

УДК 541.124.7+541.126

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ РЕАКЦИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ, ВЗРЫВ И ДЕТОНАЦИЮ ГАЗОВ

© 2023 г. В. В. Азатян*

ФГУ ФИЦ Научно-исследовательский институт системных исследований РАН,
Нахимовский просп., 36, к. 1, Москва, 117218 Россия

*e-mail: vylenazatyan@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.08.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 01.11.2022 г.

Установлено, что вопреки прежним представлениям в распространении пламени, взрыве и детонации газов химические процессы являются цепными реакциями, протекающими по неизвестным ранее законам неизотермических цепных процессов. В дефлаграции и в детонации характеристические времена реакций в зоне горения меньше десятитысячной и миллионной доли секунды соответственно. Выявлены особенности механизмов и законов, определяющих такие большие скорости и ускорения реакций, их чрезвычайно сильную температурную зависимость. С использованием кинетических и спектроскопических методов показана решающая роль атомов и радикалов, образующихся в концентрациях, достигающих десятков процентов от концентраций исходных реагентов. Разработаны эффективные химические методы управления всеми режимами горения.

Ключевые слова: свободные атомы, радикалы, цепные реакции, горение, взрыв, детонация, энергия активации, ингибирование, распространение пламени, цепная лавина

DOI: 10.31857/S0453881123030024, EDN: FXKUUP

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес исследователей и технологов к горению, взрыву и детонации газов определяется чрезвычайной распространенностью этих процессов, их стратегической ролью в технике, энергетике и быту, а также кинетически-

ми закономерностями, относящимися к актуальным проблемам теорий химической кинетики и горения. На основе многолетних исследований разработана теория газодинамики этих процессов. Фундаментальные же проблемы их химических и физико-химических особенностей стали получать свое решение лишь в последние два-три десятилетия. Представленная работа посвящена кардинальной проблеме причин, физико-химических механизмов и кинетических законов, определяющих чрезвычайно быстрые реакции в процессах распространения пламени, взрыва и детонации газов. Рассмотрение проводится с позиций теории неизотермических цепных реакций, разработанной автором настоящей статьи.

Горением является режим химического процесса, развивающегося с прогрессирующим самоускорением и сопровождающегося выделением тепла и света. Причиной горения газов в зависимости от химического механизма и условий считают или только усиливающийся саморазогрев реакционной смеси, или лавинное размножение активных промежуточных продуктов, ко-

Сокращения и обозначения: НЦ – носители цепей; ЦТВ – цепно-тепловой взрыв; УВ – ударные волны; ЭПР – электронный парамагнитный резонанс; М – третья частица, отбирающая энергию рекомбинации у HO_2 ; q_+ – скорость тепловыделения; q_- – скорость теплоотвода; T – температура; W – скорость реакции; Q – тепловой эффект; S – поверхность реакционной камеры; V – объем реакционной камеры, α – коэффициент теплоотдачи, T_0 – температура стенок реактора; $\text{B} - \text{O}_2$; t – время; t_0 – начальный момент времени; t_p – продолжительность реакции; n – концентрация атомов Н (НЦ); n_0 – концентрация НЦ при t_0 ; ω_0 – скорость реакции (0); f и g – скорости реакций (I) и (IV) при единичных концентрациях НЦ; k – константа скорости межмолекулярной реакции; k^0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости k ; k_1 – константа скорости реакции разветвления цепи (лимитирующей стадии); k_1^0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1 ; C_0 и C – начальная и текущая концентрации реагента соответственно; E_R и E_M – энергии активации реакций исходных молекул со свободными атомами и между собой соответственно; E_p – энергия активации разветвления цепи, E – эффективная энергия активации; R – универсальная газовая постоянная.

торое при интенсивном протекании также сопровождается саморазогревом.

При учете только саморазогрева горение называют тепловым. Условие его реализации – превышение скорости тепловыделения (q_+) над скоростью теплоотвода (q_-), при этом при повышении температуры (T) происходит более сильное ускорение тепловыделения по сравнению с теплоотводом [1–3]:

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

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

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

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

Скорость теплоотвода выражают уравнением:

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

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

Соотношение (1) относится к саморазогреву. Соотношение же (2) показывает, что от нагревания тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод. Теорию, считающую саморазогрев единственным фактором воспламенения, называют тепловой теорией горения.

1. ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИКИ ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ

В отличие от модели теплового горения, учитывающей только реакции валентно-насыщенных молекул, цепное горение протекает при определяющем участии активных частиц – свободных атомов и радикалов, которые зарождаются в медленных межмолекулярных реакциях и затем регенерируются в своих быстрых реакциях с исходными молекулами. Многократно чередующиеся такие реакции образуют реакцию цепь. В определенном типе реакций атомов и радикалов – носителей цепей (НЦ) – происходит их размножение и, соответственно, ускорение реакций с исходными реагентами [2, 3]. В силу свободных валентностей у свободных атомов и радикалов энергии активации их реакций с валентно-насыщенными молекулами на десятки ккал/моль меньше, чем энергии активации межмолекулярных реакций. Соответственно, константы скорости реакций НЦ в тысячи раз больше, и цепное горение протекает даже при давлениях в сотни раз ниже атмосферного. Особенности цепного горения ниже рассматриваются на примере модельной реакции горения водорода. Реакционная

цепь состоит из многократно повторяющейся совокупности элементарных реакций (I), (II) и (III) [2–4], образующих звено реакционной цепи:

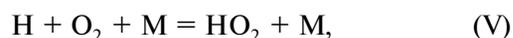
Реакции	ΔH	E	
$H_2 + O_2 = H + HO_2$	238.0	225.0	(0)
$H + O_2 = OH + O$	68.6	70.0	(I)
$OH + H_2 = H_2O + H$	-58.6	21.9	(II)
$O + H_2 = OH + H$	8.4	44.4	(III)
$H + In \rightarrow$ обрыв цепи			(IV)

Справа приведены изменения энтальпии и энергии активации (кДж/моль) [5, 6]. Лимитирующей стадией в звене является реакция (I), без которой периодическая регенерация НЦ невозможна. Эта стадия медленнее остальных стадий звена. В стадии (I) происходит также размножение свободных валентностей, обеспечивающее разветвление цепей. В силу большой величины константы скорости стадии (II) в эту реакцию быстро вступают радикалы OH, образующиеся как в стадии (I), так и в стадии (III). Таким образом, звено цепи завершается регенерацией и размножением атомарного водорода и выделением лишь 46 кДж/моль:



Остальные же 90% энтальпии реакции используется для образования двух молей атомарного водорода из дополнительной одной моли H_2 .

В реакции (IV) атомарный водород захватывается ингибитором, и реакционная цепь обрывается. Атомы H вступают также в реакцию образования малоактивного радикала HO_2 :



который ниже 850 К не участвует в горении в силу значительной энергии активации реакции



равной 107 кДж/моль [5]. При таких температурах цепь обрывается также в реакции (V). M – любая третья частица, отводящая избыток энергии HO_2 .

Для исследования особенностей цепного горения система кинетических уравнений НЦ методом частичных квазистационарных концентраций [3] приводится к одному уравнению, относящемуся к тому НЦ, реакция которого лимитирует процесс. В данном процессе этот НЦ – атом H. При обозначении для общности O_2 через B и концентрации атомов H через n на основании реакций (0)–(IV) изменение концентрации носителей цепей n выражается следующим уравнением [2, 3]:

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

где ω_0 – скорость реакции (0), f и g – скорости реакций (I) и (IV) при единичных концентрациях НЦ, t – время, $\varphi = (f - g)$. Согласно приведенным выше реакциям эти скорости равны:

$$f = 2k_1 [B] = 2k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [B], \quad (6)$$

где k_1 – константа скорости реакции, k_1^0 – предэкспоненциальный множитель, g – эффективная константа скорости обрыва цепи при единичной концентрации НЦ, $[B]$ – концентрация O_2 .

Скорости расходования O_2 , т.е. скорости цепного процесса, соответствует уравнение:

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

k_c – величина фигурной скобки. Роль реакций обрыва цепей с участием активных частиц ОН и О незначительна в силу очень больших величин констант скорости стадий (II) и (III), в которых эти НЦ регенерируются. Из уравнения (5) следует, что в условиях, при которых $f < g$, устанавливается крайне низкая стационарная концентрация активных частиц, определяемая равенством 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 образом, условием цепного воспламенения является неравенство:

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

2. ПРЕЖНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РОЛИ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ В ГОРЕНИИ ГАЗОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Саморазогрев сильно ускоряет реакции горения. Это оказалось основной причиной того, что горение газов при давлениях, превышающих несколько сотых долей атмосферного давления, считали результатом только саморазогрева. До недавнего времени в теориях горения, взрыва и детонации газов, а также в работах, использующих положения этих теорий, в том числе в фундаментальных монографиях и в энциклопедиях, роль реакционных цепей при атмосферном давлении не учитывалась, а в ряде случаев отрицалась [7–21]. Например, в пользующейся заслуженной популярностью монографии [18] говорится: “Разветвленные цепные реакции не так уж часто встречаются; к тому же при температурах

горения выше 1000°C , 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”. Аналогичное сказано в последнем издании этой монографии [4], а также, например, в [2, 3]. В некоторых недавних работах цепные реакции упоминаются. Признается также, что распространение пламени является послойным воспламенением. Однако реакцию горения представляют одностадийной реакцией исходных молекул, в том числе в расширяющемся пламени (например, [7–22]). Традиционно по измеренной скорости процесса с использованием принятого произвольно уравнения реакции первого (реже второго) кинетического порядка определяют “константу скорости”. Таким способом условно описывают лишь отдельные характеристики процесса в узких начальных условиях, относящихся к расчетам. Без учета реакций атомов и радикалов описывают также детонацию. В монографии [7] горение газов рассматривается на основе модели одностадийной реакции. О цепном горении говорится в параграфе, где механизм представлен лишь двумя стадиями: линейным разветвлением и квадратичным обрывом цепей. Авторы [7] тоже признают свою схему не очевидной. В монографии [13] вывод о тепловой природе взрыва водорода в воздухе при атмосферном давлении сделан лишь на основе расчета по эмпирической формуле, полученной при допущении о тепловой же природе горения с использованием расчетных эмпирических параметров при том же допущении.

При численном моделировании горения в области атмосферного давления с учетом реакций атомов и радикалов относительные роли цепной лавины и саморазогрева не исследовались. В тех же случаях, когда этот вопрос ставился, воспламенение считалось результатом не цепной, а тепловой лавины [20]. При этом в реакционных схемах не учитывается, например, гетерогенный обрыв цепей, во многом определяющий скорость пламени. Моделирование нередко проводится с использованием нереальных констант скорости. Например, в работах [16, 19] 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 физического смысла и размерности. Величины приведенных

констант скорости межмолекулярных реакций завышены во много тысяч раз.

Вопреки прежним представлениям, в серии комплексных исследований, в том числе в [23–27], было установлено, что модель одностадийной реакции горения не реальная: такие реакции не протекают и не могут протекать. В силу энергий активации межмолекулярных реакций, превышающих 200 кДж/моль, их скорости крайне малы, и саморазогрев несравненно меньше необходимой величины. Например, энергии активации реакций H_2 и CH_4 непосредственно с O_2 больше 225 кДж/моль [5, 6]. Предэкспоненциальные же множители констант скорости, естественно, не превышают частоту двойных столкновений. Поэтому характеристические времена таких реакций при температурах горения и давлениях до десятков атмосфер на порядки больше характеристического времени теплоотвода. Крайне медленно выделяющееся тепло рассеивается. Практическое отсутствие саморазогрева в таких реакциях показывают эксперименты (раздел 3 и далее) и следующий простой расчет. Как известно, реакции второго кинетического порядка, например, межмолекулярные реакции H_2 с O_2 и CH_4 с O_2 , в стехиометрической смеси описываются уравнением:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + 2kt, \quad (9)$$

где C_0 и C – начальная и текущая концентрации реагента соответственно, k – константа скорости межмолекулярной реакции, t – время. Учитывая, что указанной выше энергии активации соответствует константа скорости, например, при 900 К не превышающая $1.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, убеждаемся, что для расходования лишь 2% смеси с 30% H_2 в воздухе (стехиометрический состав по O_2) при 1 атм потребуется >1 ч. Это в тысячи раз больше характеристического времени теплоотвода из реакторов обычных размеров. Поэтому крайне медленно выделяющееся тепло рассеивается, саморазогрев не регистрируется.

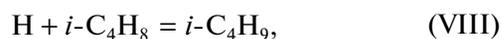
3. ЦЕПНОЙ ХАРАКТЕР РЕАКЦИЙ ВО ВЗРЫВЕ И ДЕТОНАЦИИ

В работах [23–30] вопреки общепринятым представлениям было установлено, что горение газов протекает по цепным механизмам не только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного, но также при любых давлениях и температурных режимах. Реакции горения протекают по выявленным в этих исследованиях законам неизотермических цепных процессов, принципиально отличным от законов тепловой теории. Ниже представлены результаты, показывающие,

что без реакционных цепей горение газов не реализуется. Приводятся также данные по выяснению физико-химических механизмов и законов протекания реакций горения. Иллюстрируется эффективность разработанных химических методов управления горением, взрывом и детонацией.

Доказательство цепного характера реакций горения газов приводится на примере модельной реакции горения водорода. Метод доказательства основан на перехвате атомов и радикалов с помощью специальных малых присадок – ингибиторов. Ингибиторы интенсивно реагируют с атомами радикалами, образуя малоактивные продукты, и этим обрывают реакционные цепи. В результате цепная лавина блокируется, и горение становится невозможным даже при сильным инициировании искрой, раскаленной проволокой или ударной волной (см. ниже).

Воспламенение регистрировалось по появлению пиков на осциллограммах хемилюминесценции и давления, а также визуально и по звуку. Использовались реакторы из различных материалов, разных объемов. Из рис. 1 следует, что, например, 2% ингибиторов предотвращают воспламенение всех водородо-воздушных смесей, содержащих более 20% H_2 . Неизменность состава смеси после запуска искры означает, что исходные реагенты между собой практически не реагируют. Видно также, что, в отличие от ингибиторов, для предотвращения горения требуются N_2 и CO_2 в количестве более 70 и 60% соответственно, т.е. сильное разбавление смеси. Возгорание предотвращается в результате быстрой реакции замены атомов Н на радикал $i\text{-C}_4\text{H}_9$ [26]:



который не способен служить активным носителем цепей горения водорода. Эффективность наших ингибиторов определяется очень большой константой скорости реакций обрыва цепей типа (VIII), энергии активации которых меньше 9 кДж/моль [5, 6]. Аналогичным способом показано предотвращение горения метана, пропана, синтез-газа, паров керосина, силана [27–30]. Таким образом, эксперименты подтверждают вывод о протекании воспламенения только по цепному механизму и показывают, что скорости межмолекулярных реакций в тысячи раз меньше скорости реакций горения.

Цепная природа воспламенения при высоких давлениях, а также взрыва и детонации была доказана с помощью методов, использующих ударные волны (УВ) [24–26, 30] и ингибирование. Методы позволяют разогреть смесь за доли микросекунды до тысячи градусов, инициировать го-

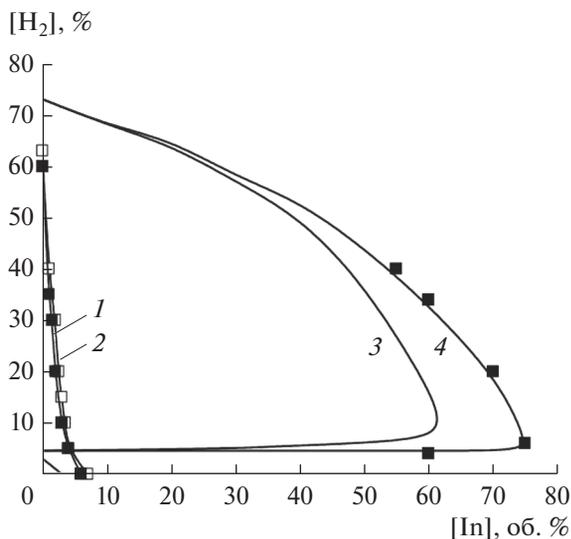


Рис. 1. Влияние изобутена (1), пропилена (2), CO_2 (3) и азота (4) на границы области воспламенения водородо-воздушных смесей.

рение при заданных температурах, однородных по объему реактора, и следить за влиянием ингибиторов на горение. Воспламенение предотвращается даже при очень сильном иницировании. Например смесь, воспламеняющаяся в отсутствие ингибиторов при 930 К и 60 кПа, не удается воспламенить с помощью УВ даже при 1130 К и давлении 84 кПа (0.83 атм) в результате подавления цепной лавины присадкой 0.7% пропилена: не регистрируются ни свечение, ни кратковременный рост давления, присущие воспламенению. Для воспламенения смеси с такой присадкой приходится увеличить скорость иницирующей УВ и, тем самым, повысить температуру и давление до значений 1140 К и 0.85 атм соответственно. При возрастании содержания ингибитора минимальная температура воспламенения и критическое давление становится еще выше. Таким образом, даже при указанных высоких температурах молекулярные реагенты между собой не реагируют в силу очень больших энергий активации.

Поскольку послыжное воспламенение является составной частью распространения пламени и детонации, то реакции в этих режимах горения также цепные, о чем свидетельствует сильное влияние ингибиторов. Цепной характер реакций определяет все особенности горения. Например, лишь доли процента пропилена — горючего вещества, обрывающего реакционные цепи, сильно уменьшают сверхзвуковую скорость пламени водородо-воздушной смеси в преддетонационном режиме (рис. 2).

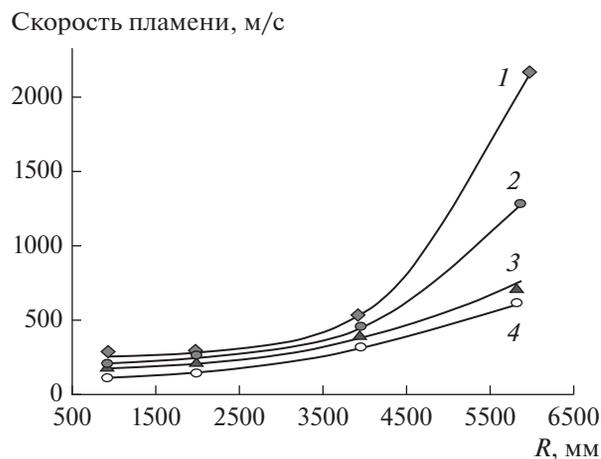


Рис. 2. Скорость пламени стехиометрической водородо-воздушной смеси вдоль трубы при различном содержании пропилена (%): 1 — 0; 2 — 0.382; 3 — 0.764; 4 — 1.15.

Одна из важных особенностей горения, присущая цепному механизму, — чрезвычайно сильная температурная зависимость скорости реакций, определяющая взрыв и детонацию.

4. СЛАБАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ЕЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

До последнего времени в теории горения роль изменяющихся концентраций реагентов в температурной зависимости скорости реакций не учитывалась. Считалось, что зависимость скорости реакции от температуры соответствует закону Аррениуса [7–22, 31] и что зависимость скорости и ее константы от температуры тем сильнее, чем больше энергия активации [7–11, 13, 22]. Однако в работах [30, 32–34] было выяснено, что эти представления неправильные и поэтому противоречат экспериментам. Даже в реакции первого кинетического порядка, служащей моделью в традиционной тепловой теории горения, скорость $W(T, t)$ равна произведению двух разных функций: константы скорости $k(T, t)$ и концентрации $C(T, t)$:

$$-\frac{dC}{dt} = W(T, t) = k(T, t)C(T, t). \quad (9)$$

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

$$\frac{\partial W}{\partial T} = k(T, t) \frac{\partial C(T, t)}{\partial T} + C(T, t) \frac{\partial k(T, t)}{\partial T}. \quad (10)$$

Интегрирование уравнения (9) при начальной концентрации C_0 приводит к выражениям:

$$C(T, t) = C_0 \exp \left[- \int_{t_0}^t k(T, t) dt \right], \quad (11)$$

$$W(T, t) = k(T, t) C_0 \exp \left[- \int_{t_0}^t k(T, t) dt \right], \quad (12)$$

где t_0 – начальный момент времени.

Из выражения (12) видно, что температурная зависимость скорости определяется не только функцией $k(T, t)$, но также изменяющейся с температурой и во времени величиной $C(T, t)$.

Неправильными являются также представления о более сильной температурной зависимости $W(T)$ и $k(T)$ при больших энергиях активации. Действительно, мерой температурной зависимости константы скорости является абсолютная величина ее изменения при единичном изменении

температуры [30, 34]: $\beta = \frac{\partial k}{\partial T}$. Именно абсолютная величина изменения скорости, вызванного изменением температуры, определяет ускорение при саморазогреве, переход во взрыв и в детонацию. Из выражения константы скорости:

$$k(T) = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (13)$$

следует, что ее зависимость от температуры определяется выражением:

$$\beta = \frac{dk}{dT} = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2} = k \frac{E}{RT^2}. \quad (14)$$

В силу больших энергий активации межмолекулярных реакций экспоненциальный множитель в (14) крайне мал. Поскольку, кроме того, величина k^0 не может превышать частоту двойных столкновений, то при большой энергии активации крайне мала также величина β , т.е. зависимость константы скорости от температуры очень слабая. Энергии активации реакций атомов и радикалов на десятки ккал/моль меньше, и значит, константы скорости на порядки больше. Это различие иллюстрируют формула (14) и графики функции (13) на рис. 3. Видно, что даже при 4000 К константа скорости межмолекулярной реакции намного меньше, чем константы скорости реакций радикалов. Незначителен также абсолютный рост величины константы скорости межмолекулярной реакции. Поэтому температурная зависимость скоростей реакций активных частиц намного сильнее.

Слабая зависимость скорости реакции и ее константы от температуры при больших энергиях активации следует также из фундаментального закона распределения частиц по энергиям. На рис. 4 из работы [35] показана роль распределе-

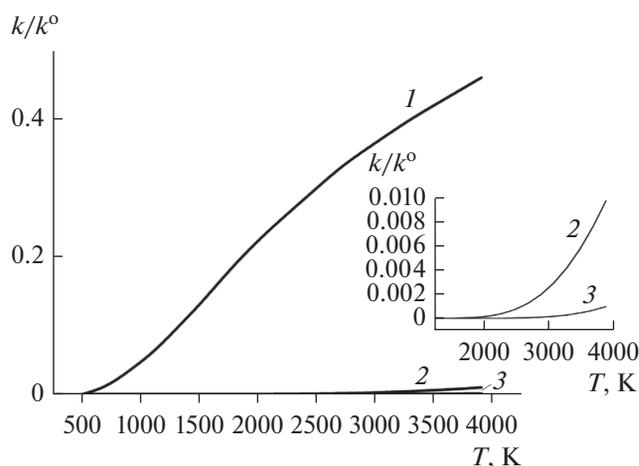


Рис. 3. Графики функции $k/k^0 = \exp(-E/RT)$ при величинах энергии активации, равных (кДж/моль): 1 – 25; 2 – 150; 3 – 225. На вставке показан участок высоких температур.

ния частиц по энергиям в температурной зависимости скорости реакций. На оси абсцисс E_R и E_M – энергии активации реакций исходных молекул со свободным атомом и между собой соответственно. Реальные величины E_M превышают E_R в значительно большей степени, чем показано на рисунке. При температуре T_1 доле молекул, способных реагировать с атомарным реагентом, соответствует часть кривой правее вертикальной прямой E_R . Доле же молекул, реагирующих между собой, соответствует участок кривой правее вертикальной прямой E_M . Видно, что доля молекул, способных реагировать с атомами, несравненно больше. Даже в отсутствие саморазогрева скорость по цепному пути возрастает во времени вследствие разветвления цепей.

Различия скоростей цепного и не цепного процессов усиливаются при повышении температуры. Из рис. 4 видно, что при нагревании до T_2 кривая распределения смещается вправо, и доля молекул, способных реагировать с атомарными реагентами, сильно возрастает. Доля же молекул, которые могут вступить в реакцию между собой, остается фактически неизменной, поскольку кривая распределения правее прерывистой прямой E_M асимптотически примыкает к оси абсцисс. Энергии огромного большинства молекул не хватает на преодоление энергетического барьера E_M также при температуре T_2 . Эта закономерность проявляется, как было рассмотрено выше, в различном росте констант скорости (рис. 3). Таким образом, представления о более сильной температурной зависимости скорости при боль-

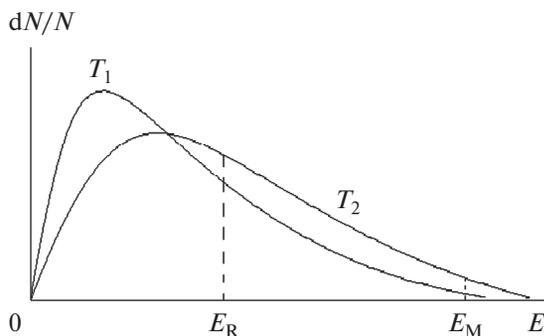


Рис. 4. Скорость пламени стехиометрической водородо-воздушной смеси вдоль трубы при содержаниях пропилена (%): 1 – 0; 2 – 0.382; 3 – 0.764; 4 – 1.15 [35]. N – число частиц, E – эффективная энергия активации.

ших энергиях активации противоречат не только свойствам констант скорости, но также фундаментальному закону распределения частиц по энергиям. Большим энергиям активации соответствует слабая зависимость констант скорости и скоростей реакций от температуры. Очевидно, что необоснованным является также предложенный в работе [13] метод разложения экспоненты аррениусовской функции температурной зависимости скорости.

В режиме горения возрастает не только доля частиц, реагирующих с энергией активации E_R , но резко увеличивается также их число в результате разветвления цепей.

Как показано в [30, 34], утверждения о сильной температурной зависимости при больших энергиях активации являются следствием того, что вместо абсолютных величин изменений $W(T)$ и $k(T)$ рассматривались их **относительные** величины, т.е. $\frac{\Delta k}{k}$ и $\frac{\Delta W}{W}$. Между тем, эти дроби кинетику реакции никак не определяют. Влияние температуры на скорость реакции определяется не относительными изменениями $k(T)$ и $W(T)$, а **абсолютными** величинами изменений.

5. ЗАКОН ЭКСПОНЕНТЫ В ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОНЕНТЕ

Большие скорости и ускорения реакций во взрыве тепловая теория связывает только с повышением температуры при адиабатическом сжатии и использует уравнение Аррениуса, относящееся, однако, только к константе скорости. Приведенные ниже результаты показывают, что такой подход не объясняет ни большие скорости, ни ускорения. Например, не трудно убе-

диться, что при нагревании смеси H_2 с воздухом при 1 атм с 823 до 853 К константа скорости межмолекулярной реакции (0) с энергией активации 225 кДж/моль увеличивается лишь на ~5%. Так же мало возрастет скорость этого акта. Между тем, в эксперименте при таком повышении температуры смесь воспламеняется и выгорает за десятитысячные доли секунды, т.е. реакция ускоряется на несколько порядков больше, чем следовало ожидать из экспоненты в законе Аррениуса.

Наблюдаемая чрезвычайно сильная зависимость определяется следующим законом изменения концентрации НЦ, присущим цепному механизму [30, 32–34]. В каждый момент времени и при каждаых данных величинах f и g скорость $\frac{dn}{dt}$ находится в обратной связи с n (концентрацией атомов Н), как это видно также из уравнения (5). При этом, если $f > g$, то обратная связь положительная, и из (5) следует, что величина n возрастает во времени экспоненциально даже при постоянной температуре:

$$n = \frac{\omega_0}{f - g} e^{(f - g)t}. \quad (15)$$

В величину f входит константа скорости k_1 лимитирующей стадии 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 (6), находящейся в положительном показателе степени согласно (15). Поскольку эта зависимость осуществляется при каждой данной температуре, то она выполняется в ходе горения. Очевидно, что такая зависимость несравненно сильнее, чем экспонента в законе Аррениуса.

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

$$n = n_0 \exp \int_{t_0}^t \left[f_0 \exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right) - g \right] dt. \quad (16)$$

Здесь E_p – энергия активации разветвления, n_0 – концентрация НЦ при t_0 , величина f_0 равна $2k_1^\circ \times [V]$, где k_1° – предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1 .

При подстановке n из выражения (16) в уравнение скорости (5) получается [30, 32, 34]:

$$\frac{W}{[B]} = k_1 n_0 \exp \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E_p/RT) - g] dt. \quad (17)$$

Мы видим, что подобно концентрации НЦ скорость реакции зависит от температуры по закону экспоненты, содержащей в положительном показателе степени фактор Больцмана. Росту скорости способствует также время в показателе степени выражения (17). Именно такая сильная температурная зависимость величин n и W , создающая большие градиенты температуры и концентраций НЦ, определяет чрезвычайные скорости и самоускорения во всех режимах горения, быстрое распространение пламени, легкий переход горения во взрыв (раздел 7) и в детонацию.

Из формулы (17), подтвержденной экспериментом [30, 34], следует, что в развивающемся горении по такому же закону возрастает величина $\frac{\partial W}{\partial T}$, т. е. усиливается температурная зависимость скорости.

Заметим, что авторы [7, 22], не учитывавшие роль цепной лавины в температурной зависимости скорости, сравнивают резкий рост скорости реакции взрыва с известной из квантовой механики δ -функцией. Однако ко взрыву δ -функция не имеет отношения.

6. ПРОВЕРКА ЗАКОНА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Эксперименты по выяснению отдельного вклада изменения температуры и концентраций НЦ в температурную зависимость скорости реакции проводили в области давлений от нескольких Торр до 1 атм. и в интервале температур от 763 до 2500 К. В работах [33, 36] горение стехиометрической смеси H_2 с O_2 осуществляли в термостатированном кварцевом реакторе (рис. 5) при постоянных температурах 773 и 768 К и начальном давлении 2.25 Торр. Микротермопару помещали в кварцевом капилляре, промытом плавиковой кислотой для уменьшения гетерогенной рекомбинации и рекомбинационного разогрева. Из рис. 6 видно, что различие разогревов при заданных температурах не превышает 0.15 К, т. е. меньше 3% от разности начальных температур. Регистрируемый максимальный рост температуры 4 К вызван в основном рекомбинационным разогревом термопары, о чем свидетельствует также то, что максимум разогрева достигается лишь после максимумов интенсивности хемилюминесценции и скорости падения давления, показывая инерционность термопары. Благодаря гетероген-

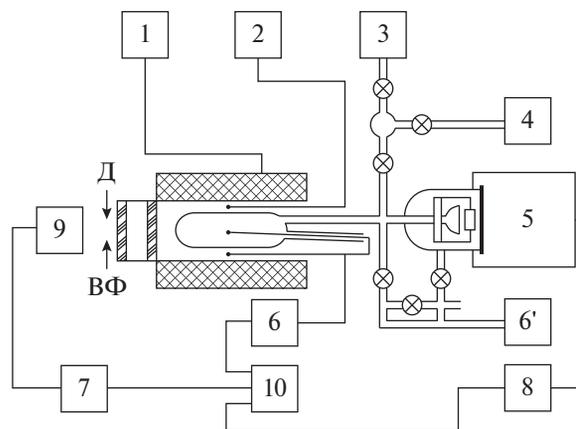


Рис. 5. Блок-схема установки для кинетических исследований при низких давлениях: 1 – терморегулятор термостата, потенциметрический регистратор температуры, 2 – термопара, 3 – вакуумная установка, 4 – мембранный манометр, 5 – преобразователь давления, 6 – вакуумный пост, 6'–8 – усилители постоянного тока, 9 – фотоумножитель, 10 – многоканальный осциллограф, Д – диафрагма, ВФ – водяной фильтр.

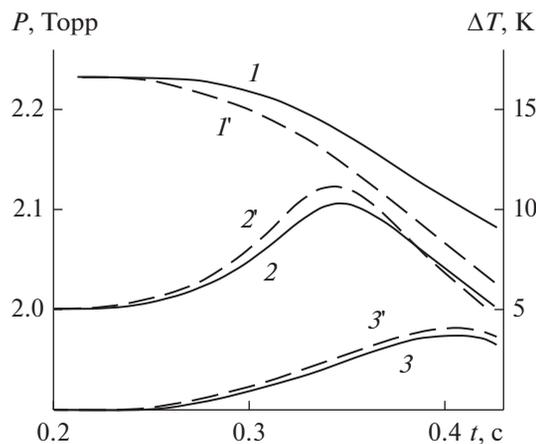


Рис. 6. Осциллограммы давления (1, 1'), хемилюминесценции (2, 2') и температуры (3, 3') при 768 (1–3) и 773 К (1'–3').

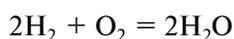
ному обрыву цепей, отводящему энергию рекомбинации, низким давлениям и большой скорости теплоотвода обеспечивалась практическая изотермичность процесса. Время достижения максимальной скорости, отсчитанное даже после периода индукции, равно 0.4 с, что в тысячи раз больше времени теплоотвода. Поскольку саморазогрев незначителен и практически одинаков при обеих заданных температурах, то его вкладом можно пренебречь при рассмотрении отношения скоростей.

Результаты на рис. 6 позволяют сравнивать рост измеренной скорости реакции с ростом константы скорости k_1 лимитирующей стадии, соот-

Таблица 1. Сравнение результатов расчетов по формуле (17) и формуле Аррениуса с результатами измерений

$t - t_0, \text{с}$	Отношение скоростей реакции при температурах 773 и 768 К		
	эксперимент	расчет по формуле (17)	расчет по формуле Аррениуса
0.06	1.60	1.45	1.05
0.08	1.70	1.62	
0.10	1.62	1.75	

ветствующим общепринятому допущению о подчинении температурной зависимости закону Аррениуса. Согласно стехиометрии процесса



уменьшение числа молей смеси равно сокращению числа молей O_2 . Поэтому отношение максимальных величин угловых коэффициентов кинетических кривых I и I' равно отношению максимальных скоростей расходования O_2 при 773 и 768 К. Это отношение составляет 1.29, т.е. при нагревании на 5 К скорость возрастает на 29%. Между тем, увеличение константы скорости лимитирующей стадии (I), равной $1.87 \times 10^{14} \exp(-8350 \text{ K}/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [6, 30], при таком повышении температуры составляет лишь 7%. Таким образом, значительно более сильная температурная зависимость скорости по сравнению с традиционно используемым законом Аррениуса проявляется даже при разности температур лишь 5 К.

Как видно из табл. 1, реальное увеличение скорости при повышении температуры находится в хорошем согласии с рассчитанным по уравнению (17). Небольшой рост расчетного отношения скоростей во времени (второй столбец) обусловлен тем, что расходование O_2 в расчетах не учитывалось, и, соответственно, расчетная скорость во времени несколько возрастала. Различие температурных зависимостей скорости реакции и величины k_1 позволяет определить вклад увеличения концентрации НЦ в наблюдаемую “аномальную” зависимость скорости от температуры. Выразим условно температурную зависимость скорости известным уравнением:

$$\ln(W_2/W_1) = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}, \quad (18)$$

где W_2 и W_1 – скорости при T_2 и T_1 , E – эффективная энергия активации, R – газовая постоянная.

Подставив в это выражение отношение тангенсов максимальных наклонов осциллограмм рис. 6, равное 1.29, и значения T_1 и T_2 , получаем

эффективную “энергию активации” процесса, составляющую 60.0 ккал/моль. Между тем, энергия активации в константе скорости k_1 равна лишь 16.7 ккал/моль [6, 30]. Из этих данных и из выражения скорости расходования O_2

$$W = - \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{H}][\text{O}_2] \quad (19)$$

очевидно, что разность полученных выше величин “энергии активации” процесса и энергии активации константы скорости k_1 , равная 43.3 ккал/моль, соответствует температурной зависимости скорости роста концентрации атомов Н. Таким образом, при повышении температуры даже лишь на 5 К вклад роста концентрации НЦ в ускорение цепного процесса оказывается намного больше вклада увеличения константы скорости лимитирующей стадии, определяемого законом Аррениуса.

Результаты позволяют также оценить концентрацию атомов Н, обеспечивающую наблюдаемую скорость реакции и превышение ее роста над увеличением константы скорости k_1 . Разделив максимальное значение W , рассчитанное по осциллограмме давления, на соответствующую ей концентрацию O_2 (рис. 6), получаем концентрацию атомов Н в момент максимальной скорости, равную 1.3×10^{14} атомов/см³. Эта величина вместе с приведенной выше энергией активации 43 ккал/моль находится в хорошем согласии с измеренной методом ЭПР [37] концентрацией атомов Н в пламени такой же смеси при 930 К и 3 Торр, близкой к 3×10^{15} атомов/см³. Действительно, из приведенных величин концентрации атомов Н и энергии активации получается концентрация этих атомов при 930 К, равная 2.3×10^{15} атомов/см³. Таким образом, вывод теории о ведущей роли роста концентрации НЦ в температурной зависимости скорости подтверждается количественно результатами измерений W , ΔT и концентрации атомов Н.

7. ТЕОРИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Воспламенение, вызванное нагреванием, является необходимой стадией распространения пламени и детонации. Как было показано выше, межмолекулярные реакции крайне медленны, и выделяющееся тепло практически полностью отводится теплопроводностью. Поэтому такие реакции не обеспечивают саморазогрев для горения. Сильное повышение температуры возможно при наличии внешнего источника тепла (ударной волны или прилегающей зоны горения в распространяющемся пламени). Однако, как было показано выше и в [23, 30], вследствие крайне малых скоростей межмолекулярных реакций также мала абсолютная величина роста их скорости при нагревании даже до 4000 К (см. также рис. 3). Таким образом, теория, учитывающая реакции только валентно-насыщенных соединений, не способна объяснить воспламенение, вызванное нагреванием, и, значит, не объясняет также распространение пламени и детонацию. В такой теории рассмотрение сводится лишь к описанию (не к объяснению) наблюдаемого брутто-процесса на основании допущения об одностадийности реакции. Причины горения не обсуждаются.

Воспламенение, вызванное нагреванием, в том числе при распространении пламени, получило объяснение в работах [30, 38]. Было установлено, что крайне медленная реакция H_2 с O_2 при атмосферном давлении в нагретом газе вне области воспламенения является цепным процессом. С использованием экспериментальных данных из монографии [4] было показано, что даже непосредственно под третьим пределом, лишь на 0.2% ниже критической температуры, характеристическое время реакции и, значит, тепловыделения, в 700 раз больше времени теплоотвода. Поэтому саморазогрев не регистрируется. Вместе с тем, измеренные скорости расходования O_2 в десятки раз выше, чем скорость межмолекулярной реакции (0) H_2 с O_2 , и значит, O_2 расходуется по цепному пути. Об этом свидетельствует также зависимость скорости от свойств поверхности. Скорость, практически стационарная при каждой данной температуре, при нагревании прогрессивно возрастает. Поскольку в этих условиях $g > f$, то скорости цепной реакции соответствует выражение

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

аналогичное известному из теории цепных реакций [2, 3], однако с другим функциональным характером g и с изменяющимися с температурой кинетическими параметрами. Из этой формулы

видно, что при временах t , превышающих $4/(g-f)$, второй член в квадратной скобке намного меньше единицы, т.е. при каждой данной температуре скорость цепной реакции возрастает до соответствующего стационарного значения. Вне области воспламенения температура может повышаться только теплом подошедшей зоны горения. Абсолютный рост скорости ω_0 , вызванный повышением температуры, крайне мал, поскольку мала сама ω_0 . Величины же k_1 и, значит, f , благодаря своим большим значениям, увеличиваются сильно. Поскольку, вместе с тем, скорость обрыва и g слабо зависят от температуры, то при нагревании величина f приближается к g , и знаменатель дроби уменьшается. Соответственно, дробь и стационарная при каждой данной температуре скорость гиперболически возрастают. При дальнейшем нагревании и приближении величины f к g второй член в квадратной скобке приближается к единице, и величина в скобке сокращается. В итоге отношение величины скобки к знаменателю стремится к t согласно правилу Лопиталья.

После этого времени t_0 характер зависимостей n и W от времени качественно изменяется: рост n становится прогрессирующим во времени согласно выражению:

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

Начинает экспоненциально возрастать также скорость цепного процесса. В этом режиме реакции удобнее заменить знаки числителя и знаменателя в фигурной скобке уравнения (20) на обратные:

$$W = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \omega_0 \left\{ 1 + \frac{k_1[\text{O}_2]}{f-g} \left[e^{(f-g)t} - 1 \right] \right\}. \quad (22)$$

В самые начальные моменты времен после превышения f над g , когда величина в квадратной скобке пока близка к нулю, скорость цепного процесса лишь очень мало превышает скорость подпредельной реакции. Характеристическое время реакции пока намного больше времени теплоотвода, и саморазогрева практически нет. В эти начальные времена прогрессирующее самоускорение реакции и воспламенение вызваны только цепной лавиной. Но спустя считанные доли миллисекунды характеристическое время реакции (и тепловыделения) становится близким к характеристическому времени теплоотвода, и самоускорение развивается при совместном действии цепной лавины и саморазогрева. На осциллограмме давления в замкнутом реакторе появляется подъем, вызванный ростом температуры. Описанное изменение кинетики реакции при пе-

реходе через предел подтверждают эксперимент и численный расчет [30, 38].

Из сказанного очевидно, что послойное воспламенение, являющееся начальной стадией распространения пламени и детонации, может реализоваться только при участии свободных атомов и радикалов, обеспечивающих резкое ускорение процесса при повышении температуры благодаря их высокой химической активности и специфической зависимости скорости размножения с ростом температуры.

Воспламенению способствуют поступающие из зоны горения атомы водорода, вступающие в реакцию замены малоактивного радикала HO_2 на активные радикалы OH :



По такому механизму происходит также воспламенение в детонационной волне, где внешним источником тепла и активных частиц является ударная волна.

Таким образом, получили объяснение явление воспламенения теплом внешнего источника, и значит явления послойного воспламенения в процессах распространения пламени и детонации.

8. РОЛЬ РАЗМНОЖЕНИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В РЕЖИМЕ ДЕФЛАГРАЦИИ

Роль НЦ в скорости реакции и ее температурной зависимости еще значительнее при большей разности температур. Ниже сравниваются скорости реакции окисления H_2 при 843 К (температура самовоспламенения около третьего предела при 1 атм в кварцевом реакторе [4]) и при температуре распространения пламени в отсутствие взрыва, т.е. без адиабатического сжатия. Скорость реакции, приведенная в [4], равна 7.2×10^{15} молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$. При такой скорости характеристическое время реакции на три порядка больше времени теплоотвода. Поэтому саморазогрев не регистрируется.

Горение смеси 15% H_2 с воздухом проводили в молибденовой трубке диаметром 1.2 см и длиной 210 см с открытым концом. Вдоль трубки размещали фотоумножители, сигналы которых передавались на многоканальный осциллограф, соединенный с компьютером. Для устранения помех постороннего света трубку оборачивали черной бумагой. С целью уменьшения гетерогенной рекомбинации трубку споласкивали борной кислотой. По данным хроматографического анализа во-

дород выгорает практически полностью. Согласно стехиометрии O_2 расходуется вдвое меньше.

Максимально возможный (адиабатический) разогрев — 1070 К. При допущении потерь 15% разогрев равен 910 К. Соответственно температура пламени составляет 1203 К. Средняя скорость реакции равна отношению концентрации израсходованного O_2 ко времени нахождения смеси в зоне пламени. Это время рассчитывали как частное толщины пламени и его скорости. Скорость пламени находили по наклону $x-t$ -диаграмм пробега стационарного пламени, она составляла около 23 м/с. Ширину зоны пламени, близкую к 0.15 см, определяли по известному для данного состава смеси профилю температуры вдоль пламени [22, 39]. Такой ширине при данной скорости пламени соответствует продолжительность реакции менее 10^{-4} с. Обратим внимание, что наблюдаемые скорости достигаются без заметного повышения давления, т.е. без адиабатического сжатия.

Средняя скорость реакции равна количеству израсходованного O_2 за время нахождения смеси в зоне пламени. Учитывая начальную концентрацию H_2 при этой температуре, составляющую 2.2×10^{17} молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$, и продолжительность реакции менее 10^{-4} с, получаем скорость реакции горения по водороду, превышающую 2.2×10^{21} молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$ и, соответственно скорость по кислороду, превышающую 1.1×10^2 молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$. Таким образом, экстремальный характер скорости реакции проявляется в том, что менее чем за 10^{-4} с в каждом см^3 расходуются практически все 2.2×10^{17} прочные молекулы H_2 и эквивалентное количество еще более прочных молекул O_2 . Такие самоускорения и скорости реакции соответствуют описанному выше закону (17).

Другое проявление экстремального характера кинетики реакции в ее самоускорении. При 843 К скорость в смеси H_2 с O_2 равна 7.2×10^{15} молекула $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$ [4]. С учетом поправок на различие плотностей газа и начальных составов скорость при 1203 К составляет 4.87×10^{22} молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$. Это значит, что при повышении температуры с 843 до 1203 К процесс ускоряется в 6.7×10^6 раз. Между тем, константа скорости реакции (I) при таком повышении температуры увеличивается лишь в 20 раз, т.е. ускорение по закону Аррениуса в 3.3×10^5 раз меньше реального.

Поскольку O_2 расходуется только в реакции с атомарным водородом, то очевидно, что сильное превышение возрастания W над ростом k_1 вызвано повышением концентрации атомов H . Из это-

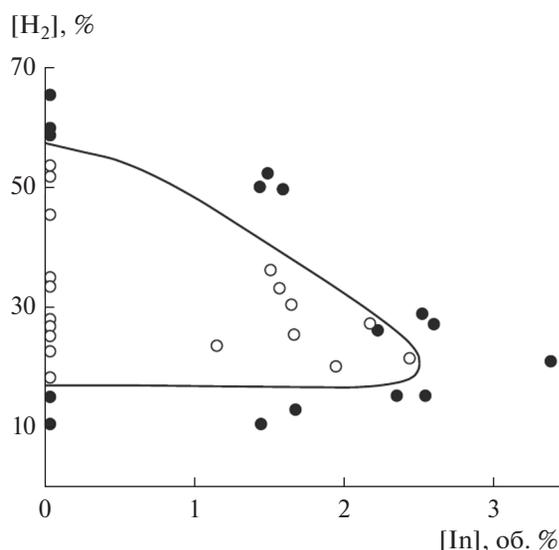


Рис. 7. Сужение концентрационных пределов детонации смесей водорода с воздухом под влиянием пропилена.

го следует, что скорость и ускорение реакции при распространении пламени определяются практически только увеличением концентрации активных частиц. Поделив скорость на концентрацию O_2 и на k_1 , получаем согласно выражению (19) концентрацию атомов Н в пламени, равную 4.8×10^{15} атомов/см³, что составляет 0.5% от $[H_2]$. Эта величина близка к измеренной в пламени смесей аналогичного состава методом масс-спектрометрии [39].

Таким образом, скорость пламени, равная 23 м/с, даже в бедной водородом смеси в трубке с открытым концом реализуется благодаря экстремальным ускорениям и скоростям реакции, высоким концентрациям атомов Н, размножающихся по закону, соответствующему уравнению (16).

9. ЦЕПНО-ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

При одновременном выполнении условий цепной и тепловой лавины реакция в силу возрастания концентраций НЦ по закону экспоненты в положительной экспоненте ускоряется настолько, что ее характеристическое время становится короче времени, необходимого для расширения нагревающегося газа до размеров очага реакции. При таких скоростях реакции возникает скачок давления, температуры и скорости реакции [27, 38, 40]. Этот процесс соответствует определению взрыва, согласно которому произведение продолжительности реакции (t_p) на скорость звука (v) в

реакторе меньше, чем линейный размер (L) очага горения [41]:

$$vt_p < L.$$

Обратим внимание на то, что такое ускорение протекает не в результате адиабатического сжатия, которое пока не наступило, а в силу закона (17) экспоненты, в положительный показатель которой входит фактор Больцмана вместе со временем t . В реакциях с легко разветвляющимися цепями (горение силана, треххлористого азота) взрыв регистрируется даже при давлениях в сотни раз ниже атмосферного [30, 40]. Взрыв легко ингибируется на любой стадии в силу цепного механизма реакции. Он был назван нами цепно-тепловым взрывом (ЦТВ). Рис. 7 иллюстрирует управление с помощью ингибитора взрывом смеси 30% H_2 с воздухом при 1 атм в коническом стальном реакторе объемом 180 л, обтянутом снизу резиновой оболочкой [42]. Представлены зависимости максимального давления и времени достижения взрывной волной вершины конуса от начального содержания пропилена. Инициатором служил взрыв 3 г гексогена на кронштейне в нижней части оболочки. В отсутствие ингибитора давление на вершине конуса достигает 1000 бар. Видно, что при повышении содержания ингибитора в исходной смеси величина скачка давления падает. В области концентраций ингибитора 0.95–1% падение максимального давления резко усиливается, и при наличии более 2% пропилена взрыв газа не регистрируется. Падение максимального давления взрыва сопровождается увеличением времени достижения взрывной волной вершины конуса. Ингибированием предотвращаются также взрыв метана (например, в испытательном штреке) [30].

Высокая эффективность ингибирования определяется прежде всего тем, что скорость цепной реакции зависит экспоненциально от скорости ингибирования согласно уравнению (17).

10. ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ В ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

Возможность реакционных цепей в детонации допускалась в ранних работах [43, 44], авторы которых, однако, позднее отрицали роль цепей в условиях значительного саморазогрева [2–4] и, следовательно, в условиях детонации. О наличии активных частиц в детонации сказано авторами [45–48], полагавших тримолекулярную рекомбинацию НЦ в конце горения основным источником тепла. Между тем, роль саморазогрева опре-

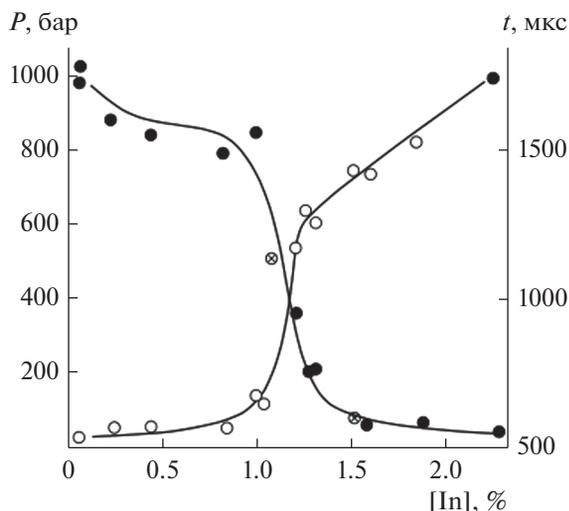


Рис. 8. Подавление инициированного взрыва водородо-воздушной смеси ингибитором.

деляется тем, что он происходит не в конце горения, а на стадиях его развития (см. раздел 2). В этих работах, как и в других исследованиях (например, [22, 45, 49–53]), химический процесс в детонации считали одностадийной реакцией исходных молекул, протекающей фактически мгновенно. Температурную зависимость скорости реакции выражали аррениусовской функцией, которая, как было показано выше, относится не к скорости реакции, а к константе скорости. Вопрос о причинах высокой скорости реакции не ставился. Не обращалось также внимание на то, что без цепной лавины в одностадийной реакции невозможно послышное воспламенение, являющееся начальной стадией детонации.

Возможность ингибирования детонации, как и ее цепную природу, отрицали [49, 53, 54]. Это частично вызвано неудачами попыток ингибировать детонацию. Основная же причина – неосознанность цепного характера процесса. Даже после работ [24, 55–57], показывающих предотвращение перехода горения в детонацию, разрушение стационарной детонационной волны и регулирование ее скорости путем ингибирования, встречаются публикации “моделирования”, в которых химический процесс представлен без цепного механизма с явно лишенными смысла входными параметрами (например, [16, 19]), о подгонке величин которых заявляют сами авторы.

На не цепной характер реакции в детонации, казалось бы, указывало согласие измеренных скоростей детонации водородо-воздушных смесей с рассчитанными в допущении о реакции в

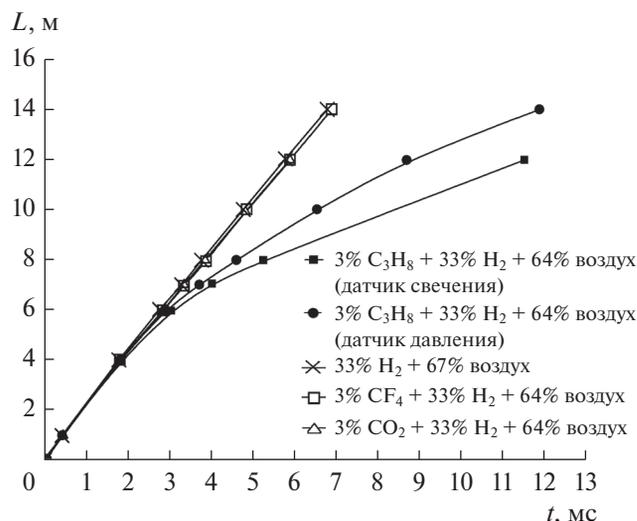


Рис. 9. Влияние ингибиторов и инертных газов на стационарную детонацию.

одну стадию, в том числе по известной формуле скорости детонации (V_D):

$$V_D = \sqrt{2(\gamma^2 - 1)Q}, \quad (23)$$

где γ – отношение теплоемкостей смеси при постоянных объеме и давлении, Q – теплота реакции на единицу массы [58]. Эта формула, однако, противоречит фактам: разрушению стационарной детонационной волны и управлению ее скоростью с помощью малых примесей ингибиторов [24–55, 57], вступающих в реакции аналогичные (V) и (A).

Ингибирование позволяет также предотвратить переход горения в детонацию и варьировать преддетонационное расстояние [24, 30]. В трубе диаметром 2.6 см инициирование проводили искрой, для турбулизации использовали спираль Шелкина. В модели прямоточного воздушно-реактивного двигателя турбулизация смеси водорода с нагретым воздухом и с ингибитором происходила при прохождении струи через смесители [24, 30]. Измеренные в этих экспериментах скорости и концентрационные пределы детонации в отсутствие ингибитора находятся в согласии с литературными данными. Из рис. 8 видно, что по мере увеличения содержания ингибитора концентрационные пределы перехода горения в детонацию сужаются, и при содержании присадки более 2.6 об. % переход предотвращается при любых соотношениях концентраций водорода и воздуха. При содержаниях ингибитора выше 8.5% подавляется также дефлаграционное горение.

Была доказана также определяющая роль цепной лавины в стационарной детонации [24, 30,

57]. Реактор – секционная стальная труба длиной 15 м с диаметром 10.1 см, соединенная 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, ударную волну и детонацию регистрировали с использованием расположенных вдоль трубы восьми пьезоэлектрических датчиков и находящихся напротив них 8 фотодиодов. Система датчиков, соединенных с пятью четырехканальными осциллографами, позволяла регистрировать раздельно детонацию, фронт пламени и ударную волну, скорости которых определяли по осциллограммам. Рис. 9 демонстрирует, что детонационная волна смеси $2H_2$ с O_2 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, друг на друга на прямой 1 (рис. 9) видно, что сигналы давления и свечения в каждом сечении вдоль всей трубы регистрируется одновременно, как это присуще детонации. Скорость волны (1985 ± 5 м/с) в смеси 30% H_2 с воздухом находится в хорошем согласии с известными литературными данными [4, 51, 56, 58]. Из рис. 9 следует, что при подавлении цепной лавины с помощью 3% пропилена волна детонации замедляется, и на расстоянии 6 м фронт горения начинает отставать от ударной волны. Детонация распадается на затухающую ударную волну (кривая 4) и все больше отстающую от нее волну горения (кривая 5). Уменьшение интенсивности хемилуминесценции и скачка давления взрыва в волне, вызванное ингибированием, регистрировались также по интенсивности осциллограмм.

11. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ И ВЕДУЩАЯ РОЛЬ НЦ В ДЕТОНАЦИИ

Для оценки скорости и ускорения реакций, а также концентрации НЦ в режиме детонации сведения о ширине зоны горения менее точны, чем о ламинарном пламени. Ширина зоны пламени по [58] и по нашим оценкам не больше 0.03 см. Соответственно, продолжительность нахождения смеси в зоне пламени меньше 10^{-7} с. Адиабатическая температура равна 2390 К. При допущении 10% тепловых потерь температура пламени составляет 2180 К. В этих условиях, при допущении давления в стационарной детонации равным 20 атм, средняя концентрация O_2 составляет 5×10^{18} молекул/см³. Средняя скорость реакции, полученная делением этой концентрации на время

10^{-7} с, равна 5.1×10^{25} молекул см⁻³ с⁻¹, что в пересчете на одну атмосферу в детонации 7×10^8 раз больше скорости при 843 К. Таким образом, за время, меньшее 10^{-7} с, реакция ускоряется в сотни миллионов раз. Константа же скорости лимитирующей стадии k_1 увеличивается при таком повышении температуры лишь в 450 раз. Из этих результатов также очевидно, что ускорение реакции горения вызвано в основном ростом концентрации атомов Н в соответствии с уравнением (16).

Оценка, проведенная с помощью уравнения (19) с использованием величин скорости реакции, k_1 и концентрации O_2 , показала, что концентрация атомов Н достигает 10% от концентрации H_2 .

Описанные выше результаты позволяют определить детонацию как режим горения, где химический процесс представляет собой цепную реакцию, скорость которой зависит от времени и от температуры по закону экспоненты, содержащей в положительном показателе степени фактор Больцмана с энергией активации лимитирующей стадии. В детонации водорода с воздухом характеристическое время реакции меньше микросекунды благодаря концентрациям атомов водорода, близким к 10% от текущих концентраций исходных реагентов. Процесс протекает в режиме взрыва, поддерживаемого созданной им ударной волной. Именно такой механизм определяет высокие скорости реакций, большие градиенты, продвижение со сверхзвуковой скоростью поддерживающих друг друга волны взрывного горения и ударной волны.

Цепным характером реакций горения определяется также сильная зависимость распространения характеристик пламени от химических свойств реакционной камеры [59, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получен ответ на кардинальный вопрос о причинах протекания горения, взрыва и детонации газов с необычайными скоростями и ускорениями реакций молекул даже с очень прочными химическими связями. Такие скорости и ускорения определяются цепным характером процессов, химической активностью НЦ, их высокими концентрациями, образующимися по цепному механизму за счет основной части энтальпии процесса. Скачкообразное самоускорение реакций определяется выявленным в настоящих исследованиях законом температурной зависимости скорости размножения атомов и радикалов, представляющим экспоненту, содержащую в положительном показателе степени

фактор Больцмана с энергией активации лимитирующей стадии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2020-806 от 29 сентября 2020 г.).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00024 “Разработка эффективных химических методов управления газофазными процессами горения, взрыва и детонации”).

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. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. Москва: Издательство “Знание”, 1969. 95 с.
3. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 3. Москва: Наука, 2005. 499 с.
4. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions, and flame in gases. New York—London: Acad. Press, 1987. 592 p.
5. 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.
6. Srinivasan N.K., Michael J.V., Harding L.B., Klipperstein S.J. // Combust. Flame. 2007. V. 149. № 1–2. P. 104.
7. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. Москва: Наука, 1980. 478 с.
8. Williams F.A. Combustion theory. Westview Press, 1985. 704 p.
9. Химическая энциклопедия. Т. 1. Статья “Горение”. Москва: Сов. Энциклопедия, 1988. С. 595.
10. 1 Физическая энциклопедия. Статья “Горение”. Москва: Сов. Энциклопедия, 1988. С. 515.
11. Большой Энциклопедический словарь “Физика”. Статья “Горение”. Москва: Изд-во “Большая Российская энциклопедия”, 1998. С. 134.
12. Merzhanov A.G. // Nonequilibrium Theory of Flame Propagation. Progress in Astronautics and Aeronautics. 1997. V. 173. P. 37.
13. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
14. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. Теория горения и взрыва. Москва: Изд-во “Юрайт”, 2012. 435 с.
15. Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 3.
16. Frolov S.M., Shamshin I.V., Dubrovskii F.V., Medvedev S.N. / Proceedings of International Conference on Transient Combustion and Detonation. Moscow: Torus press, 2014. P. 204.
17. Kogan I., Sivashinsky G. / Modeling of Deflagration—to—Detonation Transition with Ignition Temperature Kinetics. Proceedings of the international conference on Transient Combustion and Detonation Phenomena. Moscow, 2014. P. 163.
18. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. Москва: Мир, 1968. 604 с.
19. Дубровский А.В., Иванов В.С., Зангиев А.Э., Фролов С.М. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 49.
20. Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. Springer—Verlag, 2001. 351 p.
21. Бабкин В.С., Сеначин П.К. Процессы горения газов в ограниченных объемах. Изд-во Алт. ГТУ, 2017. 143 с.
22. Chung K. Law. Combustion Physics. Cambridge, New York: Cambridge University Press, 2006. 722 p.
23. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
24. Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Ведешкин Г.К. // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1036.
25. Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
26. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
27. Азатян В.В., Болодьян И.А., Шебеко Ю.Н., Навценья В.Ю. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 27. № 3. С. 449.
28. Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н., Вогман Л.П., Макеев В.Н. / Сб. Горение и взрыв. Москва: Наука, 1977. С. 626.
29. Азатян В.В., Бакулев В.И., Калканов В.А., Романенко Н.Т., Харламов А.В., Шавард А.А. Пат. RUS 1835139, 1992.
30. Азатян В.В. Цепные реакции в горении, взрыве и детонации газов. Москва: Изд-во РАН, 2020. 360 с.
31. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. Москва: Наука, 1981. 262 с.
32. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 533.
33. Азатян В.В., Шавард А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. Т. 42. № 11. С. 2460.
34. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 3.
35. Азатян В.В. // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15. № 5. С. 62.
36. Азатян В.В. // Доклады РАН. 2020. Т. 495. С. 59. <https://doi.org/10.31857/S2686953520060047>
37. Гершензон Ю.М., Глебова О.Н., Азатян В.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 4. С. 851.
38. Прокopenko В.М., Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 55. <https://doi.org/10.7868/S004445371801020X>

39. Korobeinichev O.P., Rybitskaya I.V., Shmakov A.G., Chernov A.A., Bolshova T.A., Shvartsberg V.M. // Proceedings of the Combustion Institute. 2009. V. 32. P. 2591.
40. Азатян В.В., Вартамян А.А., Калканов В.А., Шавард А.А. // Химическая физика. 1989. Т. 8. № 11. С. 1290.
41. Большая Российская энциклопедия. Т. 5. Статья "Взрыв". Москва: Большая Российская энциклопедия. 2006. С. 242.
42. Азатян В.В., Набоко И.М., Петухов В.А., Гусев П.А.П., Фортон В.Г., Солнцев О.В. // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 1. С. 61.
43. Lewis B., Friauf J.V. // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 3905.
44. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Ленинград: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
45. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 524.
46. Зельдович Я.Б. Избранные труды. Москва: Наука, 1984. 374 с.
47. Von Neumann J. // OSRD. 1942. Rept. № 549.
48. Doring W. // Ann. Physik. 1943. V. 43. P. 421.
49. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. Москва: Изд-во АН СССР, 1960. 428 с.
50. Aldushin A.P. // Progress in Astronautics and Aeronautics. 1997. V. 173. P. 95.
51. Нетлемон М. Детонация в газах. Москва: Мир, 1989. 278 с.
52. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 199 с.
53. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К., Смирнов Н.Н. // Докл. РАН. 2017. Т. 472. № 3. С. 295.
54. Гельфанд Б.Е. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
55. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 512.
56. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г., Логутов Ю.П., Мержанов А.Г., Шербак Н.Б. // Докл. РАН. 2001. Т. 376. № 1. С. 55.
57. Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М., Ратников В.И., Туник Ю.В. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 553.
58. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. Москва: Гостехиздат, 1955. 268 с.
59. Азатян В.В., Алымов М.И., Прокопенко В.М., Абрамов С.К., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 4. С. 484.

Mechanism and Kinetic Laws of Reactions Determining Flame Propagation, Gas Explosion and Detonation. Review

V. V. Azatyan*

*Federal Scientific Center Scientific Research Institute for System Analysis RAS,
Nakhimovsky Prosp., 36, build. 1, Moscow, 117218 Russia*

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

It has been established that, contrary to previous ideas chemical processes in the propagation of flame, explosion and detonation of gases, are chain reactions proceeding according to previously unknown laws of non-isothermal chain processes. The characteristic reaction times in deflagration and detonation in the combustion zone are less than a ten-thousandth and a millionth of a second, respectively. The features of the mechanisms and laws that determine such high rates and accelerations of reactions, their extremely strong temperature dependence is revealed. Using kinetic and spectroscopic methods, the decisive role of atoms and radicals, which are formed in concentrations reaching tens of percent of the concentrations of the initial reagents, is shown. Efficient chemical methods for controlling all combustion modes have been developed.

Keywords: free atoms, radicals, chain reactions, combustion, explosion, detonation, activation energy, inhibition, flame propagation, chain avalanche