

УДК 541.124.7+541.126

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ И КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ, ВЗРЫВА И ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

© 2020 г. В. В. Азатын*

Федеральный исследовательский центр химической физики РАН им. Н.Н. Семенова,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

*e-mail: vylenazatyayn@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.12.2019 г.

После доработки 18.12.2019 г.

Принята к публикации 25.12.2019 г.

В обзоре обобщены результаты комплексных исследований, в которых установлено, что, вопреки общепринятым ранее представлениям, газофазные процессы горения, взрыва и детонации газов в области атмосферного и повышенных давлений протекают по цепным механизмам и по законам неизотермических цепных реакций. Благодаря выявлению цепной природы указанных процессов, получено объяснение их основных закономерностей, не находивших объяснения ранее. Выявлен закон температурной зависимости скорости реакций цепного горения, определяющий особенности кинетики и макрокинетики этих процессов, в том числе цепно-тепловой взрыв — необходимая стадия перехода горения в детонацию. Разработаны научные основы и химические методы управления различными режимами горения. Описаны примеры использования этих методов для предотвращения взрывов в шахтах и подавления перехода горения в детонацию в силовых установках.

Ключевые слова: цепная реакция, взрыв, детонация, энергия активации, ингибитор, лавина, скорость реакции, саморазогрев, самоускорение, предэкспоненциальный множитель

DOI: 10.31857/S0453881120030041

Процессы газофазного горения, взрыва и детонации составляют обширную область очень быстрых химических реакций с большим разнообразием кинетических, макрокинетических и газодинамических закономерностей. Возрастающий интерес исследователей и технологов к этим стратегически важным процессам определяется не только их чрезвычайной распространенностью и важной ролью в различных областях техники, энергетики и в быту, но также специфическими закономерностями, относящимися к актуальным проблемам теории химической кинетики и горения. Несмотря на многолетние интенсивные исследования, приведшие к разработке газодинамической теории взрыва и детонации, фундаментальные проблемы химических и физико-химических аспектов теории горения, взрыва и детонации начали получать свое решение лишь в последние два-три десятилетия. В настоящем обзоре кинетические закономерности горения, взрыва и детонации газов рассматриваются с по-

зиций разработанной автором данной статьи теории неизотермических цепных процессов, учитывающей определяющую роль цепной лавины во всех этих процессах в условиях саморазогрева.

Горением называется кинетический режим химического процесса, развивающегося с прогрессирующим самоускорением и сопровождающегося выделением тепла и света. В газовой фазе протекает горение не только тех соединений, которые газообразны в обычных условиях, но также многих конденсированных веществ, которые перед возгоранием испаряются. Например, в силовых установках, как известно, горючее перед сжиганием специально газифицируют. Воспламенение и горение газов в зависимости от химического механизма и условий протекания могут быть вызваны двумя разными по своей природе факторами: только прогрессивно усиливающимся саморазогревом реакционной смеси и лавинным размножением активных промежуточных продуктов, которое при интенсивном протекании процесса также сопровождается саморазогревом.

Обозначения: НЦ — носители цепей, УВ — ударная волна, КВД — камера высокого давления, КНД — камеры низкого давления, АОС — аэрозольное огнетушащее средство, ЦТВ — цепно-тепловой взрыв.

1. ТЕПЛОВОЕ ГОРЕНИЕ

Горение, являющееся результатом только положительной обратной связи между скоростью реакции и саморазогревом реакционной смеси, принято называть тепловым. Н.Н. Семеновым [1, 2] было показано, что тепловое воспламенение реализуется, если скорость тепловыделения (q_+) в результате реакции больше, чем скорость теплоотвода (q_-) и если при этом с повышением температуры тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод:

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

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

Знаки равенства относятся к критическому условию теплового воспламенения. Здесь T – температура, q_+ – скорость тепловыделения, равная произведению скорости реакции (W) и ее теплового эффекта (\bar{Q}):

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

Величина q_- представляет собой скорость теплоотвода и равна:

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

где S и V – величины поверхности и объема реакционной камеры, α – коэффициент теплоотдачи, T_0 – температура стенок реактора.

Соотношение (1) относится лишь к саморазогреву. Соотношение же (2) соответствует режиму процесса, в котором при повышении температуры скорость тепловыделения возрастает больше, чем скорость теплоотвода. Одновременное выполнение условий (1) и (2) приводит к прогрессирующему накоплению тепла в системе и к еще более интенсивному ускорению реакции, протекающей в режиме воспламенения. Интенсивный саморазогрев, сопровождающий горение, может привести к переходу в режимы взрыва и детонации. Теорию горения, рассматривающую саморазогрев как единственный фактор самоускорения реакции, принято называть тепловой.

2. ЦЕПНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

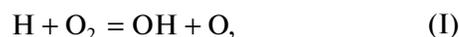
Н.Н. Семеновым и С. Хиншельвудом был открыт класс газофазных реакций, протекающих, несмотря на низкие давления, со значительной скоростью и самоускоряющихся вследствие образования и размножения химически активных промежуточных частиц – свободных атомов и радикалов, в их интенсивных, многократно чередующихся реакциях с исходными реагентами [3–6]. В своих повторяющихся реакциях свободные атомы и радикалы заменяются другим свободным атомом или радикалом, т.е. происходит периодическая их регенерация, сопровождающаяся рас-

ходованием исходных реагентов. Последовательность чередующихся реакций активных частиц образует реакционную цепь. В определенном типе реакций происходит размножение активных частиц и, значит, ускорение реакций исходных реагентов с этими частицами. Это означает ускорение расхождения исходных реагентов, т.е. ускорение цепного процесса. Такого типа процессам соответствует следующая схема:



где x и y – свободные атомы и радикалы, A and B – исходные молекулы, P – конечный продукт.

Например, в модельном разветвленно-цепном процессе окисления водорода атомы и радикалы образуются, регенерируются и размножаются в следующих реакциях:

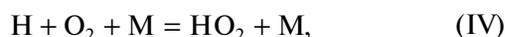


По этой схеме активные частицы зарождаются в реакции (0) и размножаются в стадиях (I) и (III). Свободные валентности размножаются в стадии (I). Поскольку появившиеся в стадиях развития цепи (I)–(III) активные частицы участвуют в развитии реакционных цепей, образуя новые ветви, то цепь разветвляется. Согласно этой схеме, в развивающемся цепном процессе O_2 расходуется в реакциях (0) и (I). Методом частичных квазистационарных концентраций [2] система кинетических уравнений атомов и радикалов приводится к одному уравнению, относящемуся к той частице, реакции которой лимитируют разветвление цепей. Из этой схемы следует, что скорость расхождения O_2 , т.е. скорость цепной реакции, равна

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

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 O_2 .

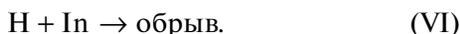
НЦ вступают также в реакции образования малоактивных продуктов, не способных участвовать в цепном процессе. В таких реакциях цепь обрывается. В процессе окисления водорода такими стадиями являются адсорбция НЦ и реакция



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



а также реакция с ингибитором (In)



Поэтому на стадиях процесса, в которых роль реакций промежуточных частиц между собой пока не велика, изменению величины n соответствует следующее уравнение [2, 4]:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + (f - g)n = \omega_0 + \varphi n, \quad (6)$$

где f и g – скорости реакций носителей цепей при их единичных концентрациях, при которых эти частицы размножаются или погибают соответственно. Эти скорости равны:

$$f = 2k_1[B] = 2k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} [B], \quad g = k_{\text{эфф}}, \quad (7)$$

$k_{\text{эфф}}$ – суммарная эффективная константа скорости расходования активных частиц.

Очевидно, что если $g > f$, то устанавливается низкая концентрация активных частиц, определяемая соотношением скоростей их образования и гибели. Если же $f > g$, то размножение НЦ протекает быстрее гибели, происходит их лавинное размножение. Соответственно лавинообразно ускоряется также расходование исходных реагентов, реагирующих с этими активными частицами. Характер этих разных режимов определяется знаком разности величин f и g согласно уравнению (6). Таким образом, условием цепного воспламенения является неравенство

$$\varphi = f - g > 0. \quad (8)$$

Длительное время цепное горение изучали лишь для выяснения химического механизма. Реакции проводили при давлениях во много десятков и в сотни раз ниже атмосферного. В этих условиях горение практически не сопровождается саморазогревом. Поэтому теория цепных процессов рассматривала их изотермические режимы. Однако при давлениях, достигающих уже нескольких сотых долей атмосферного давления, реакции горения становятся несравненно более быстрыми, протекают с резким самоускорением и сопровождаются интенсивным саморазогревом. Сильное повышение температуры, сопровождающее эти процессы, оказалось основной причиной того, что горение газов при давлениях выше сотых долей атмосферного считалось результатом только саморазогрева.

3. ОБЩЕПРИНЯТЫЕ РАНЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РОЛИ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ В ГОРЕНИИ ГАЗОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

До последнего времени в теории горения, взрыва и детонации газов, а также в работах, использующих основные положения этой теории, в том

числе в фундаментальных монографиях и в энциклопедиях, роль реакционных цепей в горении при атмосферном давлении не учитывалась, а в ряде случаев даже отрицалась [7–15]. Например, в пользующейся заслуженной популярностью монографии [7, стр. 182] утверждается следующее. “Разветвленные цепные реакции не так уж часто встречаются; к тому же при температурах горения выше 1000°С, которые существуют даже в пламенах разбавленных водород-кислородных смесей, тепловое самоускорение реакции значительно превышает ускорение, связанное с развитием разветвленных цепей. В так называемых горячих пламенах, с которыми обычно приходится иметь дело на практике, самоускорение происходит тепловым, а не цепным путем”. Аналогично сказано в последнем издании этой монографии [15] и в других монографиях (например, [2, 14]). В монографии [9] горение газов рассматривается на основе модели одностадийной реакции. Цепному горению посвящен параграф 5.3, где механизм представлен лишь двумя стадиями: линейным разветвлением и квадратичным обрывом цепей. Между тем, механизм, не учитывающий линейный обрыв, не способен объяснить даже пределы воспламенения [16]. В монографии [9] авторы сами признают предложенную ими схему не очевидной.

В формировании представлений о нецепном характере горения в области атмосферного давления важную роль сыграла интерпретация третьего критического давления (третьего предела) самовоспламенения водорода с кислородом, область которого охватывает атмосферное и более высокие давления. Это воспламенение считали тепловым. В качестве довода утверждалось, что рассчитанные в работе [17] температуры третьего предела по формуле теплового взрыва находятся в согласии с температурами, измеренными в работе [18]. Например, в монографии [19] со ссылкой на расчеты [17] утверждается, что “согласие между расчетом и опытом не оставляет сомнения в том, что третий предел смесей водорода с кислородом имеет тепловую природу”. Н.Н. Семенов в своих последующих работах [19–21] также считал цепными только два нижних предела воспламенения, которые в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления. Предложенная им теория воспламенения газов при атмосферном и повышенных давлениях [1, 19] основана на допущении о протекании горения как нецепного одностадийного процесса. Третий предел считали тепловым и другие исследователи (например, [9, 10, 22]).

Публикации, игнорирующие цепной характер горения при саморазогреве, встречаются и в настоящее время [23–30]. Температурной зависимости скорости реакции приписывают закон Аррениуса, несмотря на то что этот закон относится только к константе скорости. Делаются попытки объяснить концентрационные пределы только кон-

курением тепловыделения и теплопотерь, привлекаются известная из [14] концепция об узкой зоне, о δ -функции и разложение экспоненты аррениусовской функции (например, [9, 13, 14, 31]).

При численном моделировании горения в области атмосферного давления с учетом разных реакций атомов и радикалов относительные роли цепной лавины и саморазогрева не исследовались. В тех же случаях, когда этот вопрос ставился, воспламенение даже водорода считалось результатом не цепной, а тепловой лавины [32, 33]. Сведения о механизмах реакций горения углеводородов и величинах констант скорости весьма ограниченные. Используемые реакционные схемы даже окисления водорода в условиях детонации не содержат реакции обрыва цепей, скорости которых зависят от концентрации НЦ линейно. Между тем, конкуренция этих реакций с разветвлением, скорость которого также линейно зависит от концентраций НЦ, определяет концентрационные пределы и кинетику горения. Такого типа реакцией является, например, не учитываемый до сих пор гетерогенный обрыв цепей. Все это сказывается на результатах моделирования, что, в свою очередь, влияет на их достоверность.

Одностадийная модель используется в инженерных расчетах с применением уравнения гипотетической реакции первого кинетического порядка и параметров, рассчитанных по экспериментальным данным изучения брутто-процесса при том же допущении об одностадийности реакции. Результаты таких расчетов относятся только к рассматриваемым характеристикам в данных конкретных условиях. Без учета цепной природы горения остается нерешенным целый ряд фундаментальных проблем, относящихся к существу явления горения и к основным его закономерностям. Некоторые примеры приведены ниже.

4. НЕВОЗМОЖНОСТЬ ОБЪЯСНЕНИЯ ЯВЛЕНИЙ ГОРЕНИЯ, ВЗРЫВА И ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ БЕЗ УЧЕТА ЦЕПНОЙ ПРИРОДЫ РЕАКЦИИ

1. Теория, не учитывающая цепную природу реакций горения, не способна объяснить даже факт протекания этих процессов. Действительно, в отсутствие цепной лавины единственным фактором самоускорения мог бы быть саморазогрев, который, однако, не возможен, поскольку межмолекулярные реакции крайне медленны и не способны обеспечить необходимое повышение температуры. Например, энергии активации реакций H_2 и CH_4 непосредственно с O_2 более 225 кДж/моль [34, 35]. Предэкспоненциальные же множители констант скорости, естественно, не превышают частоту двойных столкновений. Поэтому характеристические времена таких ре-

акций при температурах горения и давлениях до десятков атмосфер намного больше характеристического времени теплоотвода. Такие реакции практически даже не сопровождаются саморазогревом, как это показывают эксперимент (см. раздел 5) и следующий простой расчет. Как известно, реакция второго кинетического порядка, какими являются межмолекулярные реакции H_2 с O_2 и CH_4 с O_2 , в стехиометрической смеси описывается уравнением:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt, \quad (9)$$

где C_0 и C – начальная и текущая концентрации реагента соответственно, k – константа скорости, t – время. Учитывая, что указанной выше энергии активации (например, при 900 К) соответствует константа скорости, не превышающая $1.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, убеждаемся, что для расхода даже лишь 2% смеси с 30% водорода в воздухе (стехиометрический состав по O_2) при 100 кПа потребуется около 1 ч. Полученное по формуле (9) время межмолекулярной реакции в тысячи раз больше характеристического времени теплоотвода (t_T) из реакторов обычных размеров. Действительно, время теплоотвода, рассчитанное по известной формуле Эйнштейна–Смолуховского [36]

$$t_T = \frac{x^2}{2\chi}, \quad (10)$$

равно лишь 1.2 с. В формуле (10) x – диаметр цилиндрического реактора, обычно равный 5 см, χ – коэффициент температуропроводности газовой смеси, близкий к $10 \text{ см}^2/\text{с}$ в этих условиях. Такое соотношение характеристических времен межмолекулярной реакции и теплоотвода означает, что тепло реакции полностью отводится из зоны реакции и тепловое самоускорение межмолекулярных реакций исключено. В эксперименте же в указанных выше условиях стехиометрическая смесь водорода, как и метана, с воздухом воспламеняется и выгорает за десятитысячные доли секунды, тем самым показывая, что реальная реакция протекает не по межмолекулярному пути.

При больших энергиях активации, присущих межмолекулярным реакциям, крайне малы не только константы скорости, но также абсолютные величины их роста при повышении температуры (см. раздел 7 и [16, 37]). Соответственно в таких реакциях не могут осуществиться распространение пламени и детонация.

2. При учете реакций только валентно-насыщенных соединений невозможно объяснить важное для практики очень сильное влияние малых примесей на горение и взрыв газов.

3. Теория, учитывающая реакции только валентно-насыщенных соединений, не способна

объяснить также наблюдаемое сильное ускорение реакции при повышении температуры. Например, при нагревании стехиометрической смеси H_2 с O_2 при 1 атм с 823 до 853 К константа скорости межмолекулярной реакции, характеризующейся энергией активации 225 кДж/моль, увеличится лишь на ~5%. На такую же малую величину возрастет скорость межмолекулярной реакции и станет равной 6.7×10^{-12} моль см^{-3} с^{-1} . Рост скорости расходования O_2 составит лишь 0.5%. Между тем, эксперимент показывает, что при таком нагреве смесь воспламеняется и выгорает за доли миллисекунды, т.е. скорость от температуры зависит несравненно сильнее, чем экспоненциальная функция [16, 37].

Анализ этих и других принципиальных противоречий традиционных представлений о горении реальным закономерностям привел нас к постановке кардинального вопроса: каковы причины, особенности физико-химического механизма протекания столь быстрых процессов горения газов, их специфики, в том числе в режимах взрыва и детонации?

Рассмотрение кинетических закономерности горения, взрыва и детонации газов привело нас к выводу, что в области атмосферного и повышенных давлений эти процессы, вопреки общепринятым представлениям, протекают при решающем участии высокоактивных промежуточных продуктов — свободных атомов и радикалов. Быстрые реакции таких частиц сопровождаются саморазогревом и представляют собой неизотермические цепные реакции, протекающие по законам, принципиально отличным от законов изотермических цепных реакций, как и от законов неизотермических, неценных процессов.

5. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ЦЕПНОЙ ПРИРОДЫ ГОРЕНИЯ ГАЗОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Спектроскопические данные о наличии атомов и радикалов в пламени сами по себе не являются доказательством вывода о необходимости цепного механизма для горения при саморазогреве и не позволяют выяснить роль цепной лавины и отдельно роль саморазогрева. Необходимость цепного механизма в горении может быть доказана только на базе экспериментальных данных, показывающих предотвращение воспламенения и взрыва в горючей смеси в результате исключения цепной лавины при неизменности всех остальных характеристик реакционной системы. Такое доказательство было получено в серии работ [38–46], в которых использовали специальные малые присадки — ингибиторы, интенсивно перехватывающие атомы и радикалы и этим обрывающие реакционные цепи.

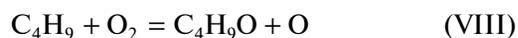
Влияние присадок на воспламенение было известно задолго до открытия цепных реакций [47]. Их воздействие считали результатом большой теплоемкости добавки, взятой в больших количествах. Но и позже, при отрицании и игнорировании роли цепей в горении влияние примесей не принимали во внимание даже те авторы, которые наблюдали его ранее.

Влияние ингибиторов на воспламенение, распространение пламени и взрыв при атмосферном давлении исследовали в стальных реакторах разных размеров и формы [38–46]. Горение заранее составленной смеси инициировали искрой, взрывом раскаленной проволоки или падающей ударной волной. Сигналы датчиков хемилюминесценции и давления поступали в многоканальный осциллограф, связанный с компьютером. Воспламенение регистрировали по появлению пиков на осциллограммах хемилюминесценции и давления, а также по падению давления смеси после завершения горения вследствие уменьшения числа молей веществ. На рис. 1 видно, что 1.5% изобутена (кривая 1) предотвращают воспламенение всех смесей, содержащих более 35% H_2 . Проявляется это в том, что после запуска искры скачки давления и хемилюминесценция, присущие воспламенению, не регистрируются. Хроматографический анализ показывает, что после опытов с ингибитором изобутином концентрация O_2 в смеси остается неизменной с точностью 0.03%. Отсутствие хемилюминесценции и скачка давления, а также неизменность изменения концентраций исходных реагентов после инициирующей искры однозначно показывают, что присадкой изобутена воспламенение предотвращено. Неизменность концентрации O_2 показывает также, что в смеси с ингибитором искра не способна вызвать реакцию непосредственно между H_2 и O_2 . Аналогичное влияние оказывают малые присадки пропилена и гексена-2 (кривые 2). На рис. 1 видно, что в отличие от ингибиторов при таких же добавках N_2 и CO_2 водород с воздухом воспламеняется и горит также, как и в отсутствие присадок. Для предотвращения горения этими инертными газами требуются их количества, превышающие, соответственно, 60 и 50%, т.е. в отличие от ингибирования требуется сильное разбавление горючей смеси.

Предотвращение воспламенения водородо-воздушных смесей изобутином происходит в результате известной быстрой реакции захвата атомарного водорода:



Образующийся радикал $i\text{-C}_4\text{H}_9$ не участвует в процессе горения водорода, поскольку энергия активации реакции алкильных радикалов с O_2



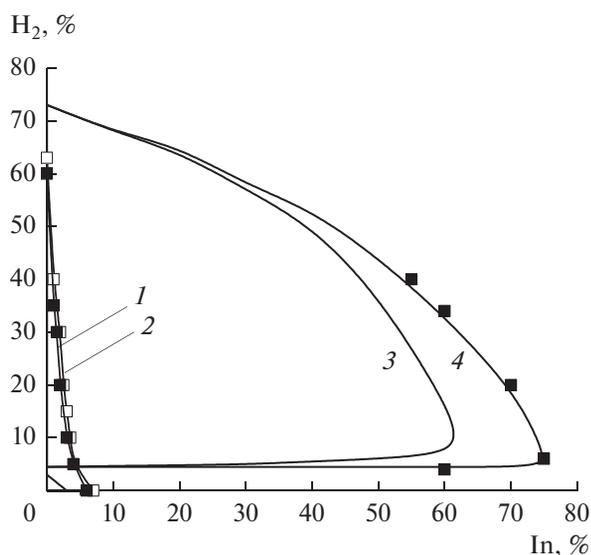


Рис. 1. Влияние ингибиторов изобутена (1), пропилена и гексена-2 (2), CO_2 (3) и азота (4) на концентрационные пределы водородо-воздушных смесей.

намного больше энергии активации даже самой медленной стадии горения водорода — реакции (I), равной 70 кДж/моль. Таким образом, реакция (VII) является обрывом цепей. Эффективность ингибирования обеспечивается очень большой константой скорости реакций типа (VII), энергии активации которых менее 9 кДж/моль [34]. Поэтому при наличии даже малых количеств ингибитора обрыв цепей преобладает над разветвлением, и смесь оказывается вне области воспламенения, а концентрации НЦ становятся незначительными. Соответственно такими же малыми становятся скорости реакций исходных реагентов с этими частицами. Между собой же исходные реагенты практически не реагируют в силу больших энергий активации, как было показано выше. Поэтому в присутствии ингибитора инициирование не воспламеняет газ. Аналогичным способом показано предотвращение горения метана, пропана, синтез-газа и паров керосина [16]. Блокирование воспламенения путем ингибирования и неизменность концентраций исходных реагентов показывают, что воспламенение происходит только по цепному механизму и при этом исходные реагенты между собой практически не реагируют, что находится в хорошем согласии с нашим выводом.

Уже из этих данных очевидно, что поскольку распространение пламени — это послышное воспламенение, то реакции являются цепными также и в этом режиме горения.

6. ЦЕПНАЯ ПРИРОДА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И РАЗВИВШЕГОСЯ ГОРЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Предотвращение воспламенения ингибиторами в описанных выше экспериментах является доказательством цепной природы воспламенения таких смесей, которые находятся при комнатной начальной температуре. При этих невысоких температурах конкурирующая способность ингибиторов особенно велика. Необходимые доказательства цепной природы воспламенения при высоких начальных температурах, присущих горению, были получены в работах [39–46]. При этом использовались разработанные нами методы [40, 42], позволяющие повысить температуру газа за доли микросекунды на тысячи градусов, инициировать горение и следить за влиянием ингибиторов на возникновение и развитие горения при заданных высоких начальных температурах, однородных по объему реактора.

На рис. 2 приведена схема стенда, использованного в одном из этих методов. Установка с ударной трубой снабжена аппаратурой для измерения скорости ударной волны (УВ), регистрации давления, а также методиками эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. Ударная труба состояла из камеры высокого давления (КВД) и камеры низкого давления (КНД), разделенных диафрагмой. КНД служила реактором. КВД заполняли толкающим газом — водородом (30–55 атм). Разогрев смеси до заданной температуры за малые доли микросекунды создавался падающей УВ, возникающей при разрыве диафрагмы. Методика позволяла следить за возникновением горения в КНД нагретой таким образом смеси, регистрировать переход распространения пламени в детонацию, а также изучать влияние присадок. Заданные высокие начальные температуры и давления устанавливали путем контролируемого варьирования скорости инициирующей УВ. Смеси готовили заранее в смесителе по парциальным давлениям компонентов. Скорость инициирующей УВ варьировали в диапазоне 2.3–3.5 км/с. Заданные значения начальных температур и давлений во фронте УВ изменяли в пределах 900–1750 К и 0.6–1.2 атм соответственно. Поскольку УВ разогревает реакционную смесь однородно во всем реакционном объеме, то возгорание является самовоспламенением.

Параметры газа во фронте УВ рассчитывали для каждого эксперимента с использованием программы Gaseg по измеренной скорости УВ и начальным параметрам исследуемой смеси. Программа позволяет рассчитывать также детонацию по модели Чепмена–Жуге. Измерения скорости УВ и давления в ней проводят с помощью пьезокерамических датчиков, установленных в стенке ударной трубы. В сечениях наблюдения расположены

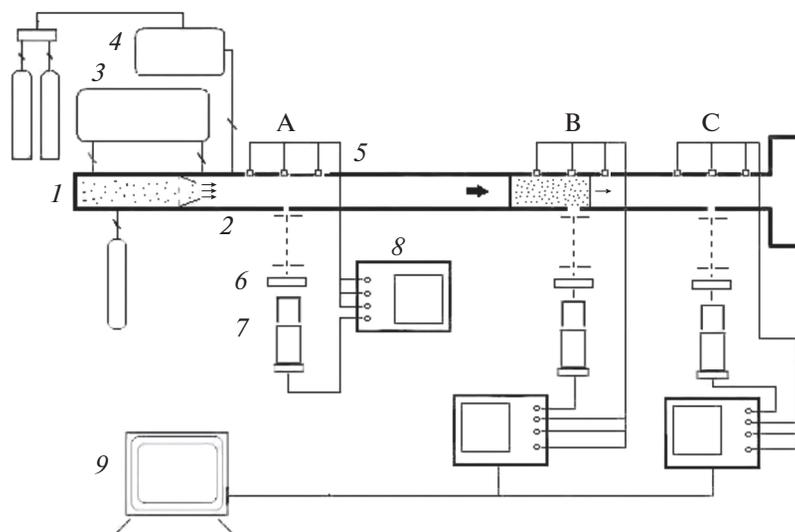


Рис. 2. Стенд изучения горения при высоких начальных температурах: 1, 2 – секции высокого (КВД) и низкого (КНД) давления соответственно, 3 – система откачки, 4 – смеситель, 5 – пьезодатчики, 6 – интерференционный фильтр, 7 – фотоумножитель, 8 – осциллограф, 9 – компьютер. А, В и С – сечения наблюдения на расстоянии 2.4, 4.0 и 4.2 м от диафрагмы соответственно.

кварцевые окна для ввода и вывода излучения и пьезодатчик, регистрирующий изменение давления. Сигналы с пьезодатчиков регистрируются четырехлучевыми цифровыми осциллографами ТЕКТРОНИХ с полосой пропускания 100 МГц, имеющими связь с компьютером. Реакция развивается внутри “пробки” из сжатой и нагретой реакционной смеси, ограниченной толкающим газом и фронтом инициирующей УВ. Излучение за фронтом УВ в сечении наблюдения фокусируется на входную щель дифракционного спектрографа и регистрируется с помощью фотоумножителя, установленного в выходной фокальной плоскости спектрографа.

Хемилюминесценцию регистрировали на длине волны 306.4 нм соответствующей головной части полосы излучения возбужденных радикалов ОН ($A^2\Sigma^+$). Более подробно методика описана в работах [16, 40, 42].

На рис. 3 приведены примеры осциллограмм излучения радикалов ОН и давления в одном и том же сечении при инициировании воспламенения ударной волной. Каждый кадр соответствует одному опыту – “выстрелу” – в ударной трубе. Различные режимы горения (в том числе переход горения в детонацию) осуществляли путем небольшого изменения скорости инициирующей УВ. На осциллограммах резкий скачок давления в начале развертки соответствует приходу инициирующей УВ в сечение наблюдения. Второй подъем давления происходит одновременно с появлением излучения радикалов ОН и соответствует уплотнению в зоне горения, распространяющемуся в сторону фронта инициирующей УВ. Эти

данные также показывают, что горение – результат цепной лавины, усиливаемой саморазогревом. Видно, что по мере приближения к фронту УВ профиль давления становится более резким, показывая повышение интенсивности горения, и при сильном инициировании горение переходит в детонацию.

Эти эксперименты показывают вместе с тем, что даже при высоких начальных температурах, характерных для процессов горения, и даже при очень сильном инициировании в присутствии примесей ингибиторов, обрывающих реакционные цепи, воспламенение и горение водорода с воздухом не происходят. Они происходят только в отсутствие ингибиторов, т.е. только при реализации цепной лавины. Например, на рис. 4 видно, что смесь, воспламеняющаяся в отсутствие ингибиторов при 930 К и 60 кПа, не воспламеняется даже при 1130 К и давлении 84 кПа в результате подавления цепной лавины 0.7%-ным содержанием пропилена, не регистрируются ни свечение, ни кратковременный рост давления, присущий воспламенению. Для воспламенения смеси с таким содержанием пропилена приходится увеличить скорость инициирующей УВ до 2.74 км/с и, тем самым, повысить температуру и давление до 1140 К и 0.85 атм соответственно. При дальнейшем увеличении содержания ингибитора минимальная температура самовоспламенения становится еще выше, как это видно на рис. 4. Повышаются и критические давления воспламенения. Таким образом, даже при указанных высоких температурах молекулярные реагенты непосредственно между собой практически не реагируют и, зна-

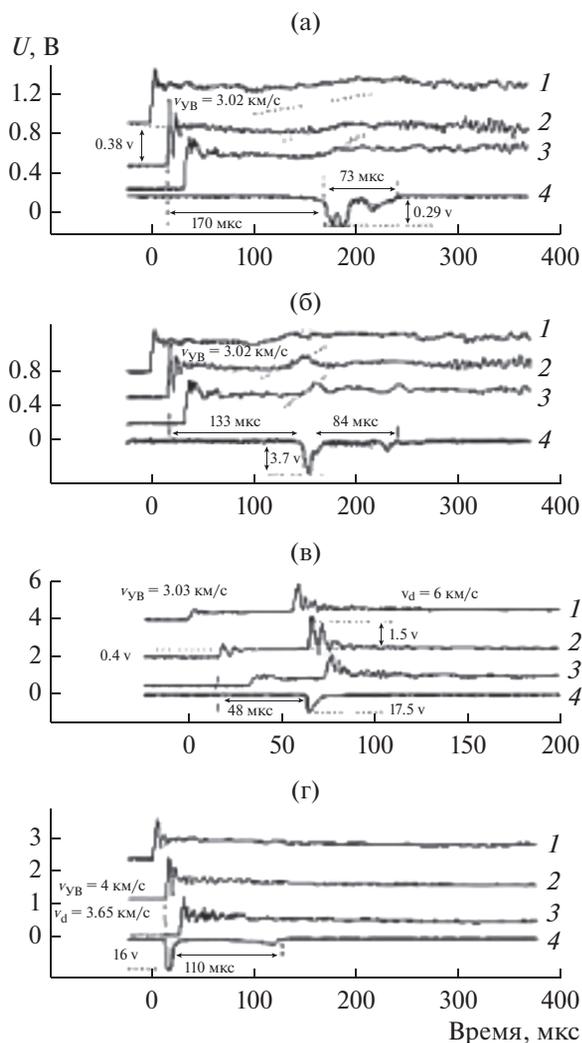


Рис. 3. Осциллограммы самовоспламенения и развития горения в смеси 18% ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 1.9\% \text{C}_3\text{H}_6 + \text{He}$): 1–3 – давление, 4 – излучение при 306.4 нм.

чит, в хорошем согласии с нашим основным выводом высокие температуры в отсутствие цепной лавины условия горения не обеспечивают.

Для получения возможно полной информации о зависимости эффективности ингибирования от способности присадки обрывать реакционные цепи подбирали ингибиторы с близкими характеристиками горючести, но с различной способностью обрывать цепи. Примерами таких ингибиторов являются пропилен и изопропанол. Молекула пропилена благодаря наличию π -связи почти без энергии активации присоединяет к себе атомарный водород (подобно рассмотренной выше реакции изобутена) и тем самым обрывает цепи. Изопропанол же реагирует с атомарным водородом только путем отщепления атома H:

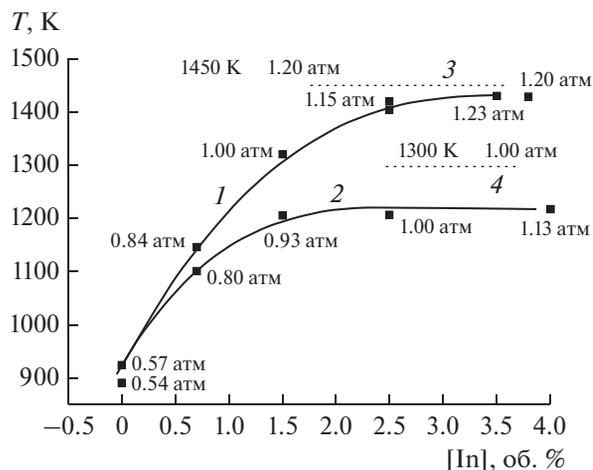
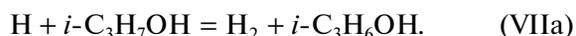


Рис. 4. Влияние пропилена (1) и паров изопропанола (2) на минимальную температуру воспламенения смесей водорода с воздухом. 3, 4 – Температуры воспламенения пропилена и изопропанола в воздухе.

Энергия активации этой реакции значительно больше энергии активации реакции (VII). Этим вызвано наблюдаемое меньшее влияние присадок паров данного спирта на горение. Различие эффективности ингибирования, вызванное различием констант скорости реакций (VII) и (VIIa) даже при этих высоких температурах, иллюстрируют данные на рис. 4 с присадками пропилена и паров изопропанола.

Показателем определяющей роли цепной лавины в развившемся горении является прекращение горения, вызванное образованием ингибитора в пламени [48]. Прекращение развившегося горения путем прерывания цепной лавины ингибитором было осуществлено также на примере гашения пламени керосина в воздухе при атмосферном давлении. Присадкой служил ингибитор специального состава (аэрозольное огнетушащее средство, АОС), образующийся в пламени. На горение паров натрия АОС не влияет, поскольку эта реакция не является цепной [43].

Тормозящее действие ингибиторов на горение невозможно объяснить гипотезой о расходовании O_2 в его реакции с ингибитором. Действительно, как было упомянуто выше, при предотвращении воспламенения путем блокирования цепного пути концентрации исходных реагентов, в том числе O_2 , остаются неизменными с точностью до сотых долей процента. Кроме того, очевидно, что если бы O_2 расходовался в реакции с ингибитором, то ингибитор, наоборот, усилил бы горение.

Математическое моделирование по общепринятому механизму окисления H_2 в соответствии с экспериментом показывает, что при атмосферном давлении и выше 900 К саморазогрев и его влия-

ние становятся заметными лишь в развивающемся цепном горении [49, 50].

Таким образом, на основе комплексных исследований установлено, что, вопреки общепринятым до недавнего времени представлениям, реакции, лежащие в основе процессов горения и взрыва газов в области атмосферного и повышенных давлений, целиком являются цепными. Соответственно, закономерности этих процессов, законы, управляющие их кинетикой и макрокинетикой, принципиально отличаются от законов нецепной реакции, которые гипотетически приписывались горению. Благодаря выявлению цепной природы реакций горения и их кинетических законов, получили объяснение большие скорости реакций горения, обеспечивающие выгорание смеси за доли миллисекунды. Тем самым получен ответ на сформулированный нами фундаментальный вопрос о физико-химическом механизме, обеспечивающем наблюдаемое протекание быстрых реакций воспламенения, горения и взрыва. Реакции являются цепными со всеми присущими этому классу реакций особенностями. Стало возможным эффективно управлять кинетикой, макрокинетикой и горением газов с помощью присадок, влияющих на механизм процесса и на соотношение скоростей конкурирующих между собой реакций размножения и гибели носителей цепей.

7. ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ

Температурная зависимость скорости реакции – важнейшая характеристика обратной связи между интенсивностью горения и температуры. Эта зависимость определяет ускорение процесса под воздействием выделяющегося тепла. Характер этой зависимости определяет мощность силовых установок в различных режимах горения, а также условия перехода горения во взрыв и в детонацию. Как было упомянуто выше, ряд основных положений теории теплового горения и ее методов основаны на представлениях, согласно которым принято считать, что температурная зависимость скорости соответствует закону Аррениуса (например, [2, 9–14]) и что зависимость скорости реакции и ее константы от температуры тем сильнее, чем больше энергия активации (например, [9, 10, 13, 14]).

В работах [16, 37], однако, было показано, что эти представления неправильные и, поэтому противоречат экспериментам. Показано также, что экспоненциальная функция не описывает наблюдаемую сильную зависимость скорости от температуры, присущую горению. Представления о соответствии температурной зависимости скорости реакции функции Аррениуса противоречат, преж-

де всего, фундаментальному закону действующих масс, согласно которому скорость реакции равна произведению константы скорости и концентрации реагентов. Зависимости этих множителей от температуры совершенно разные. Поэтому в ходе горения эти множители изменяются по качественно разным законам. Одинаковая температурная зависимость скорости реакции и константы скорости возможна только при неизменной концентрации реагентов, т.е. только при нулевом кинетическом порядке. Но такие газофазные реакции не возможны. Даже в простейшем случае первого кинетического порядка скорость равна произведению двух разных функций от температуры – константы скорости и концентрации:

$$-\frac{dC}{dt} = W(T, t) = k(T, t)C(T, t). \quad (11)$$

Из этого уравнения следует, что изменение скорости при изменении температуры равно

$$\frac{\partial W}{\partial T} = k(T, t) \frac{\partial C(T, t)}{\partial T} + C(T, t) \frac{\partial k(T, t)}{\partial T}. \quad (12)$$

Встречающееся часто отождествление температурных зависимостей величин $W(T, t)$ и $k(T, t)$ означает неоправданное игнорирование первого слагаемого в уравнении (12). Это одна из основных причин того, что большие скорости реакций горения газов и их сильная температурная зависимость, в том числе в режимах взрыва и детонации, до недавнего времени не находили объяснения.

Роль зависимости концентрации от температуры незначительна только в начальный момент реакции, когда ее изменение еще не началось. В начавшейся же реакции величина $C(T, t)$, которая, несомненно, должна входить в выражения (11) и (12), изменяется в соответствии с кинетическими законами, разными в разных реакциях и разных условиях. Коренное различие температурных зависимостей скорости и константы скорости покажем сначала на примере реакции первого порядка в постоянном объеме, которой соответствует уравнение (11). Интегрирование этого уравнения приводит к следующим выражениям:

$$C(T, t) = C_0 \exp \left[- \int_{t_0}^t k(T, t) dt \right], \quad (13)$$

$$W(T, t) = k(T, t) C_0 \exp \left[- \int_{t_0}^t k(T, t) dt \right], \quad (14)$$

где C_0 – начальная концентрация.

Мы видим, что зависящая от температуры величина $k(T, t)$ входит в выражение (14) не только как множитель перед C_0 , но также и в экспоненту, отражающую температурную зависимость концентрации. Очевидно, что изменяющаяся в ходе горения функция $C(T, t)$ во многом определяет тем-

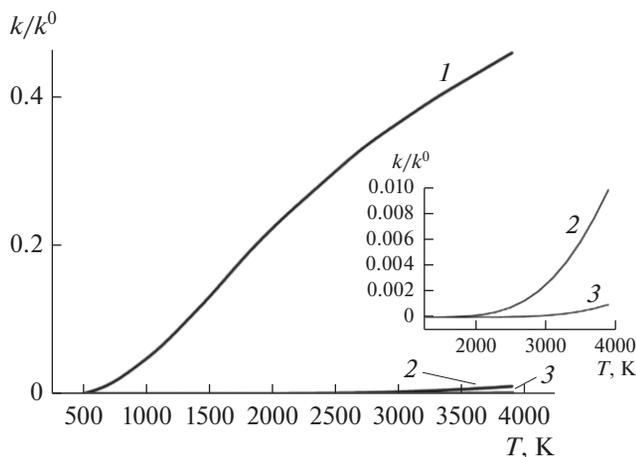


Рис. 5. Графики функции $k/k^0 = e^{-E/RT}$ при различных значениях энергии активации, кДж/моль: 1 – 25, 2 – 150, 3 – 225. На вставке показан участок высоких температур.

пературную зависимость скорости реакций также других кинетических порядков. Для скорости реакции второго порядка в стехиометрической смеси аналогичным способом получается следующее уравнение:

$$W(T, t) = k(T, t) \frac{C_0^2}{\left[1 + C_0 \int_0^t k(T, t) dt\right]^2}. \quad (15)$$

Таким образом, вопреки бытующим представлениям температурная зависимость скорости даже простейших реакций не подчиняется закону Аррениуса и во многом определяется температурной зависимостью изменяющихся в ходе реакции концентраций реагентов. Роль изменения функции $C(T, t)$ особенно велика в цепных реакциях.

Неправильными являются также представления, по которым более сильной температурной зависимости $W(T)$ и $k(T)$ якобы соответствует большая энергия активации [9, 13, 14]. Ошибочность таких представлений видна на рис. 5, где приведены графики функции (16) для трех разных энергий активации, показывающие, что, наоборот, чем больше энергия активации, тем слабее зависит константа скорости от температуры. Эта закономерность объяснена ниже в данном разделе.

Представления о более сильной температурной зависимости скоростей реакций и их констант скорости при больших энергиях активации вызваны тем, что вместо абсолютных величин изменений $W(T)$ и $k(T)$ рассматриваются *относительные* величины, т.е. $\frac{\Delta k}{k}$ и $\frac{\Delta W}{W}$ [9, 13, 14]. Эти величины, однако, не определяют кинетику реак-

ции. Влияние температуры на скорость реакции и скорость тепловыделения определяется не относительными величинами изменений $k(T)$ и $W(T)$, а *абсолютными* величинами изменений Δk и ΔW . Изменение конкуренций реакций с изменением температуры также определяется абсолютными величинами изменений скорости и констант скорости.

Мерой температурной зависимости константы скорости является абсолютная величина ее изменения при единичном изменении температуры [16, 37] – $\beta = \frac{\partial k}{\partial T}$. Этим изменением определяется абсолютная величина изменения скорости реакции, вызванного изменением температуры, при данных концентрациях реагентов. Именно абсолютная величина изменения скорости, вызванного изменением температуры, определяет величину саморазогрева, переход во взрыв и детонацию. Из выражения константы скорости

$$k(T) = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (16)$$

следует, что

$$\beta = \frac{\partial k}{\partial T} = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2} = k \frac{E}{RT^2}. \quad (17)$$

В силу больших энергий активации межмолекулярных реакций (200–225 кДж/моль) множитель $e^{-\frac{E}{RT}}$ крайне мал. Кроме того, поскольку величина предэкспоненциального множителя константы скорости k^0 не может превышать частоту двойных столкновений, то при большой энергии активации величина β очень мала, т.е. зависимость константы скорости от температуры очень слабая. Таким образом, вопреки сложившимся представлениям, температурная зависимость $k(T)$ с большой энергией активации, как и скоростей межмолекулярных реакций, крайне слабая. Более сильную зависимость от температуры при больших энергиях активации следует отнести не к абсолютным величинам изменений $k(T)$ и $W(T)$, а к их *относительным* изменениям, т.е. к величинам $\frac{\Delta k}{k}$ и $\frac{\Delta W}{W}$. Но эти величины не определяют кинетику реакций.

Межмолекулярные реакции не могут обеспечить режим горения, в том числе режимы взрыва и детонации, не только вследствие очень малых величин констант скорости, но также вследствие того, что даже при сильном повышении температуры внешним источником рост абсолютной величины их констант скорости крайне мал. В отличие от межмолекулярных реакций энергии активации реакций атомов и радикалов намного меньше, и, значит, константы скорости намного

больше. Поэтому температурная зависимость скоростей элементарных реакций активных частиц и констант скоростей намного сильнее. Это различие наглядно иллюстрируют графики функции (16) на рис. 5, а также формула (17). Температурная зависимость скоростей цепных процессов намного сильнее (см. раздел 8).

Неправильные представления о сильной температурной зависимости скорости при больших энергиях активации вызваны необоснованным отождествлением сложного химического процесса горения с одностадийной реакцией и приписыванием этой условной одностадийной реакции таких же условных эффективных величин констант скорости ($k_{\text{усл}}$), предэкспоненциального множителя ($k_{\text{усл}}^0$) и энергии активации ($E_{\text{усл}}$). Эти эффективные величины определяют из углового коэффициента и свободного члена зависимости логарифма измеренной скорости ($\ln W$) от обратной величины температуры. Поскольку скорости реакций горения велики и сильно зависят от температуры, то большими оказываются величины $k_{\text{усл}}$, угловые коэффициенты и $k_{\text{усл}}^0$. Из уравнения (17) видно, что при очень большом значении $k_{\text{усл}}^0$ величина $\partial k_{\text{усл}}/\partial T$ тоже большая, т.е. температурная зависимость $k_{\text{усл}}$ сильная, даже если вследствие большой энергии E величина $e^{-E/RT}$ мала. Но все эти условные величины и “сильная” зависимость скорости одностадийной реакции от температуры – следствие необоснованного допущения о протекании реакции горения в одну стадию и приписывании этой реакции нереальной константы скорости.

Нетрудно убедиться также, что величина $\Delta \ln W$ равносильна $\Delta \frac{\Delta W}{W}$ также, как и $\Delta \ln k$, равносильна $\frac{\Delta k}{k}$. Поэтому, вопреки встречающимся утверждениям (например, [9, 13, 14], большим энергиям активации соответствует большая величина не Δk , а большая величина $\frac{\Delta k}{k}$, которая не определяет ни скорость реакции, ни ее температурную зависимость. Сильное влияние температуры на скорость цепного процесса определяется, прежде всего, характером ее влияния на концентрации активных частиц [16, 37, 51].

8. ЗАКОН ЭКСПОНЕНТЫ В ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОНЕНТЕ

При реальных предэкспоненциальных множителях, относящихся к бимолекулярным реакциям, функция $e^{-E/RT}$ не описывает резкий рост

скорости реакции в развивающемся процессе независимо от значения E (раздел 4) и от режима горения. Поэтому наблюдаемое очень сильное изменение скорости с изменением температуры указывает на то, что характер реальной температурной зависимости скорости реакций горения коренным образом отличается от традиционно используемой экспоненциальной функции. Чрезвычайно сильная температурная зависимость скорости определяется следующей особенностью кинетики изменения концентраций НЦ. В каждый момент времени и при каждом данных величинах f и g скорость изменения концентрации НЦ находится в обратной связи с концентрацией (n), как это видно также в уравнении (6). При этом, если $f > g$, то обратная связь положительная, и, значит, величина n возрастает во времени экспоненциально даже при постоянной температуре. В эту экспоненту в качестве множителя времени t входит разность $f - g$. В величину f входит константа скорости разветвления k_1 со своим фактором Больцмана в соответствии с выражением (7). Таким образом, при $f > g$ величины n и W зависят от температуры по закону экспоненты, находящейся в положительном показателе степени. Поскольку функциональная зависимость “экспоненты в положительной экспоненте” осуществляется при каждой данной температуре, то она выполняется в ходе горения.

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 (см. выше и рис. 5). В этих реакциях происходит экспоненциально ускоряющееся размножение активных частиц и, значит, так же сильно ускоряющееся расходование исходных реагентов, т.е. усиливающееся ускорение скорости горения.

При временах $t > t_0 \approx 2.5/\varphi$, когда в уравнениях (5) и (6) уже можно пренебречь величиной ω_0 , интегрирование уравнения (6) с учетом выражения f по формуле (7) и температурной зависимости k_1 приводит к следующей зависимости n от температуры и времени:

$$n = n_0 \exp \int_{t_0}^t \left[f_0 \exp \left(-\frac{E_{\text{разв}}}{RT} \right) - g \right] dt. \quad (18)$$

Здесь $E_{\text{разв}}$ – энергия активации разветвления, n_0 – концентрация НЦ при t_0 , величина f_0 равна $2k_1^0 [B]$, где k_1^0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1 .

При подстановке n из выражения (18) в уравнение скорости (5) получается [16, 50]

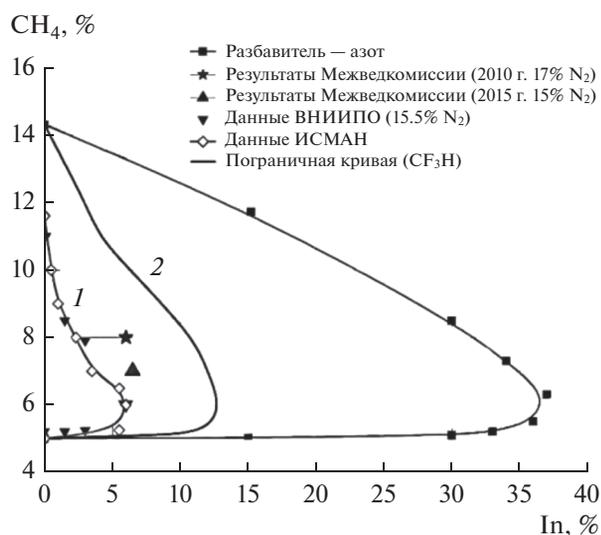


Рис. 6. Сужение концентрационных пределов распространения пламени смесей метана с воздухом присадками CF₃H с использованием (1) и без использования (2) синергизма по данным различных организаций. Символами показано: ■ — влияние азота, ←★ и ←▲ — отсутствие возгорания.

$$\frac{W}{[B]} = k_1 n_0 \exp \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E/RT) - g] dt. \quad (19)$$

Из этого выражения, количественно подтвержденного экспериментом [16, 52], следует, что в режиме развивающегося горения по закону экспоненты в положительной экспоненте возрастает также величина $\frac{\partial W}{\partial T}$, т.е. в ходе развития горения по такому же закону усиливается температурная зависимость скорости. Обратим внимание на то, что, согласно выражению (19), скорость возрастает также вследствие увеличения времени реакции. Именно такая сильная температурная зависимость скорости обуславливает распространение пламени, легкий переход горения во цепно-тепловой взрыв и определяет самоускорение реакции в режимах цепно-теплого взрыва и детонации.

При более строгом рассмотрении температурной зависимости скорости следует учесть, что при больших выгораниях становится заметным влияние уменьшения [B] на величину W и на ее зависимость от температуры.

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

В общем виде выявленная в [51, 52] обратная связь между n_i и $\frac{dn_i}{dt}$ следует также из системы уравнений, учитывающих разного типа реакции активных частиц [53]. В эти уравнения произведения концентраций 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 Φ играет роль величины ϕ в формуле (6) 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 Φ с положительным и с отрицательным знаками соответственно. Входящие в Φ константы скорости и, значит, величина Φ с изменением температуры, конечно, изменяются. Однако экспоненциальный характер зависимости концентраций активных частиц от Φt 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 (19).

Из уравнения (19) следует также, что при разбавлении смеси инертным газом вследствие снижения концентрации окислителя B экспоненциально уменьшаются скорость реакции и, значит, скорость тепловыделения. Таким образом, даже небольшие присадки инертных газов экспоненциально усиливают тормозящее воздействие ингибиторов. Этот эффект (синергизм инертным газом) был использован для усиленного ингибирования возгораний метано-воздушных смесей. На рис. 6 приведены результаты проведенных в различных организациях испытаний предотвращения возгораний и взрывов метано-воздушных смесей с использованием (кривая 1) и без использования явления синергизма (кривая 2) [16]. Критические условия предотвращения возгорания, инициированного локальным источником, не зависят от объема реактора, поскольку ингибитор подавляет возгорание у самого очага инициирования. Этим объясняется количественное согласие результатов всех испытаний, проведенных в

различных испытательных центрах в камерах разной формы и в объемах от 3.2 л до 43 м³.

Таким образом, в теории неизотермических цепных процессов получили объяснение также крайне сильная зависимость скорости реакции от температуры, способствующая переходу горения во взрыв, и чувствительность кинетики горения к малым примесям.

9. ТЕОРИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Выяснение физико-химического механизма самовоспламенения газов при нагревании является важной проблемой не только для теории этого явления. Воспламенение, вызванное повышением температуры, является необходимой стадией распространения пламени и детонации. Актуальность выяснения механизма самовоспламенения газов при разогреве определяется также проблемой взрывобезопасности. Приводимое в теории горения объяснение воспламенения газов при нагревании внешним источником основано на модели одностадийной реакции валентно-насыщенных соединений [1, 2, 8–14]. Между тем, как было показано выше и в работах [16, 41, 54], межмолекулярные газофазные реакции крайне медленны, выделяющееся тепло практически полностью отводится теплопроводностью и саморазогрев фактически отсутствует. Поэтому межмолекулярные реакции не могут протекать и не протекают в режиме горения. Сильное повышение температуры газа в отсутствие реакций свободных атомов и радикалов может быть осуществлено только при наличии внешнего источника тепла (например, ударной волны или прилегающей зоны горения в распространяющемся пламени). Однако, как было показано в [16, 37], вследствие крайне малых скоростей межмолекулярных реакций также малы абсолютные величины *роста* их скорости при нагревании внешним источником даже до 3000–4000 К (см. также рис. 5). Таким образом, теория, учитывающая реакции только валентно-насыщенных соединений, не может объяснить воспламенение, вызванное нагреванием, и, значит, не объясняет также распространение пламени и детонацию газов. В такой теории аналитическое рассмотрение сводится лишь к описанию (но не к объяснению) наблюдаемого брутто-процесса на основании допущения об одностадийности реакции. При этом используются уравнение, относящееся к этой гипотетической одностадийной реакции, и расчетные параметры, определенные из данных по изучению наблюдаемого брутто-процесса при том же допущении об одностадийности. Причины горения, протекающего вопреки очень большим энергиям активации, не рассматривались. Оставались без объяс-

нения также другие закономерности, в том числе перечисленные в разделе 4 настоящей статьи.

Воспламенение, вызванное нагреванием в области атмосферного давления, получило объяснение в работе [54], в которой было установлено, что крайне медленная реакция между Н₂ и О₂, протекающая при таких давлениях в нагретом газе вне области воспламенения, является цепным процессом. На основании экспериментальных данных, приведенных в [15], было показано, что даже непосредственно под третьим пределом (лишь на 0.2% ниже критической температуры) характеристическое время реакции и, значит, тепловыделение, в 700 раз больше времени теплоотвода. Поэтому саморазогрев не регистрируется. Вместе с тем, в этих условиях измеренные скорости расходования О₂ в десятки раз больше, чем скорость реакции (0) непосредственно между молекулами Н₂ и О₂. При повышении начальной температуры скорость этой медленной реакции, оставаясь практически стационарной при каждой данной температуре, прогрессивно возрастает.

Поскольку в этих условиях $g > f$, то скорости реакции соответствует выражение

$$W_{\text{стационар}} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \omega_0 \left\{ 1 + \frac{k_1[\text{O}_2]}{g-f} \left[1 - e^{-(g-f)t} \right] \right\}, \quad (20)$$

формально аналогичное известному из теории цепных реакций [2], однако с другим функциональным характером величины g и с изменяющимися с температурой кинетическими параметрами. Из этой формулы видно, что при временах t , превышающих величину $4/(g-f)$, второй член в квадратной скобке намного меньше единицы, т.е. при каждой данной температуре скорость этой медленной реакции возрастает до соответствующего стационарного значения.

Вне области воспламенения повышение температуры смеси данного состава и при данном давлении возможно только нагреванием внешним источником тепла. Абсолютный рост величины ω_0 , вызванный нагреванием, крайне мал, поскольку мала сама ω_0 . Величины же k_1 и, значит, f благодаря своим большим значениям, возрастают сильно. Поскольку, вместе с тем, скорость обрыва и, значит, g слабо зависят от температуры, то при нагревании внешним источником возрастающая величина f приближается к g , знаменатель дроби уменьшается. Соответственно, величина дроби и стационарная при каждой данной температуре величина $W_{\text{стационар}}$ гиперболически возрастают. При дальнейшем нагревании и приближении величины f к g второй член в квадратной скобке приближается к единице, и выражение в квадратной скобке уменьшается. В итоге, отношение выражения в скобке к знаменателю стремится к величине t согласно правилу Лопиталья.

После того, как f становится больше g , характер зависимостей НЦ и W от времени качественно изменяется: рост n становится прогрессирующим согласно выражению

$$n = n_0 \left[e^{(f-g)(t-t_0)} - 1 \right]. \quad (21)$$

Начинает прогрессивно возрастать также скорость цепного процесса. В этом режиме реакции удобнее заменить знаки числителя и знаменателя в фигурной скобке уравнения (20) на обратные. Тогда это уравнение запишется в виде:

$$W = -\frac{d[O_2]}{dt} = \omega_0 \left\{ 1 + \frac{k_b [O_2]}{f-g} \left[e^{(f-g)t} - 1 \right] \right\}. \quad (22)$$

Непосредственно над критическим условием и в самые начальные времена, когда величина в квадратной скобке пока близка к нулю, скорость цепной реакции лишь очень мало превышает скорость подпределной реакции. Поэтому характеристическое время реакции по-прежнему намного больше времени теплоотвода, и саморазогрева практически нет. В эти начальные времена прогрессирующее самоускорение реакции и воспламенение вызваны только цепной лавиной. Но спустя считанные миллисекунды характеристическое время реакции (и, значит, тепловыделения) становится близким к характеристическому времени теплоотвода, и самоускорение развивается при совместном, прогрессивно усиливающемся влиянии цепной лавины и саморазогрева. На осциллограмме давления появляется подъем, вызванный ростом температуры. Описанное изменение кинетики реакции при переходе через предел подтверждено экспериментом и численным расчетом [16, 55].

Приведенный выше механизм цепного воспламенения, вызванного разогревом за счет тепла внешнего источника, лежит в основе также распространения пламени. Послойному воспламенению способствуют поступающие из зоны горения атомы водорода, вступающие в основном в реакцию



в которой малоактивный радикал HO_2 заменяется на активный радикал OH .

По механизму, описанному в работе [54], происходит также воспламенение в детонационной волне, в которой внешним источником тепла и активных частиц является ударное сжатие. Таким образом, при учете цепной природы процесса получает объяснение явление воспламенения теплом внешнего источника, в том числе при распространении пламени и детонации. Это позволяет управлять скоростью распространения пламени [16] с помощью ингибиторов и промоторов.

10. ЦЕПНО-ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

При сильном развитии цепной лавины реализуется такой режим горения, в котором одновременно осуществляются условия цепной и тепловой лавины, т.е. соотношения (9), (1) и (2). В этом режиме в силу рассмотренного выше закона экспоненты в положительной экспоненте реакция ускоряется настолько резко, что характеристическое время тепловыделения становится короче даже времени выравнивания давления и температуры на расстояниях, заметно превышающих размеры очага реакции. Возникает локальный скачок давления и температуры. Такое протекание процесса соответствует известному определению взрыва, согласно которому произведение характеристического времени тепловыделения (t_p) на скорость звука (v) в реакторе значительно меньше, чем линейный размер (l) очага горения [56]

$$vt_p < l. \quad (23)$$

Границы скачка распространяются со скоростью звука, соответствующей высокой температуре зоны горения и, значит, со сверхзвуковой скоростью в еще не нагретом газе. Образуется ударная волна, сопровождающаяся звуковым эффектом, если начальные давления не очень низкие. При всех давлениях взрыв легко ингибируется, проявляя свою цепную природу. Для правильного отражения природы и свойств этого обнаруженного в работе [57] режима цепного горения он был назван цепно-тепловым взрывом (ЦТВ).

На рис. 7 в качестве примера приведены данные по переходу самовоспламенения в цепно-тепловой взрыв смеси $2H_2$ с O_2 в кварцевом реакторе диаметром 5.5 см [57]. Заранее приготовленную смесь напускали в вакуумированный нагретый реактор и проводили скоростную регистрацию давления и температуры. После каждого опыта реактор вакуумировали и смесь напускали при другом начальном давлении. При этом использовали разработанный нами метод, позволяющий путем ингибирования задержать воспламенение после напуска смеси в реактор до выравнивания давления. Поскольку в реакции число молей реагентов падает, то рост давления вызван только саморазогревом. На вставке рис. 7 приведена зависимость максимального роста давления от его начального значения. На осциллограммах стрелками указаны моменты напуска (а) и начала самовоспламенения (б). Видно, что переход во взрыв очень резкий и происходит при повышении начального давления от 26.7 до 26.8 Торр, т.е. менее чем на 0.4%.

В области атмосферного давления переход горения во взрыв происходит еще быстрее. Определяется это рассмотренной выше специфической зависимостью W от температуры и времени согласно уравнениям типа (19) и (22), а также тем,

что при высоких давлениях концентрации O_2 , и значит, величины φ больше.

Из сказанного выше о крайне малых скоростях реакций молекул непосредственно между собой, о предотвращении самовоспламенения ингибиторами, а также о закономерностях цепно-теплого взрыва однозначно следует, что рассмотренный в работах [17–19] взрыв водорода с воздухом при атмосферном давлении, который в работах [18, 19] считали не цепным, а тепловым, в действительности был цепно-тепловым взрывом.

Взрыв ингибируется не только на стадии возникновения, но также на любой стадии развития. Примером являются эксперименты, проведенные с водородо-воздушной смесью в коническом стальном реакторе объемом 180 л, обтянутом снизу резиновой оболочкой [44]. Датчики давления располагались по образующей конуса. Инициатором служил взрыв 3 г гексогена на кронштейне в нижней части оболочки. Показания датчиков регистрировались на осциллографе, соединенного с ЭВМ.

На рис. 8 представлена зависимость максимального давления при взрыве и времени достижения взрывной волной вершины конуса от начального содержания ингибитора (пропилена). При инициировании взрыва в отсутствие ингибитора давление на вершине конуса достигает 1000 бар. В присутствии же ингибитора и с увеличением его содержания в исходной смеси величина скачка давления падает. В области содержания 0.95–1% ингибитора падение максимального давления резко усиливается, и при наличии более 2% пропилена взрыв газа не регистрируется. На рис. 8 видно, что падение максимального давления взрыва, вызванное ингибированием, сопровождается увеличением времени достижения взрывной волной вершины конуса. Ингибированием предотвращаются также взрыв и детонация водорода в силовых установках [39, 58, 59], а также взрыв метана (например, в испытательном штреке), созданный с использованием гексогена в качестве инициатора взрыва [16].

В хорошем согласии с уравнениями (18) и (19) присадки азота и, особенно, углекислого газа, снижая концентрацию кислорода, экспоненциально уменьшают скорость реакции и подавляют переход горения во взрыв. Сильный цепно-тепловой взрыв является необходимой частью детонации в газах.

При интенсивном разветвлении цепей сильная температурная зависимость скорости реакции горения, обусловленная взаимным усилением цепной лавины и саморазогрева, приводит к взрыву даже при давлениях, близких к 250 Па [16, 38]. В этих экспериментах с разбавленной смесью моносилана с кислородом взрыв регистрировался по скачкообразному росту в десятки раз интенсивности хемилюминесценции и очень резкому

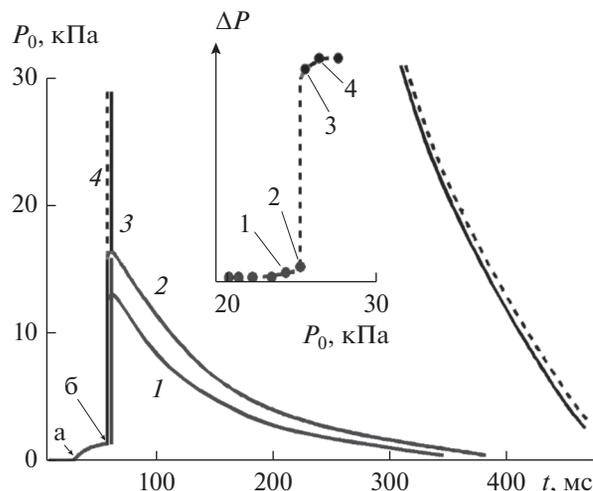


Рис. 7. Переход цепного воспламенения в цепно-тепловой взрыв. Начальная температура 728 К. 1–4 – Осциллограммы давления в ходе цепного самовоспламенения при различных начальных давлениях, Торр: 1 – 26.0, 2 – 26.7, 3 – 26.8, 4 – 27.2. Справа приведены продолжения кривых 3 и 4 после окончания взрыва. Стрелками указаны моменты напуска (а) и начала самовоспламенения (б). На вставке приведена зависимость максимального роста давления от его начального значения [57]. Точки 1–4 соответствуют осциллограммам 1–4.

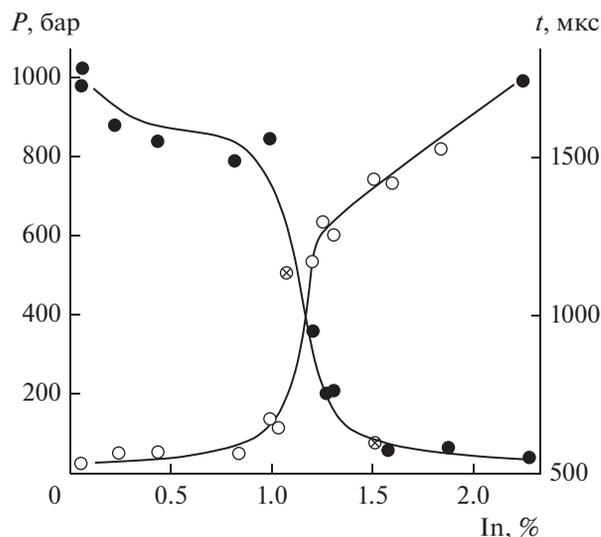


Рис. 8. Подавление инициированного взрыва водородо-воздушной стехиометрической смеси ингибитором.

сокращению ее продолжительности при плавном повышении начального давления вблизи критического значения. Даже при таких низких давлениях разогревающийся от тепловыделения газ практически не успевает расширяться, в результате чего давление и температура возрастают скачкообразно. Граница скачка сдвигается в сторону еще не нагретого газа со сверхзвуковой скоростью.

Режим взрывного горения отличается от обычного воспламенения не только очень большими скоростями процесса, но также очень большими градиентами и другой газодинамикой. Одна из причин того, что при численном моделировании горения газов во многих исследованиях расчетные критические условия взрыва расходятся с экспериментом, заключаются в игнорировании градиентов температуры и концентраций. Рассчитываются лишь усредненные по объему реактора температура и концентрации. Реальный же взрыв возникает в центре реактора, где температура и концентрации НЦ выше усредненных значений. Поэтому численное решение уравнений показывает завышенные усредненные температуры и концентрации перехода во взрыв.

11. ЦЕПНО-ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В НЕРАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНОМ ПРОЦЕССЕ

В определенных условиях неразветвленно-цепные процессы (например, реакция хлора с водородом и распад гидразина) протекают в режиме взрыва. Как было показано выше, рост величин даже большой константы скорости сам по себе не может привести к скоростям реакции, необходимым для взрыва. Аррениусовская функция не описывает скачкообразный рост скорости. В таких реакциях тоже резкий рост скорости достигается в силу ее специфической функциональной зависимости скорости от температуры. Рассмотренный выше закон экспоненты в положительной экспоненте реализуется также в неразветвленно-цепном процессе. Реакции с неразветвляющимися цепями соответствует следующая схема:



где x и y – активные частицы, A и B – исходные молекулярные реагенты, P – конечный продукт, и уравнения, относящиеся к скорости цепной реакции и концентрации y

$$W = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{\omega_0}{2} + k_d [y][B], \quad (24)$$

$$\frac{d[y]}{dt} = \omega_0 + k_r [x][A] - k_d [y][B] - k_{\text{ж}} [y]. \quad (25)$$

В этих уравнениях ω_0 – скорость зарождения цепей, k_i – константы скорости реакций (г)–(ж) в приведенной выше схеме неразветвленной цепной реакции.

В развивающемся процессе концентрации всех НЦ возрастают. В этих условиях можно считать $[x] = b[y]$, где b – величина, отражающая сим-

батность роста концентраций x и y . Подставив $b[y]$, согласно этому равенству, вместо $[x]$ в уравнение (25) и вынеся $[y]$ за скобки, получаем:

$$\frac{d[y]}{dt} = \omega_0 + \{k_r b[A] - k_d [B] - k_{\text{ж}}\} [y] = \Psi [y]. \quad (26)$$

Поскольку в развивающемся процессе левая часть уравнения (26) положительна, то положительно также выражение в фигурной скобке. Поэтому

величина $\frac{d[y]}{dt}$ находится в положительной обратной связи с величиной $[y]$, и, значит, концентрация носителей цепей y зависит от Ψt экспоненциально. Очевидно, что температурная зависимость константы скорости реакции (γ), т.е. k_r реакции (г), входящей в показатель степени Ψt , определяется фактором Больцмана. Таким образом, в ходе саморазогрева концентрация НЦ от температуры зависит по закону экспоненты, содержащей фактор Больцмана в положительной экспоненте. Режим взрыва при неразветвленно-цепном механизме обеспечивается этой температурной зависимостью скорости реакции и также сопровождается прогрессирующим саморазогревом.

12. ЦЕПНАЯ ПРИРОДА РЕАКЦИЙ В ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

Участие реакционных цепей в детонации допускалось в ранних работах [4, 60, 61], авторы которых, однако, позднее отрицали роль цепей в горении в условиях значительного саморазогрева [7, 19, 20] и, значит, в условиях детонации. О наличии активных частиц в детонации сказано авторами [62–64], считавших источником тепловыделения тримолекулярную рекомбинацию. Однако при этом развитие процесса гипотетически представляется моделью одностадийной реакции между валентно-насыщенными соединениями. В аналитических уравнениях детонации учитывали концентрации только исходных молекулярных реагентов (например, [65–68]). Это относится и к более поздним работам (например, [69–71]). Температурную зависимость скорости реакции выражали аррениусовской функцией, которая, как было показано выше, при реальном предэкспоненциальном множителе не отражает наблюдаемое резкое самоускорение реакции горения и, кроме того, относится только к константе скорости. Нетрудно убедиться также, что предложенная в работах [62–64] тримолекулярная рекомбинация НЦ как основная реакция тепловыделения в детонации, однако, крайне медленна и не вносит заметного вклада в скорость выделения тепла. В горении и, особенно, в детонации, большая роль саморазогрева определяется тем, что он происходит именно на быстрых стадиях развития реакционных цепей, благодаря чему реализуется резкое

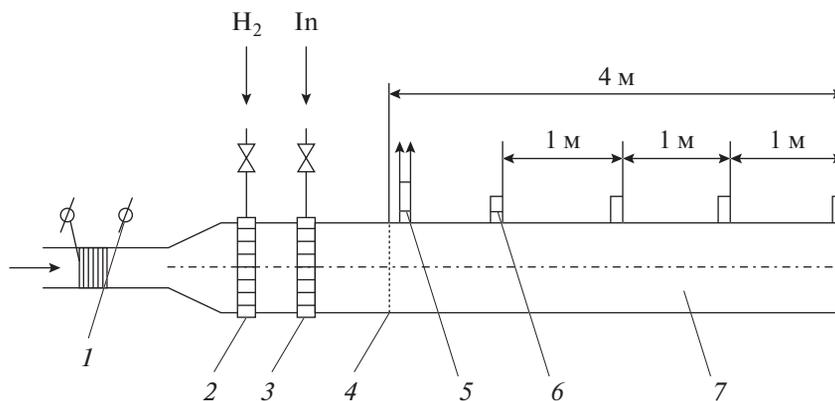


Рис. 9. Схема испытательного стенда прямооточного воздушно-реактивного двигателя: 1 – нагреватель воздуха, 2 – смеситель водорода, 3 – смеситель ингибитора, 4 – стабилизатор, 5 – искра, 6 – датчики давления, 7 – реакционная камера. Размеры указаны в метрах.

самоускорение под совместным действием цепной лавины и роста температуры по закону (19) экспоненты в положительном показателе степени.

До недавнего времени возможность ингибирования детонации отрицалась (например, [65, 66, 70, 71]), что само по себе равнозначно отрицанию ее цепной природы. На нецепной характер реакции в детонации, казалось бы, указывало согласие величин измеренных скоростей детонации водородо-воздушных смесей со значениями, рассчитанными в допущении о протекании реакции в одну стадию, в том числе по известной из теории следующей формуле:

$$V = \sqrt{2(\gamma^2 - 1)Q}, \quad (27)$$

где γ – отношение теплоемкостей смеси при постоянном объеме и постоянном давлении, Q – теплота реакции на единицу массы смеси [65, 69]. Заметим, что в монографии [69], в которой приведено уравнение (27), вместе с тем допускается влияние порошковых составов на горение без рассмотрения химических причин воздействия.

Причины больших скоростей реакций в детонации и их резкого самоускорения, наблюдаемых вопреки принимаемой гипотетически межмолекулярной реакции в качестве модели, ранее не рассматривались. Этот фундаментальный вопрос не ставился также при проведении численного моделирования.

С целью доказательства нашего вывода о невозможности детонации без цепной лавины в газовых смесях, детонирующих в отсутствие ингибиторов, в ряде наших работ (например, [16, 37, 72, 73]) изучалось влияние на детонацию малых присадок низших углеводородов, интенсивно обрывающих реакционные цепи благодаря реакциям, аналогичным приведенным выше (V) и (Va). На рис. 9 показана схема испытательного стенда прямооточного воздушно-реактивного двигателя,

на котором изучалось влияние присадок на переход распространения пламени водородо-воздушной смеси во взрыв и в детонацию [59]. Диаметр реакционной трубы равен 8 см. Турбулизация происходила при прохождении струи через смесители с водородом и с ингибитором. Срезы смесителей показаны на рис. 9. Детонация регистрировалась по резкому звуку и по постоянной скорости взрывной волны вдоль реакционной камеры, регистрируемой датчиками давления. Измеренные скорости и концентрационные пределы детонации в отсутствие ингибитора находятся в согласии с литературными данными [15, 69]. Эти эксперименты показали, что, несмотря на интенсивную турбулизацию, при наличии ингибитора детонация предотвращается. На рис. 10 видно, что по мере увеличения содержания ингибитора концентрационные пределы перехода в детонацию сужаются и при присадках более 2.6 об. % переход предотвращается при любых соотношениях концентраций водорода и воздуха. Обрыв цепей протекает по реакции:



Очевидно, что обнаруженное предотвращение ингибиторами детонации является однозначным доказательством того, что детонация происходит только благодаря цепной природе реакции. При содержаниях ингибитора выше 8.5% подавляется также дефлаграционное горение. Сужение концентрационных пределов детонации и полное ее предотвращение ингибитором доказывают определяющую роль конкуренции разветвления и обрыва цепей в формировании детонации и ее концентрационных пределов. Предотвращение ингибиторами детонации при инициировании ударной волной [40] также, как и искрой [59], подтверждают результаты расчетов [38], показывающих, что в стационарной волне детонации смеси H_2 с воздухом молекулы O_2 с точностью со-

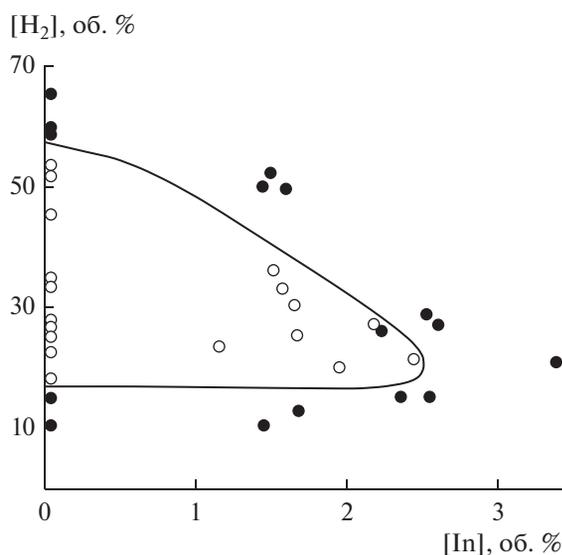


Рис. 10. Зависимость концентрационных пределов перехода горения водородо-воздушной смеси от содержания ингибитора в детонацию рабочей модели прямогочного воздушно-реактивного двигателя: ● — горение без перехода в детонацию, ○ — детонация.

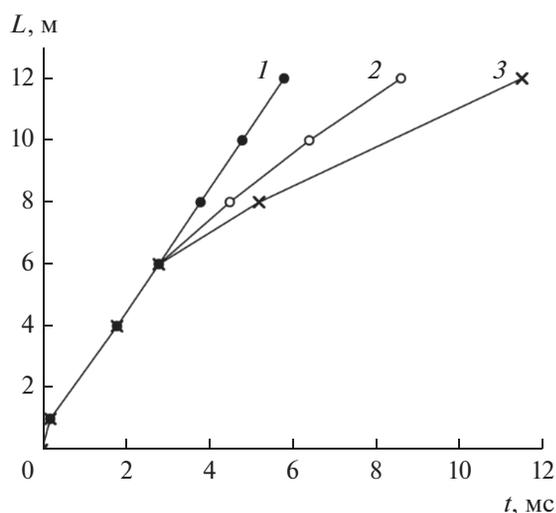


Рис. 11. $L-t$ -диаграммы ударной волны (-○-) и скачка хемилюминесценции (-x-) в смеси 33% H_2 с воздухом без пропилена (1) и в присутствии 3% пропилена (2, 3).

тых долей процента реагирует только с атомарным водородом, т.е. по цепному пути. Ранее предотвращение перехода горения во взрыв и детонацию путем блокирования цепной лавины было осуществлено также в двигателе внутреннего сгорания [39, 58].

Определяющая роль цепной лавины была выявлена также в стационарной детонации на примерах смесей водорода и синтез-газа с воздухом (например, [16, 72, 73]). Реактор — секционная

стальная труба длиной 15 м и диаметром 10.1 см, соединялся с узкой секцией, в которой с помощью искры создавалась инициирующая детонация стехиометрической смеси H_2 с O_2 . Отсюда детонационная волна входила в реактор с исследуемой смесью. Фронт пламени, ударная волна и детонация регистрировались с использованием 8 пьезоэлектрических датчиков вдоль трубы и расположенных напротив них фотодиодов. Система датчиков, соединенных с 5 четырехканальными осциллографами, позволяла регистрировать отдельно детонацию, фронт пламени и ударную волну, скорости которых определяли по осциллограммам. Методика более подробно описана в работах [16, 73].

На рис. 11 видно, что детонационная волна после вхождения в реактор с водородо-воздушной смесью в отсутствие ингибитора и прохождения расстояния 0.9–1.0 м продвигается с постоянной скоростью (прямая 1). Из наложения точек (обозначенных крестиками и кружками) на прямой 1 (рис. 6) видно, что скачкообразный рост сигналов давления и свечения в каждом сечении вдоль всей трубы регистрируется одновременно, что присуще детонации. Скорость волны (1985 ± 5 м/с) находится в хорошем согласии с известными экспериментальными данными и с результатами расчетов [15, 69], в том числе проведенных по уравнению (27). Поскольку расчеты проводились на базе традиционного одностадийного механизма, то указанное согласие, казалось бы, вопреки нашему выводу о цепной природе реакции свидетельствовало о нецепном механизме. Однако эксперименты показали, что при исключении цепной лавины с помощью ингибиторов стационарная волна детонации быстро разрушается. На рис. 11 видно, что в смеси без ингибитора реализуется стационарная волна детонации: фронт горения и ударная волна продвигаются совместно с постоянной скоростью (прямая 1). В присутствии же 3% пропилена волна детонации замедляется, и на расстоянии 6 м фронт горения начинает отставать от ударной волны. Детонация распадается на затухающую волну горения (кривая 2) и все больше отстающую от нее также затухающую ударную волну (кривая 3). Вызванное ингибированием уменьшение интенсивности хемилюминесценции и скачка давления взрыва по мере продвижения волны вдоль реактора показывают также осциллограммы на рис. 12. На них виден также распад детонации на волну горения и ударную волну.

Цепной характер реакций позволяет управлять стационарной скоростью детонационной волны. Как видно, при добавках пропана менее 2.45% скорость волны уменьшается, но при каждой данной концентрации ингибитора остается постоянной, и фронты ударной волны и хемилюминесценции вдоль всей реакционной трубы совпадают.

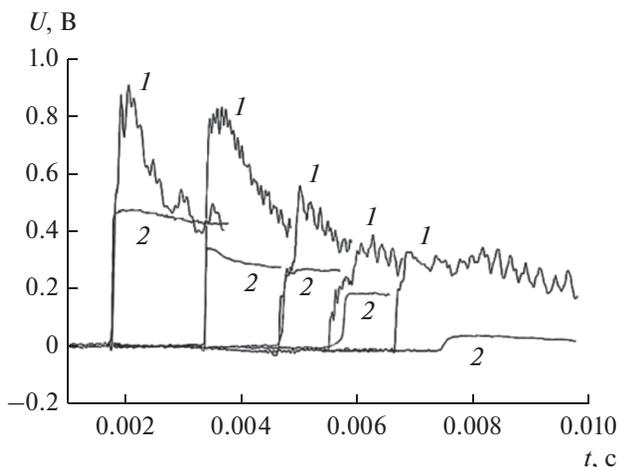


Рис. 12. Осциллограммы давления (1) и хемилюминесценции (2), зарегистрированные при пробеге фронта волны и детонации в водородо-воздушной смеси, содержащей 3% пропана.

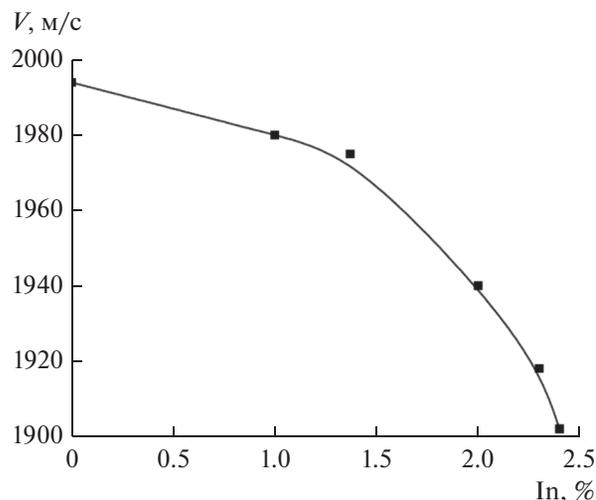


Рис. 13. Зависимость стационарной скорости детонационной волны от содержания пропана.

При увеличении содержания ингибитора замедление стационарной волны усиливается (рис. 13). Выше 2.45% пропана детонация расщепляется на ударную волну и фронт дефлаграции. Разрушение детонационной волны обусловлено тем, что ингибиторы уменьшают разность удельных скоростей разветвления и обрыва цепей и, в соответствии с уравнением (19), экспоненциально уменьшают скорость цепного процесса. При концентрациях ингибитора более 2.45% указанная разность уменьшается настолько, что, оставаясь положительной, все же не обеспечивает скорость реакции, необходимую для поддержания детонации.

Изложенные выше результаты приводят к выводу о следующем механизме воспламенения и перехода горения газов во взрыв и в детонацию. При нагревании горючего газа внешним источником (например, теплом соседнего горящего слоя при распространении пламени или в результате адиабатического сжатия подошедшей ударной волной) в нагреваемом газе стационарная скорость цепной реакции гиперболически возрастает в соответствии с уравнением (20). При достижении температур, при которых выполняется неравенство (8), размножение НЦ приобретает лавинный характер, самоускорение расхода исходных реагентов также становится прогрессирующим, происходит цепное воспламенение в соответствии уравнением (22). В ходе развития воспламенения усиливается саморазогрев, дополнительно ускоряя цепное горение по закону экспоненты в положительном показателе степени (19). При достижении очень больших скоростей реакции горения наряду с условиями (1) и (8) выполняется также условие (2) прогрессивно ускоряющегося накопления тепла. Образуются большие градиенты температуры и концентраций НЦ.

Скорость тепловыделения все больше превышает скорость теплоотвода, зона сильного тепловыделения сужается. При очень быстром тепловыделении газ почти не успевает расширяться. В очаге горения возникает скачок давления и температуры, фронт скачка продвигается по относительно холодному газу со скоростью, заметно превышающей скорость звука в этой среде, происходит переход цепного горения в цепно-тепловой взрыв. При очень сильном взрыве ударная волна инициирует в прилегающем слое свежей смеси сильную взрывную реакцию, которая, в свою очередь, создает ударную волну такой же силы в следующем прилегающем слое свежей смеси. Горение переходит в детонацию.

Таким образом, благодаря выявлению цепной природы процессов горения газов в области атмосферного и повышенных давлений получили адекватное объяснение их основные закономерности, не находившие объяснения в рамках модели нецепной реакции. Это, прежде всего, большие скорости реакций, присущие горению и взрыву, явления возгорания при нагревании, распространение пламени, цепно-тепловой взрыв и переход горения в детонацию. Стало возможным разрабатывать и использовать на практике методы управления разными режимами горения с помощью химически активных присадок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00489), а также Минобрнауки России по государственному контракту № 05.607.21.0304 (идентификатор контракта RFMEFI60719X0304) «Разработка эффективных способов химического ингибирования гомогенных и гетерогенных процессов горе-

ния 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”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. // Успехи физических наук. 1940. Т. 23. № 1. С. 251.
2. Семенов Н.Н. Избранные труды. М.: Наука, 2005. Т. 3. 499 с.
3. Семенов Н.Н. // Z. Phys. 1927. V. 46. P. 109.
4. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
5. Hinshelwood C., Thomson H.W. // Proc. Roy. Soc. 1929. V. 122. P. 610.
6. Hinshelwood C.N., Williamson A.T. The Reaction between Hydrogen and Oxygen. N.Y.: Oxford University Press, 1934. 108 p.
7. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968.
8. Вильямс Ф.А. Теория горения. М.: Наука, 1971. 615 с.
9. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980. 478 с.
10. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
11. Химическая энциклопедия. Горение. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 594.
12. Физическая энциклопедия. Горение. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 515.
13. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка: Изд-во Ин-та структурной макрокинетики РАН, 1992. 160 с.
14. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
15. Lewis B., von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.–L.: Acad. Press, 1987.
16. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2017. 448 с.
17. Франк-Каменецкий Д.А. // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. С. 738.
18. Зискин М.С. // Докл. АН СССР. 1941. Т. 34. № 2. С. 279.
19. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
20. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. 95 с.
21. Большая советская энциклопедия. Цепные реакции. М.: Сов. энциклопедия, 1978. Т. 28 С. 533.
22. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995. 351 с.
23. Лаевский Ю.М., Бабкин В.С. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 5. С. 8.
24. Kim N.J. // Combust. Flame. 2009. V. 156. P. 132.
25. Tang S., Chernovsky M.K., Im H.G., Atreya A. // Combust. Flame. 2010. V. 157. P. 118.
26. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. Теория горения и взрыва. Учеб. пособие. М.: Изд-во Юрайт, 2012. 435 с.
27. Девисилов В.А., Дроздова Т.И., Тимофеева С.С. Теория горения и взрыва. М.: Форум, 2012. 351 с.
28. Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 3.
29. Сабденов К.О. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 39.
30. Бабкин В.С., Сеначин П.К. Процессы горения газов в ограниченных объемах. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2017. 143 с.
31. Rubtsov N.M., Seplyarski B.S. // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. P. 227.
32. Варнац Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003. 351 с.
33. Frassoldati A., Couci A., Faravelli T., Niemann U., Ranzi E., Seirer R., Seshadri K. // Combust. Flame. 2010. V. 157. P. 2.
34. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., Cox R.A., Just T., Kerr J.A., Pilling M.J., Stoker D., Troe J., Tsang W., Walker R.W., Warnatz J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
35. Srinivasan N.K., Michael J.V., Harding L.B., Klippenstein S.J. // Combust. Flame. 2007. V. 149. № 1–2. P. 104.
36. Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М. Курс общей физики. 2014. М.: Наука, 379 с.
37. Азатян В.В. Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 3.
38. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
39. Азатян В.В., Бакулев В.И., Калканов В.А., Романенко Н.Т., Федосов Л.Н., Харламов А.В., Шавард А.А. Способ питания газового двигателя внутреннего сгорания. Пат. RU 1835139, 1992.
40. Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
41. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
42. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н., Карнаух А.А., Павлов В.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1553.
43. Азатян В.В., Болодьян И.А., Шебеко Ю.Н., Навценя В.Ю. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77 № 3. С. 449.
44. Азатян В.В., Набоко И.М., Петухов В.А., Гусев П.А., Мержанов А.Г., Рубцов Н.М., Солнцев О.И., Форттов В.Е., Цветков Г.И. // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 1. С. 61.
45. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1731.

46. *Азатян В.В., Ведешкин Г.К., Филатов Ю.М.* // Вестн. РАН. 2019. Т. 89. № 3. С. 279.
47. *Devу H.* // Phil. Trans. 1817. P. 45.
48. *Азатян В.В., Шавард А.А.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 101.
49. *Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н., Каганова З.И.* Горение и взрыв. Сб. М.: Наука, 1977. С. 526.
50. *Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 358.
51. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 533.
52. *Азатян В.В., Шавард А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. Т. 42. № 11. С. 2460.
53. *Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л., Карнаух А.А.* // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 4. С. 485.
54. *Азатян В.В., Прокопенко В.М.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1925.
55. *Прокопенко В.М., Азатян В.В.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 55.
56. Большая российская энциклопедия. Взрыв. 2006. Т. 5. С. 242.
57. *Азатян В.В., Калканов В.А., Мержанов А.Г., Шавард А.А.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 12. С. 1696.
58. *Азатян В.В., Калканов В.А., Романенко Н.Т., Шавард А.А., Федосов Л.Н.* Пат. РФ № 2028369, 1995.
59. *Azatyаn V.V., Wagner G.G., Vedeshkin G.K.* Gaseous and Heterogeneous Detonations. М.: ENAS Publishers, 1999. P. 331.
60. *Lewis B.* // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. № 8. P. 3120.
61. *Lewis B., Friauf J.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. № 10. P. 3905.
62. *Зельдович Я.Б.* // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 524.
63. *von Neumann J.* Theory of Detonation Waves. Progress Report to the National Defense Research Committee Div. В, OSRD report № 549, 1942. PB 31090.
64. *Doring W.* // Ann. Physik. 1943. P. 421.
65. *Зельдович Я.Б., Компанеец А.С.* Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955. 268 с.
66. *Соколик А.С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 428 с.
67. Progress in Astronautics and Aeronautics. Advances in Combustion Science: in Honour of Ya.B. Zeldovich, 1997. V. 173. P. 95.
68. Deflagrative and Detonative Combustion / Под ред. Фролова С.М. М.: TORUS PRESS, 2010. 468 с.
69. *Нетлетон М.* Детонация в газах. М.: Мир, 1989. 278 с.
70. *Зельдович Я.Б.* Избранные труды. М.: Наука, 1984. Т. 1. 374 с.
71. *Гельфанд Б.Е.* // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
72. *Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г., Лагутов Ю.П., Мержанов А.Г., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Шаров Ю.Л., Шербак Н.Б.* // Докл. РАН. 2001. Т. 376. № 1. С. 55.
73. *Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М., Ратников В.И., Туник Ю.В.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 553.

Features of Physico-chemical Mechanisms and Kinetic Regularities of Combustion, Explosion and Detonation of Gases

V. V. Azatyаn¹, *

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Kosygina str. 4, Moscow, 119334 Russia*

**e-mail: vylenazatyаn@yandex.ru*

The review summarizes the results of comprehensive studies in which it is established that, contrary to generally accepted ideas, gas-phase processes of combustion, explosion, and detonation of gases in the atmospheric and high-pressure range proceed according to chain mechanisms and according to the laws of non-isothermal chain reactions. Due to the identification of the chain nature of these processes, an explanation is obtained of their basic laws that have not been explained previously. The law of the temperature dependence of the rate of chain combustion reactions has been revealed, which determines the features of the kinetics and macrokinetics of these processes, including the chain-thermal explosion – the necessary stage of the transition of combustion to detonation. Scientific foundations and chemical methods for controlling various combustion modes have been developed. Examples of using these methods to prevent explosions in mines and suppress the transition of combustion to detonation in power plants are described.

Keywords: chain reaction, explosion, detonation, activation energy, inhibitor, avalanche, reaction rate, self-heating, self-acceleration, preexponential factor