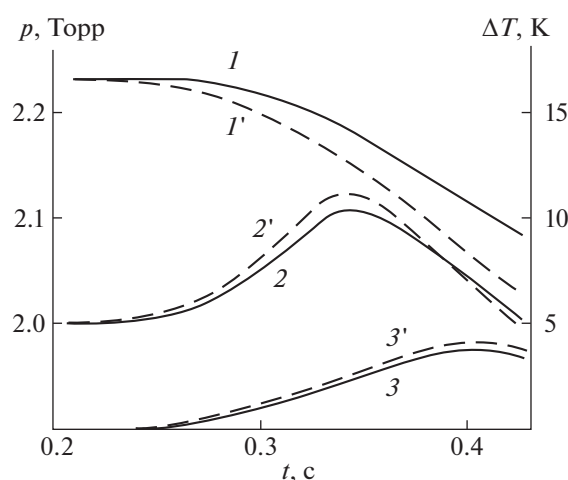
Рассматриваются небольшие глубины превращения, при которых можно пренебречь расходом  $O_2$ , т.е. будем считать подынтегральную функцию в выражении (10) при каждой заданной температуре постоянной. Поскольку, таким образом, саморазогрев незначителен и практически одинаков при заданных начальных температурах, то при рассмотрении отношения скоростей с большой точностью можно пренебречь его вкладом. Это позволяет представить уравнение (11) в виде:

$$\begin{aligned} W/[O_2]_0 &= \frac{k_1[H_2]_0}{2 \left(1 - \frac{P_1}{P_0}\right)} \times \\ &\times \exp \left\{ [2k_1^0[O_2]_0 \exp \left( -\frac{E_1}{RT} \right) - k_{\text{гет}}] (t - t_0) \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

В этом выражении  $E_1$  – энергия активации лимитирующей стадии – акта разветвления, равная 70 кДж/моль, а  $k_{\text{гет}}$  – константа скорости гетерогенной гибели атомов Н, равная  $2k_1[O_2]_1$ , где  $[O_2]_1$  –



**Рис. 1.** Блок-схема установки для кинетических исследований при низких давлениях: 1 – терморегулятор термостата, потенциметрический регистратор температуры, 3 – вакуумная установка, 4 – мембранный манометр, 5 – преобразователь давления, 6 – вакуумный пост, 6'–8 – усилители постоянного тока, 9 – фотоумножитель, 10 – многоканальный осциллограф.

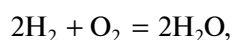


**Рис. 2.** Осциллограммы давления (1, 1'), хемилуминесценции (2, 2') и температуры (3, 3') при 768 К (1–3) и 773 К (1'–3').

концентрация  $O_2$  на первом пределе воспламенения, измеряемая в этих же опытах. По этой формуле определялось отношение скоростей цепной реакции при указанных двух разных температурах. Результаты расчетов и эксперимента приведены в табл. 1. В последнем столбце представлен рассчитанный рост скорости, который имел бы место, если бы ее температурная зависимость была бы выражена законом Аррениуса.

Как видно из таблицы, зарегистрированный рост скорости, вызванный повышением начальной температуры, находится в согласии с рассчитанным по уравнению в пределах погрешности измерений  $t - t_0$ .

Результаты измерений позволяют определить вклад роста концентрации НЦ в наблюдаемую “аномальную” зависимость скорости от температуры. С этой целью сравним рост скорости реакции с ростом константы скорости стадии разветвления, соответствующему общепринятому допущению о температурной зависимости скорости по закону Аррениуса. Согласно стехиометрии процесса



уменьшение числа молей смеси равно уменьшению числа молей  $O_2$  и, значит, снижению давления в замкнутом реакторе. Поэтому отношение максимальных величин угловых коэффициентов кинетических кривых 1 и 1' равно отношению максимальных скоростей расходования  $O_2$  при 773 и 768 К. Если температурную зависимость скорости реакции условно выразить законом Аррениуса, это отношение и заданные температуры можно связать известным выражением:

$$\ln \frac{W'}{W} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (13)$$

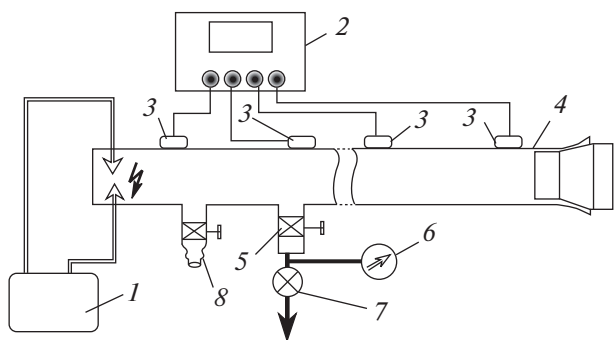
Подставив отношение максимальных скоростей, равное 1.29, и приведенные значения  $T_1$  и  $T_2$  в это выражение, получаем эффективную величину энергии активации цепного процесса, равную 60.0 ккал/моль. Между тем, энергия активации в константе скорости лимитирующей реакции (1) равна лишь 16.7 ккал/моль [20]. Из этих данных и из выражения скорости расходования  $O_2$ :

$$W = k_1[H][O_2], \quad (14)$$

очевидно, что разность полученных выше величин “энергии активации” цепного процесса и энергии активации константы скорости  $k_1$ , равная 43.3 ккал/моль, соответствует температурной зависимости скорости роста концентрации атомов Н. Таким образом, даже при заданной разности температур, равной лишь 5°C, вклад роста концентрации атомарного водорода в ускорение цепного процесса намного больше, чем вклад увеличения константы скорости акта лимитирующей стадии, соответствующей традиционной гипотезе о соответствии температурной зависимости скорости закону Аррениуса.

**Таблица 1.** Отношение скоростей реакции при температурах 773 и 768 К

| $t - t_0$ | Эксперимент | Расчет по (12) | Расчет по уравнению Аррениуса |
|-----------|-------------|----------------|-------------------------------|
| 0.06      | 1.6         | 1.45           | 1.05                          |
| 0.08      | 1.7         | 1.62           |                               |
| 0.1       | 1.62        | 1.75           |                               |



**Рис. 3.** Схема установки: 1 – высоковольтный блок питания, 2 – осциллограф, 3 – фотодатчики, 4 – реактор, 5 – кран, 6 – вакууметр, 7 – вакуумный насос, 8 – кран пробоборника.

Полученные результаты позволяют оценить концентрацию атомов Н, обеспечивающую наблюдаемое превышение роста скорости реакции над ростом константы скорости лимитирующей стадии. Разделив максимальное значение  $W$  на соответствующую ей концентрацию  $O_2$  (рис. 2), получим концентрацию атомов Н в момент максимальной скорости, равную  $1.3 \times 10^{14}$  атом./см<sup>3</sup>. Эта величина и приведенная выше энергия активации находятся в хорошем согласии с измеренной методом ЭПР концентрацией атомов Н в пламени такой же смеси при 930 К и 3 Торр [24], близкой к  $3 \times 10^{15}$  атомов/см<sup>3</sup>. Действительно, из приведенных величин концентрации и энергии активации 43 ккал/моль получается концентрация при 930 К, равная  $2.3 \times 10^{15}$  атом./см<sup>3</sup>.

#### РАЗЛИЧИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ В РАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ПЛАМЕНИ

Специфика температурной зависимости скорости реакции и роль активных частиц проявляются еще более отчетливо при большей разности температур. Ниже сопоставляются скорости реакции  $H_2$  с  $O_2$  при 843 К (температура самовоспламенения стехиометрической смеси непосредственно около третьего предела воспламенения при 1 атм. в замкнутом кварцевом реакторе диаметром 7.4 см) и при температуре распространения пламени в условиях, исключающих переход горения во взрыв, т.е. в условиях отсутствия адиабатического сжатия и его влияния на температуру. Скорость реакции вблизи третьего предела воспламенения, приведенная в монографии [3], равна  $7.2 \times 10^{15}$  молек./((см<sup>3</sup> с)). При такой скорости характеристическое время теплоотвода на три порядка меньше времени реакции. Поэтому саморазогрева фактически нет.

Распространение пламени осуществлялось в смеси 15%  $H_2$  с воздухом в молибденовой трубке диаметром 1.2 см и длиной 500 см. Схема установки приведена на рис. 3. Вдоль трубки размещены фотоумножители, сигналы которых передавались в многоканальный осциллограф, соединенный с компьютером. Для устранения помех постороннего света трубка была обернута черной бумагой. С целью уменьшения эффективности гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов трубка промывалась борной кислотой. По данным хроматографического анализа к моменту выхода смеси из зоны реакции водород (малый компонент смеси) выгорает практически полностью. В соответствии со стехиометрией реакции,  $O_2$  расходуется вдвое меньше.

Скорость реакции определяли как отношение концентрации израсходованного в пламени  $O_2$  ко времени нахождения горючей смеси в зоне пламени. Время же реакции определялось как частное скорости пламени. Скорость пламени определялась по наклону  $x-t$ -диаграмм пробега пламени после установления практически постоянной скорости на  $x-t$ -диаграммах с практически одинаковым наклоном (рис. 4), соответствующим скорости пламени 20 м/с. Ширина зоны пламени, близкая к 0.15 см, определялась по известному для смеси данного состава профилю температуры вдоль пламени [25] и соответствовала величине, приведенной в [8]. Такой ширине при данной скорости пламени соответствует продолжительность пламени, не превышающая  $10^{-4}$  с. Адиабатический разогрев данной смеси составляет 1070 К. При допущении потерь, равных 15%, разогрев равен 910 К. Поэтому с учетом начальной температуры 293 К температура пламени составляет 1203 К. Среднюю скорость реакции определяли как отношение количества кислорода ко времени нахождения смеси в зоне реакции. Учитывая начальную концентрацию  $H_2$  при этой температуре, равную  $2.2 \times 10^{17}$  молек./((см<sup>3</sup> с)), и продолжительность реакции  $10^{-4}$  с, получаем скорость реакции горения водорода, равную  $2.2 \times 10^{21}$  молек./((см<sup>3</sup> с)) и соответственно скорость реакции по кислороду  $1.1 \times 10^{21}$  молек./((см<sup>3</sup> с)).

Таким образом, экстремальный характер скорости реакции проявляется в том, что менее чем за десятитысячную долю секунды в каждом см<sup>3</sup> расходуются практически все  $2.2 \times 10^{17}$  прочные молекулы водорода и эквивалентное количество кислорода с еще более прочными молекулами.

Другое проявление экстремального характера скорости реакции заключается в ускорении. При 843 К скорость реакции в стехиометрической смеси  $H_2$  с  $O_2$  равна  $7.2 \times 10^{15}$  молек./((см<sup>3</sup> с)) [3]. Для сопоставления скоростей при рассматриваемых двух температурах было учтено, что в экспе-

рименте с распространением пламени молярные доли  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  меньше, чем в стехиометрической смеси опытов при 843 К. Мы учли эту поправку, а также поправку на различие плотностей газа, вызванное различием температур. С учетом поправки скорость реакции при 1203 К равна  $4.87 \times 10^{22}$  молек./ $(\text{см}^3 \text{ с})$ . Таким образом, при повышении температуры с 843 до 1203 К цепной процесс ускоряется в  $6.7 \times 10^6$  раз. Между тем, при том же повышении температуры константа скорости лимитирующего акта — реакции (I) возрастает лишь в 20 раз, т.е. в  $3.3 \times 10^5$  раз меньше. Поскольку  $\text{O}_2$  расходуется только в реакции с атомарным водородом, то очевидно, что такое различие между возрастаниями  $W$  и  $k_1$  вызвано ростом концентрации атомов Н. Возрастание скорости при распространении пламени определяется практически только ростом концентрации атомарного водорода. Этот рост соответствует уравнению (10) и, конечно, не закону Аррениуса.

Поделив скорость на концентрацию  $\text{O}_2$  и на  $k_1$ , получаем концентрацию атомарного водорода в пламени, равную  $4.8 \times 10^{15}$  атомов/ $\text{см}^3$ , что составляет 0.1% от всей смеси и 0.5% от  $(\text{H}_2)_0$ . Эта концентрация, близкая к измеренной в пламени смесей аналогичного состава методом масс-спектрометрии [25] и на несколько порядков превышает равновесные значения.

Таким образом, скорость пламени 20 м/с в бедной водородом смеси в трубке даже небольшого диаметра реализуется благодаря огромным скоростям и экстремальным ускорениям реакции, высоким концентрациям атомарного водорода, размножающегося по закону экспоненты в положительной экспоненте в соответствии с уравнением (10).

### СКОРОСТИ САМОУСКОРЕНИЯ РЕАКЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА В ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЕ

Скорость детонации смеси 30%  $\text{H}_2$  с воздухом близка к  $2 \times 10^5$  см [26]. Ширина зоны пламени согласно [8] близка к 0.15 см. Соответственно продолжительность нахождения смеси в зоне пламени близка к  $10^{-6}$  с. Экстремальный характер скорости и ускорения реакции в детонации выражены еще сильнее. За время порядка микросекунды смесь успевает нагреваться до температуры воспламенения, переходить в режим детонации и прореагировать практически полностью. Адиабатическая температура равна 2390 К. При допущении 10% тепловых потерь температура пламени равна 2178 К. При этой температуре в детонационной волне концентрация  $\text{O}_2$  равна  $5 \times 10^{18}$  молек./ $\text{см}^3$ . Скорость, полученная делением этой концентрации на время  $10^{-6}$ , равна  $5 \times 10^{24}$  молек./ $(\text{см}^3 \text{ с})$ , что в  $7 \times 10^8$  раз

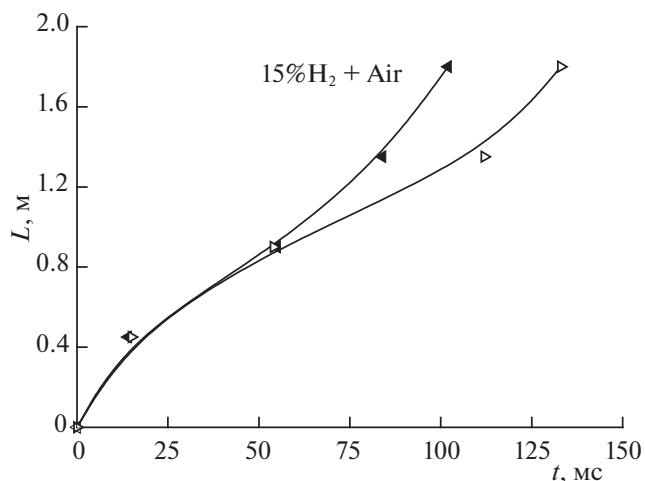


Рис. 4.  $x-t$ -Диаграммы смеси 15%  $\text{H}_2$  с воздухом.

больше скорости при 843 К, т.е. реакция ускоряется в сотни миллионов раз за миллионную доли секунды. При этом же повышении температуры константа скорости лимитирующей стадии  $k_1$  увеличивается лишь в 450 раз. Из этих результатов также очевидно, что ускорение реакции горения вызвано фактически только резким ростом концентрации атомарного водорода, в соответствии с уравнением (10). Эти результаты особенно ясно показывают неприменимость закона Аррениуса к скорости реакции и указывают на необходимость пересмотра ранее сделанных выводов с использованием этого закона.

Поделив величину скорости реакции на произведение концентрации  $\text{O}_2$ , равной  $4.9 \times 10^{18}$  молек./ $\text{см}^3$ , и на  $k_1$ , равную  $6.5 \times 10^{-12}$  молек./ $(\text{см}^3 \text{ с})$ , получаем концентрацию атомарного водорода равную  $1.35 \times 10^{17}$  атом / $\text{см}^3$ . Это значит, что в детонации около 7% исходного водорода по цепному механизму превращены в атомы Н, которые составляют около 25% от текущей концентрации  $\text{H}_2$ .

Таким образом, на кардинальный вопрос о причинах экстремальных скоростей и ускорений процессов горения, взрыва и детонации газов проведенными исследованиями получен следующий ответ. Реакционная система за счет внутренней энергии исходных реагентов создает очень высокие концентрации свободных атомов и радикалов, которые в своих быстрых реакциях с исходными реагентами регенерируются и размножаются, определяя прогрессирующее самоускорение реакции горения. Экстремальные скорости и ускорения реакций, достигаемые при повышении температуры в процессах горения, взрыва и детонации, определяются не законом Аррениуса, как это было принятым считать ранее, а ростом концентраций атомов и радикалов по закону экспоненты, содержащей фактор Больцмана в поло-

жительном показателе степени. Этим законом определяется также очень быстрый рост скорости тепловыделения. При больших скоростях выполняется условие (2), и наряду с уже развивающейся цепной лавиной реализуется также лавинообразное накопление тепла в системе. Горение переходит в режим взрыва и при сильном взрыве – в детонацию. Такие скорости и ускорения цепного процесса являются причиной разрушительного действия взрывов и детонации горючих газов. Вместе с тем цепной характер реакций позволяет управлять процессами горения, взрыва и детонации с помощью ингибиторов и промоторов [14, 15, 26].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00489), Минобрнауки России по государственному контракту № 05.607.21.0304 (идентификатор контракта RFMEFI60719X0304) “Разработка эффективных способов химического ингибирования гомогенных и гетерогенных процессов горения и создание демонстрационного образца детонационного конвертора техногенных отходов” в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”, в рамках государственного задания Института системных исследований РАН и ИСМАН (тема 45.1), а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2020-806 от 29 сентября 2020 г.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов Н.Н. // Успехи. физ. наук. 1940. Т. 23. № 1. С. 237.
- Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 3. М.: Наука, 2005.
- Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
- Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980. 478 с.
- Физическая энциклопедия. Горение. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 515.
- Химическая Энциклопедия. М.; Сов. энциклопедия. 1988. 1. С. 1164.
- Зельдович Я.Б., Компанеев А.С. Теория детонации. М.: Гос. изд. Техничко-теоретической литературы, 1955. 268 с.
- Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
- Cheng K. Law Combustion Physics. Princeton University, 2006. 712 p.
- Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. // Теория горения и взрыва. М.: Изд-во Юрайт, 2012. 435 с.
- Сабденов К.И. Химическая физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 39.
- Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
- Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
- Азатян В.В., Бакулев В.И., Калканов В.А. и др. Способ питания газового двигателя внутреннего сгорания. Пат. RUS 1835139, 1992.
- Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
- Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
- Гонтковская В.Т., Гордополова И.С., Озерковская Н.И. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 1. С. 53.
- Варнатц Ю., Маас У., Дибба Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003. 351 с.
- Frolov S.M., Shamshin I.V., Dubrovskii F.V., Medvedev S.N. // Transient combustion and detonation. Moscow: TORUS PRESS, 2014. P. 204
- Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
- Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 533.
- Азатян В.В. // Так же. 1977. Т. 18. № 2. С. 282.
- Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л., Карнаух А.А. // Так же. 1997. Т. 38. № 4. С. 485.
- Гершензон Ю.М., Глебова О.Н., Азатян В.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 4. С. 851.
- Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G. et al. // Proc. Comb. Institute. 2007. V. 31. P. 2741.
- Азатян В.В. Цепные реакции горения, взрыва и детонации газов. Химические методы управления. М.: Изд-во РАН, 2020. 360 с.