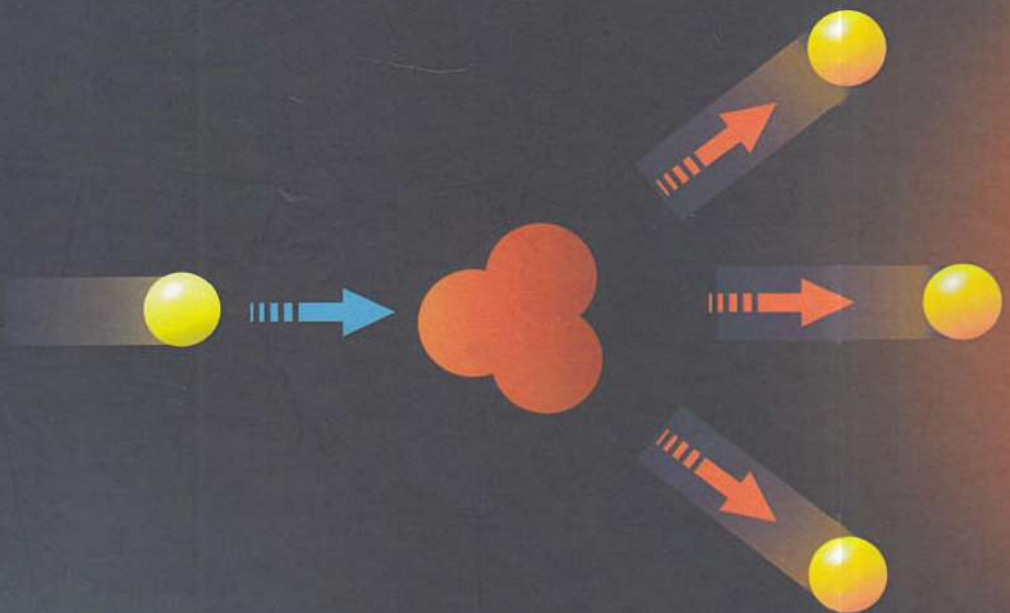


В.В. АЗАТЯН

# ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ, ВЗРЫВА И ДЕТОНАЦИИ В ГАЗАХ

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
УПРАВЛЕНИЯ





*Российская Академия Наук*

Объединенный институт высоких температур РАН

Институт структурной макрокинетики  
и проблем материаловедения РАН

Вилен Вагаршович Азатян

**ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ,  
ВЗРЫВА И ДЕТОНАЦИИ В ГАЗАХ.  
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
УПРАВЛЕНИЯ**

Монография

Москва  
2020

УДК 541.124.7 + 541.126

ББК 24.54

А 35

**Азатян В.В. Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах. Химические методы управления.** монография – 2020 – 360 с.

ISBN 978-5-907036-77-2

В книге рассматриваются кардинальные вопросы о причинах, о физико-химическом механизме протекания процессов горения, взрыва и детонации газов. Изложены теоретические концепции и экспериментальные данные, относящиеся к выявлению и доказательству определяющей роли цепного механизма в процессах горения, взрыва и детонации. Показано, что вопреки общепринятым ранее представлениям, осуществление цепной лавины является необходимым условием горения газов не только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления, фактически в отсутствии саморазогрева, но также при атмосферном и повышенных давлениях, в том числе, в режимах взрыва и детонации. На базе обширного экспериментального материала показано, что при учете цепной природы реакций во всех режимах горения получают адекватное объяснение их фундаментальные закономерности, не находившие объяснения ранее. Объясняются особенности физико-химического механизма процессов при саморазогреве, обеспечивающие наблюдаемые очень большие скорости и ускорения реакций горения, взрыва и детонации. Описываются и интерпретируются неизвестные ранее кинетические особенности горения и критические явления. Обращено особое внимание экспериментальной проверке положений разработанной теории неизотермических цепных процессов. Описываются созданные на базе теории химические методы управления горением, взрывом и детонацией на всех стадиях их возникновения и развития. Приводятся примеры применения методов в практике.

Монография предназначена для научных сотрудников и инженеров, работающих в области процессов горения, взрыва и детонации газов, а также преподавателей вузов и аспирантов по специальности «химическая кинетика и горение».

ISBN 978-5-907036-77-2

© Азатян В.В.

*Памяти моих Учителей –  
Ученых Николая Николаевича Семенова  
и Владислава Владиславовича Воеводского посвящаю*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга «Процессы газофазного горения взрыва и детонации» посвящена изучению обширной области очень быстрых химических реакций с богатым разнообразием специфических кинетических, макрокинетических и газодинамических закономерностей, с особыми физико-химическими механизмами. Чрезвычайная распространенность и огромная их роль в технике, энергетике, во многих областях человеческой деятельности определяют возрастающий интерес исследователей и технологов разных специальностей к этим процессам.

Горением, принято называть кинетический режим химического процесса, развивающегося с прогрессирующим самоускорением и сопровождающегося выделением тепла и света. Такой режим обеспечивается интенсивным саморазогревом реакционной смеси и/или ускоряющимся размножением по цепному механизму активных промежуточных продуктов. Длительное время было общепринятым считать, что открытые Н.Н. Семеновым и С. Хиншельвудом разветвленно-цепные механизмы реакций играют важную роль в горении только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления, при которых саморазогрев незначителен. Роль реакционных цепей в горении при более высоких давлениях игнорировали и даже отрицали. Горение в этих условиях и его закономерности интерпретировались без учета цепного механизма даже теми авторами, в некоторых предшествующих публикациях которых имеются отдельные высказывания о цепном характере горения. Отсутствие необходимых экспериментальных данных в то время не позволяло выяснить роль цепей в горении при обычных давлениях и саморазогреве. Химический механизм горения при атмосферном давлении нередко представляют без учета его цепной природы также и в настоящее время. Вопрос о причинах протекания столь быстрых процессов, вопреки крайне малым скоростям реакций между валентно насыщенными соединениями, не ставился. Это относится также к численным расчетам, о которых сказано чуть позже. Температурную зависимость скорости реакции выражают законом Аррениуса, относящимся, однако, только к константе скорости. Делаются попытки объяснить, например, концентрационные пределы только конкуренцией тепловыделения и теплопотерь, привлекается концепция об «узкой зоне реакций». Между тем, эти представления теории теплового горения не применимы к цепным процессам, в которых атомы и радикалы, благодаря малым энергиям активации, реагируют с исходными реагентами также при невысоких температурах, при которых исходные вещества успевают в значительной мере расходоваться.

В работах по численному моделированию горения при атмосферном давлении с учетом реакций атомов и радикалов роли цепной лавины и раздельно саморазогрева не исследовались. В тех же случаях, когда такой вопрос ставился, воспламенение считалось результатом не цепной, а тепловой лавины. Реакционные схемы, лежащие в основе таких расчетов, не содержат все необходимые ключевые реакции даже для простейшего процесса горения водорода. Инженерные расчеты обычно базируются на кинетических уравнениях гипотетических реакций простого типа с использованием эмпирических параметров, определенных из данных по изучению макрокинетики горения в допущении о соответствии таких уравнений рассматриваемому процессу.

Однако без учета цепной природы горения при сколько-нибудь заметных давлениях возникают неразрешимые проблемы, относящиеся как к теории химической кинетики и горения, так и к практике. Эти проблемы заключаются в коренном противоречии традиционных представлений об участии в горении газов только валентно-насыщенных молекул, например, следующим наблюдаемым явлениям и фундаментальным закономерностям:

- газофазные процессы воспламенения, горения, взрыва и детонации соединений с обычными прочными химическими связями в силу больших энергий активации межмолекулярных реакций не способны протекать с необходимой для горения большой скоростью и не протекают без участия свободных атомов и радикалов; скорости реакций горения в тысячи раз больше скоростей межмолекулярных реакций;

- модель только молекулярных реакций противоречит фактам горения, взрыва и детонации;

- вопреки модели реакций только валентно-насыщенных молекул, малые примеси многих соединений предотвращают воспламенение и подавляют развившееся горение;

- представления, не учитывающие цепной характер горения, противоречат наличию двух режимов развившегося горения, сильно различающихся по кинетике, по условиям реализации и наличию критических условий перехода одного режима в другой;

- представления о тепловой (нецепной) природе горения противоречат зависимости скорости и концентрационных пределов распространения пламени от химических свойств контактирующей поверхности.

Настоящая монография посвящена определяющей роли реакционных цепей в процессах горения, взрыва и детонации газов. Приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований, показывающие, что вопреки сложившимся ранее представлениям, цепная лавина является необходимым условием горения газов не только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления, но также при более высоких давлениях, в том числе в режимах взрыва и детонации. Благодаря выявлению цепной природы процессов горения газов при атмосферном и повышенных давлениях, получили объяснение факт их протекания и важнейшие законо-

мерности, не находившие объяснения ранее. Это, прежде всего, очень большие скорости и резкие самоускорения процессов воспламенения, взрыва и детонации, невозможные при реакциях только валентно-насыщенных соединений. Учет цепной природы этих процессов позволил также предсказать и выявить новые закономерности. К ним относятся: явление цепно-теплого взрыва, определяющее важнейшие особенности взрыва и детонации, закон «экспоненты в положительной экспоненте», определяющий температурную зависимость скорости реакций горения и их резкое самоускорение, новые закономерности ингибирования, учет которых позволяет эффективно управлять горением и взрывом.

Книга рассчитана, прежде всего, на научных сотрудников и инженеров, занимающихся процессами горения, взрыва и детонации газов, а также на преподавателей вузов и аспирантов, специализирующихся в области химической кинетики и горения.

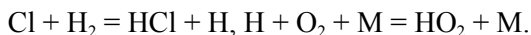
# ГЛАВА I

## НЕОБХОДИМЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Закономерности химических реакций, в том числе лежащих в основе процессов горения, определяются, прежде всего, механизмом и законами химической кинетики. Кинетика реакций определяет также скорость тепло-выделения, неизотермические режимы процесс, играет важную роль в тепло-массопередаче, в газодинамике взрыва. Приведение ниже сведения из химической кинетики и определения терминов, в основном известные читателям, имеют цель облегчить чтение книги. Вместе с тем, в специальном разделе настоящей главы критически анализируются бытующие представления о роли энергии активации в характере температурных зависимостей скорости реакций и константы скорости.

### §1. Элементарные и сложные химические реакции

В большинстве химических процессов превращение исходных реагентов в конечные продукты проходит через ряд стадий. Компоненты реакционной смеси, время жизни которых намного больше продолжительности столкновения между реагирующими частицами, принято считать химически стабильными продуктами. Стабильные продукты могут быть не конечными. Наиболее простые реакции, в которых исходные реагенты превращаются непосредственно в стабильные продукты, называются элементарными химическими реакциями. Такими реакциями являются, например,



Продолжительность столкновения двух молекул ( $10^{-12}$ – $10^{-13}$ с) в газовой фазе при нормальных условиях намного меньше среднего времени между столкновениями ( $10^{-10}$ с). В интервале времени, который больше продолжительности акта столкновения, но меньше промежутка времени между столкновениями, сталкивающиеся частицы можно считать изолированными. Если это специально не оговаривается для очень быстрых реакций, считается, что все частицы подчиняются распределению Максвелла-Больцмана по скоростям и энергиям внутренних степеней свободы. Элементарная реакция представляет собой статистический суммарный процесс актов, различающихся взаимной ориентацией реагирующих частиц в момент столкнове-

ния, скоростями и направлениями движения [1–5]. Если характеристическое время реакции меньше времени тепловой релаксации, то нарушается распределение Больцмана, что в свою очередь влияет на скорость реакции.

Реакционная способность частицы (молекулы, свободного радикала или атома) с данным химическим составом, находящейся в разных квантовых состояниях, различна. Ее реакции являются разными элементарными актами с разными кинетическими характеристиками. Примерами являются колебательно возбужденные молекулы  $H_2$ , обладающие повышенной реакционной способностью. В силу большого колебательного кванта  $H_2$  такие молекулы играют важную роль, например, при разветвлении цепей в цепной реакции фторирования водорода [3–6]. Так же сильно различаются реакционные способности молекул  $O_2$  в основном – триплетном  $^3\Sigma_g^-$  и возбужденном – синглетном  $^1\Delta_g$  состояниях, [7–11]. В последнем примере скаывается различие не только энергий молекул, но также различие их спинового момента.

## § 2. Скорость химической реакции

Важнейшей характеристикой химического процесса, в том числе горения, является скорость реакции ( $W$ ), т.е. количество вещества, вступившего в реакцию или образующегося в химической реакции за единицу времени в единице объема:

$$W = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (1.I)$$

В этом выражении  $n$  – число молей (или молекул) вещества,  $V$  – объем,  $t$  – время. Знаки: «–» и

«+» относятся соответственно к скорости расходования и образования вещества.

В большинстве случаев удобнее и более однозначно определить скорость по расходованию исходного реагента. Если объем системы постоянен, то из уравнения (1.I) следует, что:

$$W = - \frac{d}{dt} \left( \frac{n}{V} \right) = - \frac{dc}{dt}, \quad (2.I)$$

где  $c$  – объемная мольная или объемная молекулярная концентрация.

Если же объем изменяется, то, как это следует из уравнения (2.I), скорость реакции равна:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt}. \quad (3.I)$$

Изменение концентрации, вызванное изменением объема, учитывается вторым членом в правой части этого уравнения.

По закону действующих масс скорость одностадийной реакции по  $i$  – му компоненту пропорциональна произведению концентраций реагирующих между собой компонентов:

$$W = -\frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} = k C_i^i C_j^j \dots \quad (4.1)$$

где  $v_i$  – стехиометрический коэффициент по  $i$  – му компоненту,  $C_i, C_j, \dots$  концентрации компонентов. Коэффициент  $k$ , традиционно называемый константой скорости реакции, в действительности является удельной скоростью, поскольку равен скорости при единичных концентрациях реагентов при данной температуре. Верхние индексы  $i, j, \dots$  – показатели степени, называются кинетическим порядком реакции по данному реагенту.

Закон действующих масс выполняется в условиях термического равновесия, т.е., при выполнении закона распределения Больцмана. Сумма показателей степени концентраций в законе действующих масс является общим кинетическим порядком реакции. Очевидно, что кинетический порядок реакции определяет характер функциональной зависимости скорости процесса от параметров реакционной системы, в том числе от концентраций и от температуры. Роль кинетического закона реакции в температурной зависимости скорости рассматривается в главе IX.

Другой важной характеристикой кинетики реакции является ее молекулярность, т.е. число частиц, участвующих в данной элементарной реакции. В зависимости от числа компонентов, участвующих в элементарном акте, реакции называются моно-, би- и тримолекулярными. Одна из участвующих в этом акте частица может не претерпевать химического превращения, а участвовать только в обмене энергией. Например, в тримолекулярной реакции



частица  $M$  лишь стабилизирует образующуюся молекулу  $O_2$ . Если один из реагентов в большом избытке, то его частичное расходование практически не сказывается на кинетике реакции, и в этом случае порядок реакции может не совпадать с ее молекулярностью, даже если реакция является элементарным актом. В таких реакциях в качестве эффективной константы скорости выступает произведение истинной константы скорости и концентрации компонента, взятого в избытке. Кинетический порядок таких реакций оказывается на единицу ниже и называется псевдопервым или псевдоторым порядком. В общем случае формальный порядок реакции отличается от целого числа. Пропорциональность скорости первой степени концентрации реагента принято называть линейной зависимостью скорости от концентрации.

### §3. Характеристическое время реакции и среднее время диффузии

Одной из важнейших кинетических характеристик реакций первого и псевдопервого кинетического порядка является характеристическое, или среднее время реакции. Эта величина широко используется при сопоставлении вкладов разных стадий в сложный процесс, при определении роли саморазогрева и теплоотвода из реакционной среды, а также для выяснения вклада массопереноса в реакционных системах.

Ниже рассматривается приводимая также в некоторых курсах химической кинетики (например, [12]) связь характеристического времени реакций первого и псевдопервого порядка с эффективной величиной их константы скорости. Обозначим через  $N_o$  – начальное число молей реагирующего вещества в единице объема, а через  $dm$  – число молей, прореагировавших в единице объема за время  $dt$ ,  $m$  – число молей израсходованного вещества. Время расходования всего вещества равно сумме произведений  $t_i dm$ . Среднее же время реакции вещества в единице объема равно:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t dm}{N_o} \quad (5.1)$$

Очевидно, что число молей прореагировавшего вещества равно:

$$m = N_o - n, \quad (6.1)$$

где  $n$  – число оставшихся молей, равное:

$$n = N_o e^{-kt}. \quad (7.1)$$

Здесь  $k$  – константа скорости реакции.

С учетом выражения (7.1) величину  $n_i$  можем представить в виде:

$$m = N_o - N_o e^{-kt}$$

Отсюда,

$$dm = N_o k e^{-kt} dt \quad (8.1)$$

Подставив это выражение в (5.1) и проинтегрировав, получаем:

$$\bar{t} = \frac{1}{k}. \quad (9.1)$$

Таким образом, характеристическое время реакций первого и псевдопервого порядков равно обратной величине константы скорости. Подставив величину среднего времени из (9.I) в (7.I), получаем:

$$n = \frac{N_o}{e}, \quad (10.I)$$

т.е. за среднее время реакции исходное вещество расходуется в  $e$  раз. Время, определяемое выражением (9.I), называется также характеристическим временем реакции.

Во многих случаях оказывается необходимым определить роль теплоотвода или массопередачи в химическом процессе. Очевидно, что скорости этих процессов не сопоставимы со скоростью реакции, поскольку относятся к разному типу явлениям и имеют разные размерности. Поэтому сопоставляются характеристические времена этих разных по своей природе процессов. Среднее время диффузии определяется известной формулой Эйнштейна–Смолуховского:

$$\langle t \rangle = \frac{x^2}{2D}, \quad (11.I)$$

где  $\langle t \rangle$  – среднее время диффузии на расстояние  $x$  (см. например [13]).

В аналогичном выражении времени теплопередачи вместо коэффициента диффузии стоит коэффициент температуропроводности.

## § 4. Последовательные реакции

Подавляющее большинство химических процессов являются многостадийными, т.е. протекают при участии промежуточных продуктов. Обусловлено это тем, что при таком механизме образование конечных продуктов из исходных реагентов происходит с преодолением более низких энергетических барьеров, чем энергетический барьер одностадийной, «прямой» реакции. Соответственно, скорость процесса по многостадийному пути оказывается больше. Очевидно, что многостадийные реакции подчиняются кинетическим законам, сильно отличающимся от законов одностадийных реакций. Роль последовательных реакций особенно велика и разнообразна в цепных реакциях, в том числе в процессах газофазного горения и взрыва.

Основные закономерности простых последовательных реакций ниже рассматриваются аналогично [3,14] на примере модели реакции первого порядка, состоящей из двух стадий:



Для описания кинетики процесса удобнее рассматривать концентрации, отнесенные к начальной концентрации компонента А:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = X, \quad \frac{[B]}{[A]_0} = Y, \quad \frac{[C]}{[A]_0} = Z.$$

Из приведенной выше реакции (I) следует, что изменению этих относительных концентраций во времени соответствуют следующие кинетические уравнения:

$$\frac{dX}{dt} = -k_1 X; \quad (12.I)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_1 X - k_2 Y; \quad (13.I)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_2 Y \quad (14.I)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости стадий превращения исходного реагента А в промежуточный продукт В и превращения В в конечный продукт С.

Решение системы уравнений (12.I) – (14.I) приводит к следующим выражениям (например, [3]):

$$X = e^{-k_1 t}, \quad (15.I)$$

$$Y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (16.I)$$

$$Z = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}. \quad (17.I)$$

Из уравнений (16.I) и (17.I) следует, что лимитирующая стадия скорости образования конечного продукта С определяется соотношением констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$ . Если  $k_1 \ll k_2$ , то вторая слагаемая в скобке выражения (16.I) намного меньше первой, и скорость роста Z определяется величиной  $k_1$ , т.е. кинетикой первой стадии. Лимитирующей стадией образования конечного продукта, является первая стадия. Если же  $k_1 \gg k_2$ , то, наоборот, лимитирующей является вторая стадия. Таким образом, медленная стадия лимитирует скорость процесса в целом и, значит, определяет его основные характеристики. Из приведенной выше схемы реакции очевидно также, что максимум скорости образования конечного продукта Z достигается в тот момент, когда достигает своего максимума концентрация промежуточного компонента В. Поэтому кинетическая кривая конечного продукта Z претерпевает перегиб при максимуме кинетической кривой промежуточного продукта, т.е. равенства выполняются одновременно.

$$\frac{dY}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d^2Z}{dt^2} = 0$$

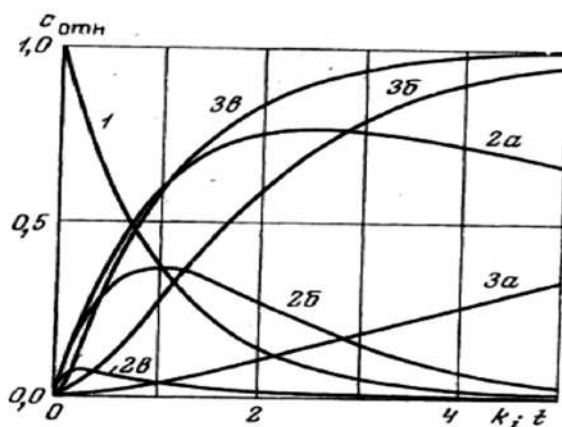
Другой важной для процессов горения особенностью последовательных реакций является зависимость концентрации промежуточного продукта от соотношения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$ . Из уравнений (12.I) – (14.I) следует, что время достижения максимума  $Y$  равна:

$$t_{(max)} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (18.I)$$

Подставив значение  $t_{(max)}$  в выражение (16.I), получаем максимальную величину  $Y$ , равную:

$$Y_{max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (19.I)$$

Из последних двух выражений следует, что чем больше величина  $k_2$  по сравнению с  $k_1$ , тем меньше максимальная концентрация промежуточного продукта и тем раньше она достигается. Это значит, что если промежуточный продукт химически очень активен, то его максимальная концентрация очень низка и достигается почти в самом начале последовательной реакции. Это относится к атомам и радикалам. Кинетика изменения концентраций компонентов реакции при различных соотношениях констант скорости первой и второй стадии в соответствии с формулами (15.I), (16.I) и (17.I) представлена на рисунке 1.I из [14].



**Рис. 1-I.** Кинетические кривые исходного реагента (1), промежуточного вещества (2) и конечного продукта (3) в последовательной реакции  $A \rightarrow B \rightarrow C$  при различных соотношениях констант  $k_2/k_1$ , равных: а. – 0,1; б – 1, в – 10. С – относительная концентрация. Номера над стрелками.

## §5. Методы квазистационарных и частично квазистационарных концентраций

Из кинетической кривой 5 на *рисунке 1–1* видно, что в силу большой величины  $\frac{k_2}{k_1}$  максимальная концентрация В очень низка, достигается почти в самом начале реакции и затем монотонно уменьшается в течение всего дальнейшего процесса. Поэтому при больших величинах  $\frac{k_2}{k_1}$  скорость изменения промежуточного продукта за исключением самых начальных времен процесса намного меньше, чем скорости изменения концентраций компонентов А и С. Эта особенность изменения концентрации активного промежуточного продукта позволяет приближенно приравнять производную  $\frac{dY}{dt}$  к нулю и тем самым считать концентрацию компонента В стационарной:

$$\frac{dY}{dt} = k_1X - k_2Y = 0.$$

Такой подход позволяет заменить дифференциальные уравнения кинетики активных промежуточных продуктов алгебраическими уравнениями, что значительно упрощает математическое рассмотрение протекания сложных реакций. Этот метод, предложенный Боденштейном [15] и называемый методом стационарных концентраций, используется в химической кинетике, особенно при исследовании цепных процессов. Обобщение метода осуществлено Н.Н. Семеновым, учитывающим, что в развившемся разветвленно-цепном процессе стационарными являются концентрации только тех активных частиц, реакции которых не лимитируют скорость цепного процесса. Отсюда и название: метод частичных квазистационарных концентраций [1]. Дальнейшее развитие концепции частичных квазистационарных концентраций проведено с учетом реакций активных промежуточных продуктов между собой [1,16–18]. в теории цепных процессов. Применительно к цепному горению метод рассматривается и используется в различных разделах данной монографии.

## § 6. Коренное различие зависимостей скорости реакции и константы скорости от температуры

Скорости элементарных реакций, протекающих с разрушением химических связей исходных реагентов или перестройкой связей, обычно выражаются формулами:

$$W_1 = k_1^0 e^{-\frac{E}{RT}} C_I(t, T) \quad (20.1)$$

для мономолекулярных реакций распада и изомеризации и для бимолекулярных реакций.

$$W_2 = k_2^0 e^{-\frac{E}{RT}} C_1(t, T) \cdot C_2(t, T) \quad (21.1)$$

Величина  $E$  – энергия активации, показывает наименьшую энергию, которой должна обладать система частиц, участвующих в элементарном акте, чтобы произошло химическое превращение.  $C_1(t, T)$  и  $C_2(t, T)$  – концентрации, изменяющиеся по ходу реакции во времени и с температурой. Поскольку бимолекулярная реакция протекает только при столкновении реагирующих частиц, то предэкспоненциальный множитель такой реакции  $k_2^0$  не может быть больше частоты столкновений двух частиц в единице объема, составляющей  $10^{-10} - 10^{-9}$  молек $^{-1}$ ·см $^3$ ·с $^{-1}$ .

В приближении теории столкновений считается, что активность реагирующих частиц обусловлена избытком энергии только поступательного движения. Константа скорости представляется в виде [3]:

$$k_2 = A_0 T^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (22.1)$$

В этом выражении  $A_0$  – частота двойных столкновений, поделенная на  $T_o^{(1/2)}$ , где  $T_o$  – начальная температура. Величина константы скорости зависит также от взаимной ориентации сталкивающихся частиц. Поэтому в величине  $A_0$  обычно учитывается стерический множитель, меньший единицы.

В более строгом подходе, учитывающем участие в активации реагирующих частиц также энергии внутренних степеней свободы, и в теории переходного состояния константа скорости реакции  $k_p$  выражается формулой:

$$k_p = \frac{kT}{h} \cdot \frac{z^*}{\prod z_i} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (23.1)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $h$  – постоянная Планка,  $z^*$  – статистическая сумма активированного комплекса,  $\prod z_i$  – произведение статистических сумм реагентов, вступающих в данную элементарную реакцию,  $E_0$  – энергия активированного комплекса, отсчитанная от нулевых энергий реагирующих частиц [2–5, 14]. Температурная зависимость сумм состояний определяется молекулярными характеристиками активированного комплекса и реагентов.

В таблицах по константам скорости (например, [19]) и при численном решении уравнений процессов горения, константу скорости приближенно представляют в виде:

$$k = A_0^* T^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где  $n$  – эмпирический параметр, отражающий участие внутренней энергии частиц в активации,  $A_o^*$  – предэкспоненциальный множитель, содержащий  $T_o^n$  в знаменателе  $T_o^n$ .

Температурная зависимость скорости реакций является важнейшим фактором, определяющим их закономерности в неизотермических условиях, в том числе в условиях горения, взрыва, детонации и пиролиза. Характер температурной зависимости скорости реакций определяет особенности кинетики процесса в неизотермических условиях. В процессах горения эта зависимость, определяя эффективность обратной связи между скоростью реакции и температурой, обуславливает влияние саморазогрева на ускорение процесса.

Ряд важнейших положений теории горения и ее методов основаны на представлениях о том, что температурная зависимость скорости реакции определяется законом Аррениуса (например, [1,4,14 с. 21, 453], [20–24]). Принято считать также, что зависимость скорости и ее константы от температуры тем сильнее, чем больше энергия активации (например, [20] с. 260, 290; [21] с. 90, [22] с. 25, [23–26]). Температурную зависимость скорости процесса обычно выражают законом Аррениуса также при рассмотрении гетерогенного, в том числе фильтрационного горения.

В работах [27–32], однако, было показано, что выражение зависимости скорости реакции от температуры функцией Аррениуса не правомерно. Оно вызвано необоснованным отождествлением температурных зависимостей скорости реакции и константы скорости. Даже в одностадийном процессе скорость реакции пропорциональна произведению разных по своему характеру функций от температуры: константы скорости и изменяющихся во времени и с температурой концентраций реагентов, как это видно из выражений (20.I) и (21.I). Поэтому характер зависимости скорости от температуры принципиально отличается от закона Аррениуса. Различие температурных зависимостей скорости реакции и константы скорости определяет важнейшие закономерности процессов горения как газофазных, так и гетерогенных [30]. Роль изменения концентраций реагентов в температурной зависимости скорости реакций рассматривается в главах IX.

В исследованиях [27,30] было показано также, что вопреки сложившимся представлениям большим энергиям активации, присущим межмолекулярным реакциям, соответствуют не только малые скорости, но при температурах обычных процессов горения большим энергиям активации соответствует более слабая температурная зависимость абсолютной величины константы скорости, слабый ее рост при повышении температуры. Действительно, из выражения константы скорости

$$k = k^o e^{-\frac{E}{RT}} \quad (24.I)$$

следует, что чем больше энергия активации, тем меньше константа скорости и, значит, тем меньше абсолютная величина ее изменения. Более строго, из (24.I) очевидно, что изменение константы с температурой равно:

$$dk = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2} dT. \quad (25.1)$$

И, значит, при  $E > RT$  чем больше энергия активации, тем меньше рост абсолютной величины константы скорости при единичном повышении температуры, т.е. тем слабее зависимость абсолютной величины константы скорости от температуры:  $\frac{dk}{dT}$ . Это иллюстрируют графики функции (24.1) на рисунке 2–1, построенные при трех разных энергиях активации. Температурная зависимость скорости более подробно рассмотрена в Главе IX и в [27,30].

Из этого рисунка и из выражения (25.1) очевидно, что при больших энергиях активации и, значит, малых величинах констант скорости, очень слабой является также температурная зависимость их абсолютной величины. Поэтому очень слабым окажется также тепловое самоускорение реакции. Наблюдаемое же в эксперименте крайне резкое ускорение реакций горения при повышении температуры является следствием чрезвычайно сильной температурной зависимости скорости, невозможной при функциональной зависимости типа (24.1), тем более при большой энергии активации.

В работах [31,32] был выявлен специфический характер функциональной зависимости скорости реакций горения от температуры, определяющий

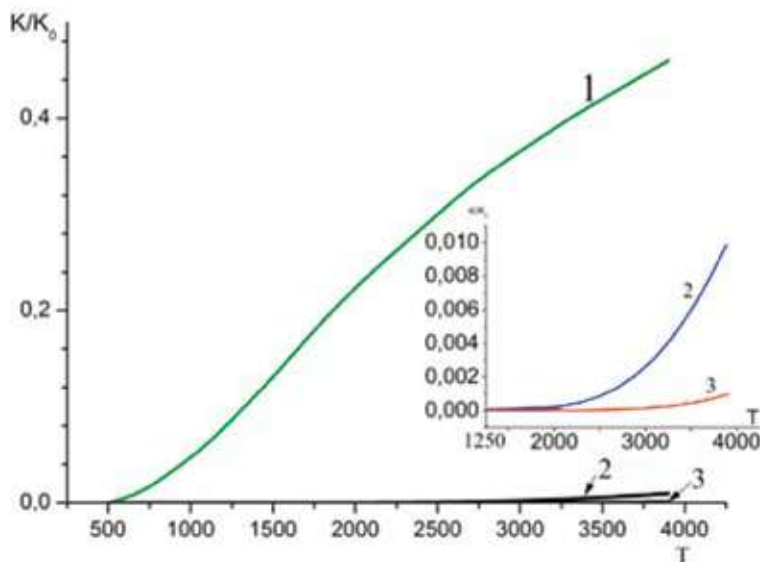


Рис. 2 –1. Графики функции  $k/k^0 = e^{-E/RT}$  при значениях энергии активации, равных: (кДж/моль):  
1 – 25; 2 – 150; 3 – 225.

наблюдаемое резкое ускорение процесса при разогреве. Специфический характер зависимости скорости реакций горения от температуры, определяющий чрезвычайно сильную зависимость скорости от температуры, резкое самоускорение, особенно при взрыве и детонации, рассматривается в главе IX.

Было выяснено [27,30] также, что бытующие до сих пор неправильные представления о более сильной температурной зависимости константы скорости при большой энергии активации являются результатом рассмотрения не абсолютной величины роста константы скорости, а ее относительного роста:  $\frac{\Delta k}{k}$ . Между тем, все эксперименты в согласии с фундаментальным законом действующих масс, показывают, что скорость реакции пропорциональна не относительной величине константы скорости, а ее абсолютной величине, которая и фигурирует в кинетических уравнениях. В условиях изменяющейся температуры кинетика реакций определяется температурной зависимостью именно абсолютных величин констант скорости. Конкуренция реакций в сложных процессах также определяется соотношением абсолютных, а не относительных величин констант скорости.

Неправильные представления о росте скорости реакции и росте константы скорости при единичном повышении температуры при разных энергиях активации оказались причиной некорректной интерпретации многих закономерностей горения. Роль энергии активации в изменении скорости реакции при единичном изменении температуры, т.е. в температурной зависимости скорости реакции и константы скорости, а также роль кинетического закона в температурной зависимости скорости обсуждается в главе IX.

## § 7. Свободные атомы и радикалы –частицы с высокой реакционной способностью

Насыщаемость химической связи является результатом квантово-механического запрета, известного под названием принципа Паули. Согласно этому принципу, в квантовой системе тождественные частицы с полуцелым спином, в данном случае электроны, не могут совместно находиться в квантовом состоянии, характеризующимися всеми одинаковыми квантовыми числами. Ковалентная химическая связь образуется благодаря квантово-химическому обменному взаимодействию электронов с антипараллельными спинами в системе взаимодействующих между собой атомов. Различная направленность спинов электронов означает различие квантовых состояний взаимодействующих частиц, благодаря чему правило запрета не нарушается. Спин же электрона любого третьего атома, подходящего к данной химической связи, оказывается параллельной спину одного из электронов, уже образующих химическую связь. Стабильное состояние при антипараллельных спинах невозможно, и третья частица отторгается. Большие энергии

активации реакций между валентно- насыщенными молекулами обусловлены прочностью химических связей и их насыщаемостью. Например, энергетический барьер реакции непосредственно между молекулами водорода и низших углеводородов с  $O_2$  превышает 225 кДж/моль [19,33]. Предэкспоненциальные же множители констант скорости бимолекулярных реакций не могут превышать частоту двойных столкновений. Поэтому реакция непосредственно между этими молекулами крайне медленная (см. ниже и главу VIII).

В отличие от взаимного отталкивания молекул, отталкивание свободных радикалов от молекул вызвано взаимодействием одной пары спаренных электронов молекулы лишь с одним неспаренным спином свободного радикала. Благодаря этому энергетические барьеры таких реакций на много десятков килоджоулей ниже, и константы скорости реакций свободных атомов и радикалов с молекулами при температурах горения во много тысяч раз больше констант скорости межмолекулярных реакций. Соответственно, реакционная способность таких активных частиц намного больше реакционной способности валентно насыщенных молекул в межмолекулярных реакциях.

Высокая реакционная способность свободных атомов и радикалов непосредственно связана со свободной валентностью и части энергии диссоциации, оставшейся в образовавшемся радикале. Действительно, при диссоциации молекул, например,  $H_2$ , углеводородов или  $O_2$  с образованием свободных атомов и радикалов затрачивается энергия в сотни кДж/моль, равная энергии разрывающейся связи. Эта энергия остается практически полностью в образованных осколках молекул, которые таким образом оказываются обогащенными энергией, даже находясь в своих основных квантовых состояниях, соответствующих температуре среды, т.е. энергия свободных атомов и радикалов соответствует термически равновесному распределению Больцмана всех частиц реакционной смеси. Однако, у образовавшихся радикалов наряду с указанным избытком энергии появляется свободная валентность, реакция которой с молекулой требует преодоления энергетического барьера, значительно меньшего, чем энергетические барьеры межмолекулярных реакций. Этот второй фактор существеннее, чем просто больший запас энергии в радикале.

В отличие от возбужденных частиц, теряющих избыток энергии излучением или путем столкновений, свободная валентность и избыток энергии свободных атомов и радикалов над энергиями молекул не теряется и не излучается. Если столкновение не приводит к химической реакции, то свободная валентность и связанный избыток энергии, остаются в этих частицах. Свободная валентность и этот избыток внутренней энергии представляет собой наиболее рациональную форму энергии для протекания реакции, поскольку обеспечивает малые энергии активации реакций.

Другая важная особенность свободных атомов и радикалов заключается в том, что в их реакциях с молекулами свободная валентность, передается продукту реакции: образующемуся новому атому или радикалу. Например,



где  $R$  и  $R_1$  – свободные радикалы,  $RH$  – молекула.

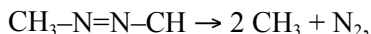
Указанные выше особенности реакций частиц со свободными валентностями определяют распространенность цепных процессов и, как оказалось, ведущую роль цепного механизма в горении газов при любых давлениях [27]. Реакционная способность определяет также силу температурной зависимости скорости. Эти особенности рассмотрены в главах VIII, IX.

Поскольку химическая связь образуется парой электронов, то в реакциях радикалов число неспаренных спинов не изменяется или изменяется на два. В силу этих особенностей время жизни свободных валентностей определяется характеристическим временем лишь реакций их уничтожения, например, реакций рекомбинации или диспропорционирования. Очевидно, что это время несравненно больше, чем время излучения или столкновительной дезактивации.

Реакции рекомбинации частиц со свободными валентностями не требуют преодоления энергетического барьера. Кроме того, образующийся энергетически богатый продукт до своей стабилизации при столкновениях тем легче распадается, чем выше температура. Поэтому константы скорости реакций рекомбинации уменьшаются с повышением температуры.

## § 8. Основные типы реакций образования и гибели свободных атомов и радикалов

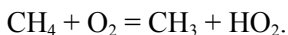
Зарождение радикалов в термических реакциях происходит, например, при диссоциации молекул. В ряде таких реакций затрата энергии на разрыв химической связи частично компенсируется выигрышем энергии за счет одновременного образования новой связи в одном из продуктов. Примером является распад азометана:



в которой одновременно с разрывом двух  $C-N$  связей происходит образование тройной связи в молекуле  $N_2$ . В итоге на образование двух радикалов  $CH_3$  тратится лишь 192 кДж/моль [33], в то время как при образовании этих радикалов из метиламина ( $CH_3-NH_2$ ), протекающем без возникновения новой химической связи, затрачивается 337 кДж/моль [34].

Обычно в реакциях между молекулами образование свободных радикалов с перераспределением атомов или радикалов энергетически более выгодно, чем распад молекул без образования новых связей. Это определяется тем, что затрата энергии на разрыхление химических связей по ходу реак-

ции частично компенсируется выигрышем энергии образования новой связи, как это мы видели на примере распада азометана. Тот же энергетический фактор определяет преимущественное протекание реакций типа



Данная реакция протекает с преодолением энергетического барьера, равного 226 кДж/моль [19,33]. Это на 197 кДж/моль меньше, чем энергия распада связи С–Н в метане и еще меньше чем энергия распада  $\text{O}_2$ . Поэтому реакция протекает не последовательно, через стадию полного разрыва С–Н связи, а в один акт путем перераспределения химических связей. Величина 197 кДж/моль представляет собой энергию образовавшейся связи Н– $\text{O}_2$ .

Если распад молекулы протекает на твердой поверхности, то затрата энергии на разрыв химической связи может быть частично компенсирована энергией адсорбции одного из образовавшихся свободных радикалов. Это облегчает гетерогенное образование свободных радикалов, снижая энергию активации процесса. Такие реакции являются источником радикалов в газовой фазе и приводят зарождению реакционных цепей [1,35]. Скорость таких реакций больше, чем скорость гомогенного зарождения.

Образующиеся в актах зарождения радикалы, реагируя с исходными молекулами, образуют новые радикалы. Например, радикалы  $\text{CH}_3$ , образованные в акте (IV), вступают в реакции:



### **§9. Кинетические особенности реакций свободных атомов и радикалов с валентно – насыщенными соединениями**

Динамика элементарного акта реакций радикалов рассматривается в трудах по теории элементарных реакций и квантовой химии (например, [2–5,36]). В данной же работе эти реакции рассматриваются только в связи их ролью в процессах горения. Из сказанного выше следует, что реакциям свободных атомов и радикалов с валентно-насыщенными соединениями присущи следующие особенности, определяющие их решающую роль в горении и взрыве.

1. Энергии активации, на десятки кДж/моль меньше, чем энергии активации межмолекулярных реакций. Соответственно, при обычных температурах горения константы скорости реакций атомов и радикалов с молекулами в тысячи и десятки тысяч раз больше, чем константы скорости реакций молекул между собой.

2. В силу закона сохранения свободной валентности в реакциях атомов и радикалов с валентно-насыщенными соединениями большая реакционная способность в виде свободной валентности передается вновь образующейся частице.

3. При повышении температуры абсолютные величины констант скорости реакций атомов и радикалов с молекулами возрастают намного сильнее, рост констант скорости межмолекулярных реакций. Соответственно, намного сильнее ускоряются скорости реакций атомов и радикалов с молекулами. Это приводит к усилению роли атомов и радикалов при саморазогреве в ходе горения.

### §10. Реакции активных частиц, приводящие к их размножению. Специфика энергетики

В особом типе элементарных реакций свободных атомов и радикалов происходит увеличение числа свободных валентностей и, значит, размножение реакционноспособных частиц. Важнейшей особенностью таких реакций атомов является то, что энергия увеличения числа атомов или радикалов на десятки кДж меньше, чем при диссоциации молекул. Характерным примером является реакция:



в которой монарадикал H заменяется на монарадикал OH и бирадикал O. Примером реакций свободных радикалов, приводящих к их размножению без участия  $\text{O}_2$  и к разветвлению реакционных цепей, является приведенный в [1] и рассматриваемый в главе VII процесс:



играющий ключевую роль во взрыве и детонации треххлористого азота.

Каждая из образующихся активных частиц начинает новую ветвь реакционной цепи, т.е. такие реакции образуют разветвленную цепь реакций, приводят к дополнительному размножению активных частиц. Таким образом, разветвление цепей является процессом размножения активных частиц, протекающим с преодолением энергетических барьеров намного более низких, чем при диссоциации молекул. Вместе с тем разветвление цепей является процессом быстрого превращения части внутренней энергии исходных реагентов в энергию свободных валентностей, т.е. в наиболее рациональный вид энергии, обеспечивающий высокую реакционную способность.

В результате этого сильно ускоряется расходование исходных веществ, т.е. процесс в целом.

В реакциях радикалов с валентно-насыщенными соединениями особое место занимает класс быстрых реакций прямого замещения атома из многоатомной молекулы атакующим невозбужденным атомом, например,

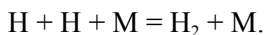
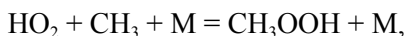
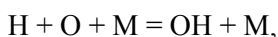


И характеризующимся энергиями активации, значительно меньшими, чем энергии активации реакций отрыва атома атакующим атомам типа (I). Таким газофазным реакциям ранее приписывали энергии активации, наоборот, на несколько десятков килоджоулей большие, чем энергии активации реакций типа (I), рассматриваемых в монографиях, курсах химической кинетики и физической химии в качестве единственного типа реакции свободного атома с молекулой. При этом исходили из квантово-химических расчетов (например, [3,37]). Однако непосредственными измерениями с использованием ЭПР-спектроскопии на примерах реакций атомарного дейтерия с водородсодержащими молекулами [38–40] было показано, что реакции типа (IV) отличаются от реакций отрыва атома типа (I) не только своей принципиально иной природой, но также меньшей энергией активации при таких же (обычных) предэкспоненциальных множителях.

Аналогом реакций типа (IV) является вытеснение атома серы из молекулы  $CS_2$  атомарным кислородом [41–43], играющим важную роль в горении сероуглерода (глава VII). Было обнаружено и изучено также быстрое вытеснение атомарным водородом атомов металлов из их твердых солей [44,45], контактирующих с пламенем водорода.

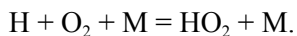
Реакции уничтожения свободных валентностей играют важную роль в горении, поскольку приводят к обрыву цепей. Такие реакции осуществляются в процессах следующих типов.

1. Присоединение радикалов друг с другом, например,

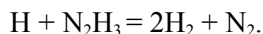
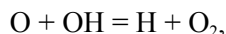
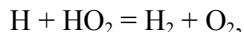


В этих реакциях  $M$  – любая частица, отбирающая избыток энергии рекомбинации или присоединения и этим стабилизирующая образующуюся молекулу. Поскольку скорость рекомбинации двух радикалов пропорциональна произведению их концентраций, то такие реакции называются реакциями квадратичной рекомбинации. Эффективность стабилизации зависит от молекулярного строения третьей частицы  $M$ , от условий резонанса колебаний атомов в этой молекуле и в молекуле, образованной в акте присоединения. Роль таких тримолекулярных квадратичных реакций в процессах

горения значительно меньше роли стадий, скорости которых зависят от концентраций активных частиц линейно, например, реакции:



2. Диспропорционирование, приводящее к уменьшению числа свободных валентностей. Примерами являются следующие реакции, играющие важную роль в процессах горения:



Последние две реакция являются обрывом цепей в процессах окисления и распада гидразина (см. главу XIV).

3. Хемосорбция радикалов на стенках реактора и на поверхности твердых продуктов реакции.

Несмотря на то, что эти реакции экзотермические, в процессах горения они играют тормозящую роль, поскольку сопровождаются уничтожением свободных валентностей.

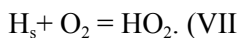
### **§11. Гетерогенные реакции свободных атомов и радикалов, отличные от рекомбинации**

Газофазные процессы горения весьма часто протекают при контакте с твердой поверхностью. Это, поверхности, например, реакторов, относительно узких каналов, различных твердых предметов, находящихся в зоне реакции, поверхности твердых продуктов процесса, диспергированных в реакционном пространстве. В теории горения газов, не учитывая реакции атомов и радикалов, поверхность рассматривается как инертная среда. В теории газофазных цепных процессов единственным химическим свойством поверхности считалась способность адсорбировать атомы и радикалы. Этому гетерогенному процессу, традиционно называемому гетерогенной рекомбинацией, приписывался первый кинетический порядок.

Атомы и радикалы, будучи химически весьма активными благодаря наличию свободной валентности, способны эффективно реагировать со многими материалами в, том числе, твердыми солями. Уже только поэтому

очевидно, что в ходе газофазных атомно-молекулярных реакций химические свойства контактирующей твердой поверхности претерпевают изменения, что сказывается на закономерностях газофазных процессов.

Как по характеру химического акта, так и по роли в цепном горении, особую роль играет класс реакций адсорбированных из газовой фазы атомов и радикалов с молекулярными газофазными компонентами, например, [17,32]:



Скорости таких реакций несравненно больше скоростей реакций зарождения цепей, в силу чего они играют важную роль не только в возникновении, но также в развитии многих процессов горения (см. главу V). Реакции адсорбированных атомов и радикалов с газофазными молекулярными реагентами, отличные от рекомбинации, приводят к неизвестным ранее закономерностям, в том числе к критическим явлениям, к изотермическому самовоспламенению смеси, пульсирующему горению, к гистерезису и к химическому модифицированию поверхности (глава V). Такие реакции, зарегистрированные по эмиссионным спектрам вытесненных атомов металлов, являются одной из причин изменения состава поверхности, контактирующей с пламенем.

Гетерогенные реакции свободных атомов и радикалов играют важную роль в распространении пламени при наличии контакта с твердыми поверхностями (глава X).

## Литература к главе I

1. Семенов Н.Н. Избранные труды. 2005. М.; Т. 3. 499с.
2. Никитин Е.Е. Уманский С.Я. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. 1979. М; Атомиздат. 320 с.
3. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
4. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. 1995. М.; Изд-во МГУ. 347 с.
5. Уманский С. Я. Теория элементарных химических реакций. 2009. М.; Изд-во «Интеллект». 407 с.
6. Басов Н.Г., Ораевский А. Н. Химические лазеры. Сб. Наука и человечество. М.; 1983. С. 259.
7. Bityurin V.A., Bocharov A.N., Filimonova V.A. // 8–th Workshop (international) on Magnetoplasma Aerodynamics. 2003. P. 36. М.; 2014.
8. Starik A.M., Lukhovitskii B.I., Titova N.S. // Кинетика и катализ. 2007. N.48. P.348.
9. Ombrello T., Won S.H., Williams I.Ju.S. // Comb. Flame. 2010. V. 157. N ?
10. Medvedev A.V., Deminsky M.A., Zaitzevsky A.V. // Comb. Flame. 2013. V. 160. N 3. P. 530.
11. Starik A.M., Sharipov A.S., Titova N.S. // Transient combustion and Detonation Phenomena. М.; 2014. Torus Press. P. 78.
12. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. 1988. М.; Высшая школа. 391с.
13. Сивухин Д.В. Общий курс физики. М.; 1979. Т. 2. Наука. 551 с.
14. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. 1974. М.; Наука. 558 с.
15. Bodenstein M., Lutkemeiler H. // Z. Phys. Chem. 1925. Bd. 114. S. 208.
16. Семенов Н.Н. // Журнал физической химии. 1943. Т. 17. № 1. С. 187.
17. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т.13. № 1. С.17.

18. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Сб. Проблемы химической кинетики. 1979. М.; Наука. С. 5.
19. Baulch D.L., C.T. Bowman, Cobos C.J. et al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3. P. 757.
20. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. 2008. Долгопрудный. «Интеллект». 407с.
21. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. 1980. М.; Наука. 478 с.
22. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка. Изд – во ОИХФ РАН. 1992.
23. Большой энциклопедический словарь «Физика». 1998. М.; Изд-во «Большая Российская энциклопедия». Статья «Горение». С. 134.
24. Семенов Н.Н. // Усп. физ. наук. 1940. Т. С. 237, 251.
25. Эммануэль Н.М. Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики 1984. М.; Высшая школа.
26. Ландау Л.Д., Ахеизер, Лифшиц Механика, Молекулярная физика. 2014. М.; 379 с.
27. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. № 1. С. 3.
28. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 11. С.25.
29. Азатян В.В., Болодьян И.А., Копылов Н.П. и др. // Пожаробезопасность. 2015. Т. 21. № 1. С. 18; 2016 Т.22. №1. С. 28.
30. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. 2017. М; Изд.РАН. 448 с.
31. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. №. 2. С.533.
32. Азатян В.В., Шавард А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. Т. 42. № 11. С. 2460.
33. Harding L., Klipperstain S.J. // Comb. Flame. 2007. Vol. 149. N ½. P. 104. 26.
34. Справочник «Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. 1974. М.; Наука. Под. ред. В.Н. Кондратьева».
35. Поляков М.В. // Успехи химии. 1948. Т.17. № 2. С.351.
36. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. 2001.М.; Изд-во «Мир». 519 с.
37. Глессстон С., К. Эйринг, Г. Лейдлер. Теория абсолютных скоростей реакций. М.; 1948. ИЛ. 531с.

38. Азатян В.В., Филиппов С.Б. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. № 3. С. 625.
39. Азатян В.В., Филиппов С.Б. // Известия АН СССР. 1969. №5. С. 1186.
40. Азатян В.В. Кинетика и катализ. // 2002. Т. 43. № 2. С.165.
41. Cooper W.F., Hershberger J.F. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 5405.
42. Singleton D.L., Cvetanovic R.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data 1988. V. 17. P. 1377.
43. Азатян В.В., Шестаков А.Ф. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. №. 5. С. 1.
44. Азатян В.В., Рубцов Н.М., Черныш В. И., Цветков Г.Г. //
44. Семенов Н.Н. Азатян В.В., // Сб. Горение и взрыв, 1972. М.; Наука. С. 625.
45. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К. // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 4.

## ГЛАВА II

### ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ САМОУСКОРЕНИЯ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ

Самоускорением реакции является возрастание ее скорости без внешнего стимулирования, например, без нагревания внешним источником, без облучения светом или ввода извне химически активных компонентов в ходе реакции. Самоускорение происходит в результате того, что за счет внутренней энергии исходных реагентов в ходе их химического превращения увеличивается число реакционноспособных частиц. Такой режим реакции реализуется в результате автокатализа или саморазогрева реакционной системы вследствие тепловыделения в ходе реакции. Во многих процессах образуются компоненты, способные реагировать с сходными веществами с большей константой скорости, чем исходные реагенты между собой даже без саморазогрева. Такого типа реакции, представляют собой различные классы автокатализа, среди которых особое место занимают цепные реакции, протекающие с участием периодически регенерирующихся и в определенных процессах – также размножающихся свободных атомов и радикалов. Благодаря большим скоростям цепные реакции сопровождаются значительным саморазогревом. Повышение температуры, вызванное тепловыделением, увеличивает долю и, значит, число частиц, способных преодолеть энергетический барьер реакции. Самоускорение химических реакций лежит в основе процессов горения, взрыва и детонации.

В определенных условиях самоускорение имеет прогрессирующий характер, т.е. усиливается во времени. В этом режиме одновременно выполняются следующие соотношения:

$$dW/dt > 0 ; \quad d^2W/dt^2 > 0, \quad (1.11)$$

где  $W$  – скорость реакции,  $t$  – время.

Кинетический режим усиливающегося во времени самоускорения реакции с достижением больших скоростей процесса, сопровождающегося излучением и тепловыделением, принято называть воспламенением и развивающимся горением [1–6]. Обычно самоускорение инициируется поступлением в систему энергии от внешнего источника, приводящего к повышению температуры. Если воспламенение происходит без внешнего локального инициирования, например, без участия раскаленных предметов или искры, то обычно его называют самовоспламенением. В зависимости

от условий самовоспламенения может происходить во всем объеме реактора или локально, например, в центре реактора или вблизи твердой поверхности. В силу коренного различия физико-химических механизмов цепного и теплового самоускорения принципиально различными являются также условия реализации и закономерности протекания реакций при этих механизмах.

## §1. Классическая гипотеза о тепловом воспламенении газов

Воспламенение и горение, являющиеся результатом положительной обратной связи скорости реакции только с саморазогревом реакционной системы, принято называть тепловыми. Н.Н. Семеновым [1,2] было показано, что тепловое воспламенение реализуется, если скорость тепловыделения ( $q_+$ ) от химической реакции больше, чем скорость теплоотвода ( $q_-$ ), и при этом с повышением температуры тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод:

$$q_+ \geq q_-, \quad (2.II)$$

$$dq_+ / dT \geq dq_- / dT, \quad (3.II).$$

Знаки равенства в (2.II) и (3.II) относятся к критическому условию теплового воспламенения.

Здесь  $T$  – температура,  $q_+$  – скорость тепловыделения, равная произведению скорости реакции ( $W$ ) и ее теплового эффекта ( $\bar{Q}$ ):

$$q_+ = W\bar{Q}. \quad (4.II)$$

Величина  $q_-$  представляет собой скорость теплоотвода, равная:

$$q_- = \alpha S (T - T_0) / V, \quad (5.II)$$

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

Соотношение (2.II) соответствует лишь к саморазогреву. Соотношение же (3.II) относится к режиму процесса, в котором при повышении температуры скорость тепловыделения возрастает больше, чем скорость теплоотвода. Одновременное выполнение условий (2.II) и (3.II) приводит к прогрессирующему накоплению тепловой энергии в системе и к еще более интенсивному ускорению реакции. Конкуренция тепловыделения и тепло-

отвода в работах [1,2] рассмотрена на базе модели одноактной реакции валентно-насыщенных молекул. Принималось, что в газовой фазе такие реакции при не очень низких давлениях способны обеспечить большие скорости тепловыделения, необходимые для теплового горения. Использовалось выражение для скорости реакции первого кинетического порядка:

$$W = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} C, \quad (6.II)$$

где  $C$  – концентрация исходного реагента. Расходование реагента при этом не учитывалось. Вместе с тем было принято считать, что при повышении температуры скорость реакции и, значит, скорость тепловыделения, возрастают пропорционально функции  $e^{-\frac{E}{RT}}$  [1,2]. Скорость же теплоотвода, как это видно из уравнения (5.II), зависит от температуры линейно.

На *рис. 1.II* представлена зависимость от температуры величины  $q_+$  при разных концентрациях  $C_1, C_2, C_3$ , а также величины  $q_-$  при фиксированной температуре стенки  $T_0$  [2]. При концентрации  $C_1$  (кривая 1) вначале тепловыделение больше теплоотвода. Вследствие этого газ разогреется. Однако при достижении температуры  $T'_1$  скорости теплоотвода и тепловыделения сравниваются, и если бы даже по какой-то причине газ перегревался бы, он снова охладился бы, поскольку теплоотвод превышал бы тепловыделение, как это видно на рисунке. Таким образом, при этой концентрации реагирующий газ лишь разогреется до некоторой температуры, после чего разогрев прекратится. При этой начальной концентрации воспламенение

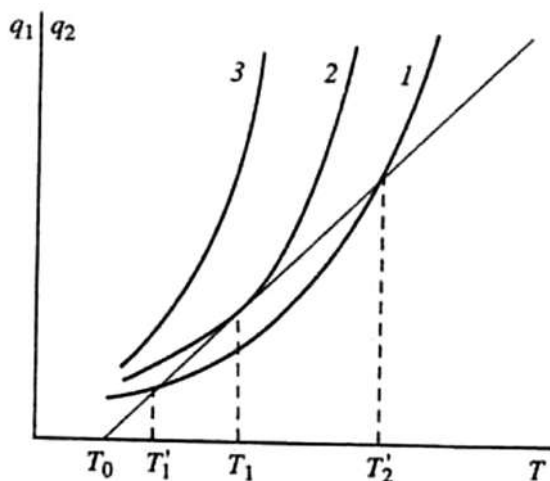


Рис. 1.II. Зависимость  $q_+$  и  $q_-$  от температуры при различных начальных концентрациях реагента [2].

произойдет только в том случае, если температура реакционной смеси повышена выше  $T'_2$ , поскольку, как это видно из рисунка, с повышением температуры, сопровождающим реакцию, скорость саморазогрева в силу показательного характера функции (6.II) все сильнее превышает над скоростью теплоотвода. Поэтому выше определенной температуры наряду с соотношением (2.II) выполняется также неравенство (3.II), происходит воспламенение. При начальной концентрации, равной  $C_3$ , скорости тепловыделения соответствует кривая 3, которая при всех температурах выше прямой скорости теплоотвода. В этом случае тоже газ будет саморазогреваться все быстрее и быстрее, произойдет тепловое воспламенение.

При начальной концентрации  $C_2$ , находящейся между  $C_1$  и  $C_3$  есть температура  $T_c$ , при которой скорости теплоотвода и тепловыделения равны между собой (точка касания). Значит, концентрация  $C_2$  является критической концентрацией самовоспламенения при начальной температуре  $T_0$ . Для установления аналитической связи между температурой воспламенения и концентрацией в работах [1,2] было использовано условие касания функции (4.II) тепловыделения в одностадийной реакции и прямой теплоотвода (5.II). При этом, однако, температурная зависимость скорости реакции была выражена аррениусовской функцией, т.е. изменение концентрации  $C$  в ходе реакции не было учтено.

Подобно подходу работ [1,2], в последующих работах причиной воспламенения, горения и взрыва газов при атмосферном давлении считали и весьма часто считают также в настоящее время только саморазогрев в соответствии с моделью одностадийной реакции между исходными валентно-насыщенными молекулами (например, [3–21]). Поскольку концентрации исходных реагентов в одностадийных процессах монотонно падают, то очевидно, что такие реакции могут самоускоряться только в результате саморазогрева, воспламенение же может иметь только тепловую природу.

Таким образом, в теории теплового горения и в работах, выполненных в соответствии с этой теорией, реакции воспламенения, распространения пламени, взрыва и детонации считают одностадийными, протекающими при участии валентно насыщенных соединений. Таким реакциям приписывают нулевой или первый кинетический порядок, нереально большие предэкспоненциальные множители константы скорости, намного превышающие частоту двойных столкновений, а также нереально большие энергии активации.

В исследованиях [22–26], однако, было показано, что реакции только валентно-насыщенных соединений крайне медленные и не способны обеспечить сколько-нибудь заметный саморазогрев и тем более не обеспечивают горение газов (см. ниже и гл. VIII). Поэтому теория теплового горения газов, учитывающая реакции только валентно-насыщенных соединений, при необходимом учете реальных кинетических параметров

противоречит фактам протекания воспламенения, взрыва и детонации газов. При такой модели остаются необъяснимыми также все фундаментальные закономерности указанных процессов. Эти вопросы рассматриваются в главах VIII–XIII.

## §2. Невозможность теплового воспламенения газов без реакционных цепей

Нереальность одностадийной модели горения, например, водорода или углеводородов с образованием конечных продуктов определяется тем, что для реализации таких реакций требуется, одновременная перестройка всех химических связей в трех сталкивающихся молекулах с преодолением больших энергетических барьеров с образованием новых связей. Кроме того, поскольку молекула  $O_2$  парамагнитная, то элементарные реакции с ее участием, приводящие к образованию  $H_2O$ ,  $CO_2$  и других диамагнитных частиц, затруднены в результате нарушения суммарного спинового момента [8].

Бимолекулярные реакции между исходными молекулами намного быстрее, чем рассмотренные выше, поскольку бинарные столкновения на много порядков чаще тройных столкновений. Но эти реакции также не способны протекать с большой скоростью, необходимой для горения газов в силу очень больших энергий активации и, значит, крайне малых констант скорости, присущих таким реакциям. Например, энергии активации реакций водорода, простейших углеводородов, в том числе метана, этана, этилена непосредственно с  $O_2$  больше 220 кДж/моль [27–29]. Предэкспоненциальные же множители констант скорости, естественно, не могут превышать частоту двойных столкновений, равную  $\approx 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при единичной концентрации. При давлениях до десятков атмосфер характеристические времена таких реакций намного больше характеристического времени теплоотвода, и реакция не может сопровождаться заметным саморазогревом. Действительно, как известно, кинетика реакции второго кинетического порядка, например, в стехиометрической смеси описывается уравнением:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (7.II)$$

где  $C_0$  и  $C$  – начальная и текущая концентрации,  $k$  – константа скорости,  $t$  – продолжительность реакции. Учитывая, что указанной выше энергии активации, например, при 900 К соответствует константа скорости, равная  $9,6 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , убеждаемся, что для расходования лишь 2%, например, метана в смеси 9,1%  $CH_4$  в воздухе (стехиометрия с  $O_2$ ) при 900 К и 100 кПа по-

требуется около 5 минут. Это время в сотни раз больше, чем время теплоотвода из реакторов обычных экспериментов, как это показывает простой расчет по известной формуле Эйнштейна–Смолуховского [30,31]:

$$t_T = \frac{x^2}{2\chi}, \quad (8.11)$$

где  $x$  – характерный линейный размер реактора,  $\chi$  – коэффициент температуропроводности газовой смеси.

Сильное превышение характеристического времени реакции над соответствующим временем теплоотвода означает, что при такой реакции саморазогрев смеси практически отсутствует. Экспериментальные данные, подтверждающие вывод о фактическом отсутствии межмолекулярных реакций, приведены в главах VIII, XII. В главе I (§6 и *рис. 2*) было показано также, что при большой энергии активации очень малы не только константы скорости, но также рост абсолютных величин констант скорости при повышении температуры [26,32]. Очевидно, что при молекулярном механизме реакции воспламенение не может происходить также при разогреве смеси внешним источником. Таким образом, очень малые величины констант скорости межмолекулярных реакций и малая абсолютная величина их роста с температурой исключают выполнение условия (3.11) воспламенения газов. В серии экспериментальных и расчетных работ (например, [26,33–37]) было установлено, что воспламенение, распространение пламени, взрыв и детонация в газах происходят в результате цепной лавины, в ходе развития которой становится все сильнее саморазогрев системы.

Распространение пламени реализуется только путем послойного воспламенения в результате поступления тепла из прилегающей зоны горения в свежую, пока не нагретую смесь. Но это воспламенение, как мы увидели выше, невозможно без активного участия свободных атомов и радикалов. Поскольку межмолекулярные реакции крайне медленные, то как это показано в главе VIII, даже после сильного локального инициирования воспламенения тепло быстро рассеивается, и горение прекращается.

Из очень малых скоростей газозависимых межмолекулярных реакций следует, что схема теплового воспламенения, приведенная выше (*рис. 1.11*), может быть отнесена только к конденсированной реакционной системе, где концентрации в тысячи раз выше и, значит, частота бинарных столкновений на шесть порядков больше. В газовой же фазе условия воспламенения (2.11) и (3.11) могут реализоваться только благодаря большим величинам констант скорости чередующихся реакций высокоактивных частиц: свободных атомов и радикалов в цепном процессе [23,26]. Еще большую роль играет специфический характер температурной зависимости скорости цепных реакций. Особенности процессов цепного горения, взрыва и детонации рассматриваются в главах IX–XI.

В распространении пламени внешним источником нагревания пока еще свежей смеси является прилегающая зона. Эта зона является источником не только тепла, но также источником активных промежуточных частиц, которые поступают в свежую смесь вместе с теплом. При достижении критической температуры перехода реакции в режим цепного самовоспламенения в свежей смеси происходит воспламенение. Тем самым обеспечивается послойное воспламенение при распространении пламени. После возникновения цепной лавины, т.е. цепного самовоспламенения, в ходе его развития начинает сказываться роль саморазогрева. Но это еще не взрыв, который рассматривается в гл. XI.

В ряде цепных процессов, например, в процессах окисления сероуглерода, силана, распада треххлористого азота, размножение свободных атомов и радикалов происходит не только в их реакциях с исходными реагентами, но с заметной скоростью также в реакциях этих активных частиц между собой. Такие реакции способны приводить к самоускорению, к воспламенению и распространению пламени даже без влияния саморазогрева реакционной смеси [38–43].

Воспламенение и взрыв могут происходить также при неразветвленно цепном механизме. Примерами являются реакции водорода с хлором распада гидразина, протекающие с большой скоростью, благодаря большим величинам констант скорости продолжения цепей [44], сильному росту их абсолютной величины с температурой, а также реализации специфической очень сильной температурной зависимости скорости, рассмотренной в главе IX в работе [44].

## Литература к главе II

1. Семенов Н.Н. // Успехи физических наук. 1940. Т. 23. № 1. С.251.
2. Семенов Н.Н. Избранные труды. 2005. М.; Наука. Т. 3. 499 с.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. 2008. Долгопрудный. «Интеллект». 407с.
4. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. 1980. М.; Наука. 478 с.
5. Большой Энциклопедический словарь «Физика». 1998. М.; Изд-во «Большая Российская Энциклопедия». Статья «Горение». С. 134.
6. Вильямс Ф.А. Теория горения. М.; Наука. 1971. 615 с.
7. Щетинков Е.С. Физика горения газов. 1965. М.; Наука. 414 с.
8. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
9. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка. Изд-во ОИХФ РАН. 1992. 160 с.
10. Бабкин В.С. Дисс. д-ра ф.-м. наук. ИХФ РАН. 1993.
11. Kislov V.M., Salgansky E.A., Manelis G.B. // Proc. International Seminar Non-equilibrium Processes. М.; Torus Press. 2005. P.247.
12. Kim N.J.// Comb. Flame .2009. Vol. 156. P. 132–138.
13. Tang S., Chernovsky M.K., Jen H.J. // Comb. Flame. 2010. Vol. 157. P. 118–126.
14. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. // Теория горения и взрыва. 2012. М.; Изд-во «Юрайт». 435 с.
15. Девисилов В.А., Дроздов Г.И., Тимофеева С.С. Теория горения и взрыва. М.; 2012. «Форум». 351с.
16. Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50.
17. Какуткина Н.А., Коржавин А.А., Манжос Е.В., Рычков А.Д. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С.3.
18. Орленко Л.П. Физика взрыва и удара. 2008. М.; Физмат лит. 304 с.

19. Даниленко В.В. Взрыв. Физика, техника, технология. М.; 2010. Энергоатомиздат. 781с.
20. Сабденов К.И. Химическая физика. 2017. Т.36. № 11. С. 39.
21. Бабкин В.С., Сеначин П.К. Процессы горения газов в ограниченных объемах. 2017. Барнаул. Изд-во АлтТГУ. 143 с.
22. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 512.
23. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 12. С. 1121.
24. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405
25. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1731.
26. Азатян В.В. Цепные реакции в горении, взрыве и детонации газов. М.; 2017. Изд. РАН. 448 с.
27. Michael J.V., Sutherland J.W., Harding L.B., Wagner A.F. // Proc. Comb. Inst. 2000. Vol. 28. P. 1471.
28. Baulch D.L., C.T. Bowman, Cobos C.J. at al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3. P. 757.
29. Harding L., Klipperstain S.J. // Comb. Flame. 2007. Vol. 149. N ½. P. 104.
30. Сивухин Д.В. Общий курс физики. М.; 1979. Т. 2. Наука. 551 с.
31. Ландау Л.Д., Ахеизер А.И., Лифшиц Е.М. Механика, Молекулярная физика. 2014. М.; 379 с.
32. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т.56. № 1. С.3.
33. Азатян В.В. , Болодьян И.А., Копылов Н.П. и др. // Пожаробезопасность. 2016. Т. 34. № 1.
34. Петрова Л.Д. Азатян В.В., Баратов А.Н. и др. Сб. Горение и взрыв. 1977. М.; Наука. С. 625
35. Азатян В.В., Андреева Н.В., Эльнатанов А.И. // Химическая физика. 1988. Т. 7. №. 6. С.821.
36. Азатян В.В., Павлов В.А. Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2005. Т.46. № 6. С. 835..
37. Azatyun V.V. // J. Chem. Chem. Eng. 2013. V. 7. N6. P. 577.
38. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Ленинград.1934. Госхимтехиздат. 555 с
39. Воронков В.Г., Семенов Н.Н. // Журнал физической химии. 1939. Т.13. С.1695.
40. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.

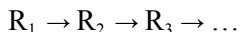
41. *Азатян В.В., Бородулин Р.Р., Маркевич Е.А.* // Кинетика и катализ. 1974. Т.16. № 5. С.1610.
42. *Азатян В.В., Айвазян Р.Г. Шавард А.А. и др.* // Химическая физика. 1985. Т. 4., № 10. С. 1409.
43. *Азатян В.В., Гагарин С.Г., Захарьин В.И. и др.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 26. № 1. С.225.
44. *Азатян В.В., Борисов А.А.* // Кинетика и катализ. 2017. Т.58. № 4. С. 377.
45. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 2020. Т.61. № 3. С. 291.

## ГЛАВА III

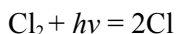
### ОСОБЕННОСТИ ГАЗОФАЗНЫХ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Основные положения теории цепных реакций и отдельные ее разделы представлены в классических работах Н.Н. Семенова (например, в [1–5]), С. Хиншельвуда [6,7] и в ряде других монографий (например, [8–10]), в курсах химической кинетики и во многих научных статьях. В данном разделе книги известные закономерности неразветвленных цепных процессов излагаются в той мере, какая необходима для рассмотрения новых результатов.

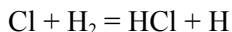
В главе I (§7) было сказано, что в силу закона сохранения свободной валентности, в реакциях свободных радикалов с валентно-насыщенными молекулами наряду с молекулярными продуктами образуются также новые радикалы. Таким образом, происходит последовательное превращение одних свободных радикалов в другие:

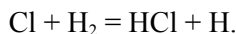
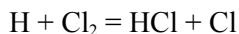


до тех пор, пока радикалы не вступают в реакции рекомбинации или диспропорционирования (глава I) или же не адсорбируются на твердой поверхности, в результате чего свободные валентности уничтожаются. Благодаря закону сохранения четности числа свободных валентностей активные частицы в реакциях с исходными молекулами регенерируются и, таким образом, образуются реакционные цепи. Поскольку число различных типов радикалов, участвующих в данной реакционной системе, как правило, невелико, то во многих реакционных смесях на некоторой стадии процесса образуется свободный радикал, который уже принимал участие в одной из предыдущих стадий. Тогда последовательность реакций периодически повторяется. Простейшим примером процессов с многократно повторяющимися стадиями является реакция водорода с хлором, в которой после распада молекулы хлора, вызванного, например, поглощением света,



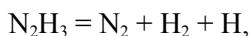
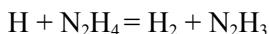
протекают следующие повторяющиеся реакции:





Последовательность многократно повторяющихся реакций с участием чередующихся промежуточных продуктов называется цепным процессом. Этот класс реакций был открыт М. Боденштейном на примере фотохимического хлорирования водорода [11]. Показателем цепного характера этой реакции является очень большое число молекул HCl, образующихся от одного поглощенного кванта света. В таких процессах исходные реагенты расходуются в основном в реакциях с активными промежуточными продуктами. Приведенный выше механизм этой реакции был предложен Нернстом [12].

Другим примером газофазной неразветвленной цепной реакции является распад гидразина:



механизм которого был установлен на основании исследований комплексным использованием кинетических методов и ЭПР – спектроскопии [13–15] (см. главу IV). По цепному механизму протекают также процессы хлорирования углеводородов и многие реакции крекинга этих соединений.

Чередующиеся активные промежуточные частицы, в данных примерах: атомы H, Cl и радикал  $\text{N}_2\text{H}_3$  – называются также носителями цепей (НЦ). В приведенных примерах развитие цепей протекает без увеличения числа НЦ и, соответственно, без увеличения числа ветвей цепи в ходе ее развития. Такие реакционные цепи называются неразветвленными.

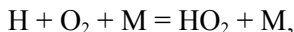
## 1. Характеристики основных стадий неразветвленных цепных реакций

Реакционные цепи зарождаются в реакциях образования свободных атомов и радикалов из валентно-насыщенных молекул. Эти активные частицы своими многократно повторяющимися реакциями образуют реакционные цепи. Зарождение может протекать спонтанно в тепловых реакциях исходных реагентов или при искусственном иницировании, например, с помощью искрового разряда или путем фотохимического распада исходных молекул. Поскольку термические межмолекулярные реакции образования НЦ, необходимые для возникновения цепи, крайне медленны, то в развившемся цепном процессе исходные реагенты расходуются практически только в реакциях с носителями цепей в силу очень больших величин констант скорости реакций атомов и радикалов. Реакции же между исходными молекуляр-

ными компонентами в развившемся цепном процессе практически не играют роли.

Актами продолжения цепи являются реакции НЦ, в которых эти частицы регенерируются. Примерами продолжения цепей являются упомянутые выше реакции атомов Cl с  $H_2$  и с  $CH_4$ , атомов H с  $Cl_2$  и с  $N_2H_4$ .

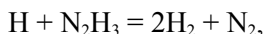
Обрывом цепи являются реакции радикалов, участвующих в цепном процессе, приводящие в итоге к уничтожению свободной валентности. При относительно невысоких температурах к обрыву цепей приводят, например, реакции типа:



с образованием малоактивного радикала в той мере, в которой этот радикал не участвует в развитии основной реакционной цепи.

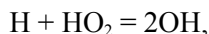
Н.Н. Семеновым было обращено внимание на то, что в развившемся цепном процессе в определенных условиях важную роль играют реакции активных промежуточных продуктов между собой, приводящие к обрыву или разветвлению цепей [3,15]. Такие реакции им были названы, соответственно, отрицательным и положительным взаимодействием цепей. Поскольку скорости реакций активных частиц между собой пропорциональны произведению их концентраций, такие реакции называют также квадратичными или нелинейными по концентрациям носителей цепей. В качестве отрицательного взаимодействия цепей весьма часто рассматривается тримолекулярная квадратичная рекомбинация активных частиц. Таким реакциям необоснованно приписывают даже важную роль в цепном процессе (например, [16,17]). Между тем, из величин констант скорости тримолекулярных реакций квадратичной рекомбинации следует, что скорости таких реакций несравненно меньше скоростей основных стадий цепного процесса даже при атмосферном и умеренно высоких давлениях.

Отрицательным взаимодействием цепей являются также реакции диспропорционирования активных частиц, приводящие к уменьшению числа свободных валентностей. Благодаря малым энергиям активации некоторые из таких реакций играют важную как при атмосферном давлении, так и в разреженном пламени. Примером служит реакция:



являющаяся одной из основных актов обрыва цепей в процессе распада гидразина [15].

Положительное взаимодействие цепей в разветвленно-цепных процессах в работе [5] рассмотрено на примере реакции:



в которой из одного активного и одного неактивного промежуточных продуктов образуются два активных носителя цепей. В указанной работе

показано, что такого типа реакции приводят к расширению границ области самовоспламенения и к нетепловому распространению зоны реакции.

Звено цепи – это многократно повторяющаяся совокупность небольшого числа элементарных реакций НЦ, в ходе которых эти частицы регенерируются, а в ряде процессов также размножаются. В рассмотренном процессе хлорирования водорода звено состоит из двух реакций: реакции атомов H с Cl<sub>2</sub> и реакции атомов Cl с H<sub>2</sub>. В реакции крекинга гидразина звено цепи состоит из реакции атомов H с N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> и реакции распада N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> с регенерацией атомов H (глава XIV).

Основными факторами, определяющими преимущество цепного пути по сравнению с нецепным механизмом, являются: малые энергетические барьеры лимитирующих стадий по сравнению с энергиями активации межмолекулярных реакций и регенерируемость частиц со свободной валентностью в их реакциях с валентно-насыщенными соединениями.

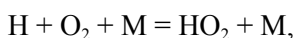
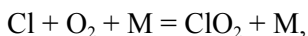
## 2. Кинетические особенности реакций с неразветвленными цепями

Из приведенных выше примеров хлорирования водорода и пиролиза гидразина следует, что неразветвлено-цепной процесс схематически можно представить следующей схемой:



где: x и y – активные частицы, A и B – исходные молекулярные реагенты, P – конечный продукт.

Линейный характер зависимости скорости обрыва цепей от концентрации активного центра реализуется при гетерогенной гибели активных центров, а также в их реакциях с молекулярными компонентами, приводящих к образованию малоактивных продуктов. Например, примеси кислорода сильно тормозят реакцию хлора с водородом. Это вызвано быстрыми реакциями O<sub>2</sub> с атомами H и Cl:



в которых НЦ заменяются на малоактивные радикалы, не способные участвовать в цепном процессе. Эти две реакции представляют собой тримолекулярный линейный обрыв.

В приведенной выше обобщенной схеме реакции учитывается обрыв цепей при участии того, носителя цепей, который в продолжении цепей участвует с меньшей константой скорости  $i$ , значит, лимитирует скорость развития цепей. В качестве такого НЦ выбран  $y$ . В реакции хлорирования водорода менее активным носителем цепей является  $Cl$ , поскольку константа скорости реакции атома  $Cl$  с  $H_2$  меньше константы скорости реакции атома  $H$  с  $Cl_2$  [19,20]. Соответственно, обрыв цепей происходит в основном при участии атомарного хлора.

На основании реакций (0) – (III) кинетика изменения концентраций компонентов реакционной системы выражается следующими уравнениями:

$$W = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{\omega_o}{2} + k_1[y][A], \quad (1.III)$$

$$\frac{d[y]}{dt} = \omega_o + k_1[x][A] - k_2[y][B] - k_3[y], \quad (2.III)$$

$$\frac{d[x]}{dt} = -k_1[x][A] + k_2[y][B], \quad (3.III)$$

где  $\omega_o$  – скорость зарождения цепей в реакции образования НЦ  $y$ ,  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакций продолжения цепей  $k_2$  – эффективная константа скорости обрыва цепей. В квадратных скобках приведены концентрации соответствующих компонентов.

В уравнении (1.III) число 2 в знаменателе учитывает, что в этом акте зарождения согласно стехиометрии реакции (0) скорость расходования исходного реагента вдвое меньше скорости образования НЦ. Поскольку рассматривается случай  $k_1 \gg k_2$ , то концентрация  $x$  значительно меньше концентрации  $y$ , и в силу установления частичных квазистационарных концентраций (глава V) можно концентрацию  $x$  считать стационарной:

$$\frac{d[x]}{dt} = -k_1[x][A] + k_2[y][B] = 0,$$

и, значит,

$$k_1[x][A] = k_2[y][B]. \quad (4.III)$$

С учетом этого выражения уравнение (2.III) запишется в виде:

$$\frac{d[y]}{dt} = \omega_o - k_3[y], \quad (5.III)$$

Константа скорости исходных реагентов между собой крайне мала. Поэтому расходование веществ по реакции (0) тоже незначительно. При не-

глубоких степенях превращения концентрации исходных веществ можно считать неизменными.

Кинетике изменения концентрации активных частиц во времени при неизменной температуре соответствует следующее выражение, получаемое интегрированием уравнения (5.III) от начала цепной реакции до того времени, когда расходование исходных реагентов еще невелико, и значит, пока величина  $\omega_o$  неизменна:

$$[y] = \frac{\omega_o}{k_3} (1 - e^{-k_3 t}). \quad (6.III)$$

Из выражений (5.III) и (6.III) видно, что при постоянной температуре и, значит, постоянной величине  $k_3$ , скорость роста концентрации носителей цепей монотонно падает по мере их накопления и становится равной нулю при достижении концентрацией  $y$  значения:

$$[y]_{ст} = \frac{\omega_o}{k_3}. \quad (7.III)$$

Выражение (6.III), так же, как и (5.III), показывает, что в изотермическом неразветвленно-цепном процессе концентрация активных частиц возрастает, но скорость этого роста монотонно уменьшается и при  $t > \frac{3,5}{k_3}$  достигает стационарного значения, выражаемого уравнением (7.III).

Для нахождения зависимости скорости цепной реакции от времени заменим в уравнении (1.III)  $k_1 [x][A]$  на равную величину  $k_2 [y][B]$  согласно равенству (4) и подставим значение  $y$  из выражения (7.III) в (3.III). В результате получается уравнение:

$$W = -\frac{d[B]}{dt} = \omega_o \left\{ \frac{1}{2} + \frac{k_2}{k_3} [B] (1 - e^{-k_3 t}) \right\} \quad (8.III)$$

Видно, что скорость цепного процесса превышает скорость зарождения цепей тем сильнее, чем больше скорость продолжения цепей превышает скорость обрыва, т.е. чем больше величина дроби  $\frac{k_2}{k_3} [B]$ .

Из сказанного выше и из уравнения (8.III) следует, что в изотермических условиях рост скорости неразветвленно-цепного процесса во времени не имеет прогрессирующего характера. Усиливающееся во времени ускорение роста концентраций активных частиц и прогрессирующий рост скорости процесса возможны только при саморазогреве реакционной смеси, поскольку при повышении температуры возрастают константы скорости зарождения и продолжения цепей. Важной особенностью кинетики неразветвленно-цепных реакций является переход в режим воспламенения, несмотря на отсутствие реакции размножения активных частиц. При большой величине  $\frac{k_2}{k_3} [B]$  и относительно медленном теплоотводе может происходить тепловое воспламенение при цепном механизме (цепно-тепловое воспламенение)

и даже переход воспламенения во взрыв, т.е. в режим такого быстрого протекания горения, при котором выделившееся тепло не успевает отводиться от непосредственного очага реакции, и возникает скачок давления и температуры. Этому способствуют большие величины константы скорости разветвения цепей  $k_2$  и скорости зарождения. Такой режим процесса реализуется, например, в смеси  $\text{Cl}_2$  с  $\text{H}_2$  при интенсивном облучении видимым светом, а также при распаде гидразина (глава V).

Одна из важнейших особенностей изотермических неразветвленно-цепных реакций состоит в том, что при прекращении инициирования цепей процесс затухает, концентрации атомов и радикалов, а также величина скорости процесса монотонно падают до нулевого значения, что видно также из уравнения (8,III). При этом в хорошем согласии с уравнением (5,III) в изотермических условиях концентрация  $[Y]$  и скорость процесса во времени уменьшается экспоненциально.

Скорости расходования исходного реагента на начальных стадиях изотермического неразветвленно-цепного процесса с квадратичным обрывом цепей соответствует уравнение:

$$W = \omega_0 + k_2[B]n = \omega_0 + k_2[B]b \frac{1 - \exp(-2k_4bt)}{1 + \exp(-2k_4bt)} \quad (9,III)$$

где  $k_2$  и  $k_4$  – константы скорости продолжения и обрыва цепей,  $[B]$  – концентрация исходного реагента, величина  $b$  равна:

$$b = \sqrt{\frac{\omega_0}{k_4}}$$

Из выражения (9,III) следует, что в небольших степенях расходования исходных реагентов скорость разветвленно-цепного процесса даже при неизменной температуре возрастает во времени. Однако темп этого роста скорости монотонно уменьшается до достижения стационарного значения, равного  $k_2[B]b$ .

Важной особенностью газофазных неразветвленно-цепных реакций является относительно легкий переход к взрыву. При значительных скоростях процесса происходят воспламенение, взрыв и детонация, несмотря на отсутствие разветвления цепей. Эта особенность неразветвленных цепных реакций определяются не только малой величиной энергии активации лимитирующей стадии, обеспечивающей большую константу скорости и большую скорость тепловыделения, но также реализацией специфической, очень сильной зависимости скорости от температуры, аналогичной температурной зависимости скорости разветвленно-цепных процессов, рассмотренной в главе IX.

В некоторых процессах распад промежуточного компонента сопровождается образованием молекулярного компонента с выигрышем энергии, в результате чего константа скорости реакции распада оказывается увели-

ченной. Например, константа скорости реакции распада радикала  $N_2H_3$  велика, благодаря одновременному образованию в этом акте молекулы азота (см. главу XIV) и вызванному этим уменьшению энергии активации. С повышением температуры, сопровождающим распад, абсолютные величины констант скорости таких реакций, в которых величины  $k$  значительно больше констант скорости обычных реакций распада, сильно возрастают в соответствии с выражением (25.1):

$$dk = k \frac{E}{RT^2} dT.$$

Сильно возрастает также скорость реакции распада в целом. В основном большими величинами констант скорости ключевых стадий реакционных цепей распада гидразина следует объяснить относительно легкий переход процесса во взрыв и в детонацию [15] (глава XIV). Таким режимам пиролиза гидразина посвящены, например, обзоры [21,22]. Роль специфического закона температурной зависимости скорости реакций горения рассмотрена в работах [23,24] и в главах VIII – XII.

В особом типе неразветвленных цепных процессов, в том числе, важных для практики, зарождение цепей протекает также при участии промежуточных молекулярных продуктов. Возникающие в этих реакциях цепи тоже неразветвленные, но по ходу процесса число цепей возрастает. Соответственно, прогрессирующим образом, но замедленно увеличивается скорость цепного процесса. Своими кинетическими особенностями такие реакции имитируют многие закономерности разветвленно-цепных процессов. Такой механизм неразветвленных цепных реакций, выявленный и изученный Н.Н. Семеновым, был назван вырожденным разветвлением цепей [3,5]. Такие процессы играют важную роль в медленном окислении углеводов.

### 3. Длина неразветвленной реакционной цепи как мера цепной природы процесса

Из коренного различия особенностей процесса по цепному и нецепному пути следует, что закономерности химического процесса определяются тем, в какой мере реакция протекает по тому или иному пути. Выяснение доли исходных веществ, реагирующих по цепному механизму, необходимо для правильной интерпретации закономерностей процесса, а также для подбора методов управления им. Количественной характеристикой вклада цепного механизма в процесс является длина реакционной цепи. Эта величина представляет собой отношение скорости расходования исходного реагента по цепному пути к скорости его расходования в молекулярной реакции, образования носителя цепи. Длина цепи равна среднему числу звеньев, реализующихся в результате одного акта зарождения:

$$\nu = \frac{w_p}{\omega_o}, \quad (9.III),$$

где  $w_p$  и  $\omega_o$  – скорости цепной реакции и акта зарождения цепей из исходных молекул [5].

В стационарном режиме неразветвленной цепной реакции скорость зарождения равна скорости обрыва цепей. Поэтому длина цепи равна:

$$\nu_{ст} = \frac{w_p}{w_{обр}}, \quad (9a.III)$$

где  $w_p$  и  $w_{обр}$  – скорости развития и обрыва цепей, соответственно. Если обрыв цепей протекает

по первому кинетическому порядку, то отношение  $\frac{w_p}{w_{обр}}$  равно величине  $\frac{k_2}{k_3}[B]$  входящей в выражение (8), приведенное в предыдущем параграфе.

Отношение скоростей реакций продолжения и обрыва цепей равно отношению вероятностей этих процессов. Если совокупность основных реакций процесса известна, то для расчета стационарной длины цепей удобнее рассмотреть отношение указанных вероятностей. Обозначив эти вероятности аналогично [3,5] через  $\alpha$  и  $\beta$  выражение длины цепей можем записать в виде:

$$\nu_{ст} = \frac{\alpha}{\beta}, \quad (10.III)$$

что идентично выражению, полученному в [3] путем вычисления математического ожидания длины цепей.

Поскольку реакция по цепному пути протекает быстрее, чем по молекулярному пути, то большая длина цепи определяет также величину скорости процесса в целом. Если в акте зарождения возникают две активные частицы, то согласно стехиометрии, скорость расходования исходного компонента в этом акте вдвое меньше скорости образования активных частиц в этом акте. Поэтому суммарная скорость расходования исходного реагента равна:

$$W = \frac{\omega_o}{2} + w_p,$$

где  $w_p$  – скорость расходования на стадиях развития цепи. Подставив в это уравнение величину  $w_p$  из (9.III), получаем скорость процесса, выраженную через длину цепей:

$$W = \omega_o \left( \frac{1}{2} + \nu \right), \quad (11.III)$$

Отсюда видно, что чем длиннее реакционная цепь, тем больше скорость реакции и тем больше ее закономерности определяются законами цепных процессов. Если  $\nu > 10$ , то можно считать, что реакция протекает практически только по цепному пути и скорость пропорциональна длине цепи:

$$W = \omega_o \nu = \omega_o \frac{k_2}{k_3} [B] \quad (12.III)$$

Зависимость скорости и длины цепи от температуры рассматривается в главе IX.

Иногда цепные реакции называют аналогами автокатализа. В обоих типах процессов саморазогрев не является необходимым для самоускорения. Однако автокатализ конечным продуктом коренным образом отличается от цепного процесса следующими особенностями.

1. Регенерирующийся в автокатализе конечный продукт химически малоактивен. Соответственно, автокатализ конечным продуктом протекает намного медленнее цепного процесса.
2. Нет реакции гибели катализирующего компонента. Поэтому нет критических явлений.
3. В той мере, в какой автокатализ протекает между валентно-насыщенными соединениями, эффективное ингибирование невозможно.

## Литература к главе III

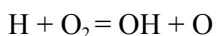
1. Семенов Н.Н. // Z. Phys. V. 46, p. 109. 1927.
2. Семенов Н.Н. // ЖРФХО, ч. физ. Т. 60, с. 271. 1928.
3. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Ленинград. 1934. Госхимтехиздат. 555 с.
4. Семенов Н.Н. // Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва. М.; 1969. Издательство «Знание». 95 с.
5. Семенов Н.Н. Избранные произведения. 2005. М.; Наука. Т.3.
6. Hinshelwood C., Thomson // Proc. Roy. Soc. 1929. V.122. p. 610.
7. Hinshelwood C.N., Williamson A.T. «The reaction between Hydrogen and Oxygen». 1934. New York. Oxford University Press.
8. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.; 1981. 293 с.
9. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
10. Denisov E.T., Azatyan V.V. Inhibition of Chain Reactions. 2000. London. Foundation for International Scientific and Education Corporation. 337 p. Gordon and Breach Publishers S.A.
11. Bodenstein M. // Z. phys. Chem. 1913. V. 85. P. 329. Z. Elektroch. 1916. V.22. p. 53.
12. Nernst W. // Z. Elektroch. 1918. V. 24. P. 335.
13. Азатян В.В., Мкрян Т.Г., Саркисян Э.Н., Чобанян С.В. // Сб. Горение и взрыв. Материалы IX Всесоюзного симпозиума. 1989. М.; Наука. С. 22.
14. Азатян В.В., Мкрян Т.Г., Саркисян Э.Н., Чобанян С.В. // Химическая физика. 1991. Т.10. № 3. С. 331 – 346.
15. Азатян В.В., Борисов А.А. // Химическая физика. 2017. Т.37. № 4. С. 377.
16. Мержанов А.Г. Хайкин. Теория волн горения в гомогенных средах. 1992. Изд-во РАН. Черноголовка. 161 с.
17. Rubtsov N.M., Seplyarski B.S. // Mendelev. Communications. 2008. V.18. 105.
18. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т.13. № 1. С.17.

19. *Seely J.V., Jeal J.T., Molina M.J.* // Intern. J. Chem. Kinetics. 1993. V. 25. P. 571.
20. *Baulch D.L., C.T. Bowman, Cobos C.J. et al.* // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3. P. 757.
21. *Васильев А.А., Валишев А.И., Васильев В.А., Панфилов Л.В.* // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36. № 3. С. 81.
22. *Konnov A., De Bruyn J.* // Comb. Flame. 2001. V. 124. N1. P. 106.
23. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. №. 3. С. 291.
24. *Азатян В.В., Болодьян И.А., Гордиенко Д.М., Прокопенко В.М.* // Журнал Физической химии 2020. Т. 94. №6.

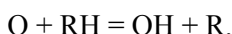
## ГЛАВА IV

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ПРИСУЩИЕ РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНОМУ МЕХАНИЗМУ ПРОЦЕССОВ

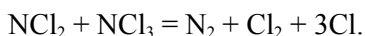
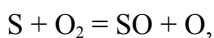
В ряде реакций свободных атомов и радикалов происходит увеличение числа свободных валентностей. При этом обычно первоначально образуются бирадикалы. Например,



Бирадикалы в своих реакциях приводят к увеличению числа активных частиц. Например,



Другими примерами размножения активных частиц при их участии являются:



В реакции бирадикала S образуются два новых бирадикала. В третьей реакции размножение атомов Cl происходит за счет энергии образования молекулы N<sub>2</sub> из двух атомов азота, находящихся первоначально в разных молекулах.

Благодаря закону сохранения четности числа свободных валентностей, активные частицы в реакциях с исходными молекулами регенерируются и также в своих реакциях образуют реакционные цепи. Однако в данном случае появляются новые ветви, и таким образом цепь разветвляется. Например, в смеси водорода с воздухом в каждой из многократно повторяющихся звеньев цепи очень активные частицы OH и O реагируют с H<sub>2</sub> с образованием атомов H и новых радикалов OH. В силу малых величин энергий активации, размножение активных частиц–носителей цепей (НЦ) в реакциях при их участии протекает несравненно быстрее, чем их образование в реакциях термического распада. Даже самая большая энергия активации из приведенных выше реакций активных частиц, относящаяся к реакции атомов H с O<sub>2</sub> (70 кДж/моль), на много десятков кДж/моль меньше энергий ак-

тивации межмолекулярных реакций и энергий диссоциации молекул. В реакциях активных частиц, приводящих к их размножению, значительная часть внутренней энергии исходных реагентов используется для создания новых частиц с высокой химической активностью. Если размножение имеет лавинный характер, то в реакциях с этими частицами исходные реагенты расходуются с прогрессирующим самоускорением, т.е. происходит цепное воспламенение. Самоускорение завершается в результате расходования исходных реагентов.

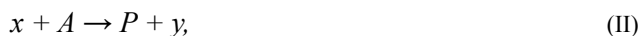
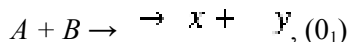
Большие концентрации атомов и радикалов в пламени регистрируются методами спектроскопии (ЭПР и лазерного магнитного резонанса, оптической и масс-спектроскопией. (например, [1–7]). Для цепного воспламенения саморазогрев не является необходимым. Например, в области нижнего предела самовоспламенения паров фосфора с кислородом давление не превышает 6 Па [8–10]. При таких низких давлениях саморазогрев практически отсутствует, поскольку характеристическое время теплоотвода из реактора меньше тысячной доли секунды и во много раз меньше характеристического времени реакции, т.е. времени тепловыделения. Воспламенение протекает при комнатной температуре, и при этом температура фактически не повышается. Таким образом, уже только в силу этих особенностей реакции воспламенение паров фосфора вызвано только цепной лавиной, даже если не считать наличие верхнего предела самовоспламенения, невозможного без разветвления цепей. Однако при заметных скоростях реакций цепное горение сопровождается саморазогревом.

Класс разветвленно-цепных реакций был открыт на примерах воспламенения смесей паров фосфора с кислородом Н.Н. Семеновым [8–10] и водорода с кислородом С. Хиншельвудом [11,12] при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления. Низкие давления, определяющие практическое отсутствие саморазогрева, а также специфика критических явлений, в том числе, наличие второго предела самовоспламенения, указывали на нетепловую природу горения. Было установлено, что воспламенение обусловлено лавинным размножением активных промежуточных частиц, которые в реакциях с исходными веществами регенерируются и размножаются [8–15]. В хорошем согласии с предсказанием теории в разреженном пламени различного типа соединений были идентифицированы свободные атомы радикалы в концентрациях, на несколько порядков величины, превышающих равновесные значения [1–7]. Были обнаружены и интерпретированы неизвестные до этого закономерности, не имеющие аналогов в тепловом горении. Эти явления рассматриваются в последующих разделах книги.

В настоящее время известно, что разветвленно-цепной механизм играет решающую роль в газофазных процессах горения органических и многих других соединений не только при крайне низких давлениях, как это считалось до недавнего времени, но также при более высоких давлениях, важных

для техники (глава VIII). В данном разделе вкратце излагаются известные положения теории цепных процессов, с некоторыми новыми результатами, относящимися к области низких давлений, позволяющих выдвинуть на первый план именно химические факторы.

Схематически разветвленно-цепная реакция состоит из следующих основных стадий [8,15]:



Здесь  $A$  и  $B$  – исходные молекулярные реагенты,  $x$ ,  $y$  – монадикалы,  $z$  – бирадикал. В реакции  $(0_1)$  из валентно-насыщенных молекул зарождаются активные промежуточные продукты – атомы и радикалы. Однако образующиеся в очень медленной реакции  $(0_1)$  активные частицы вступают в быстрые реакции (I) – (III), в которых они регенерируются и размножаются.

### §1. Два изотермических кинетических режима разветвленно-цепных реакций

В разветвленно-цепных процессах так же, как и в процессах с неразветвляющимися цепями, исходные реагенты расходуются в реакциях между собой и в большей мере с носителями цепей. Скорость расходования исходного вещества равна:

$$W = -d[B]/dt = \frac{w_0}{\gamma} + k_p n [B]. \quad (1.IV)$$

где  $[B]$  и  $n$  – концентрации исходного реагента и, соответственно, тех активных частиц –носителей цепей (НЦ), реакции которых лимитируют расходование исходного реагентов,  $w_0$  – скорость реакции исходных веществ между собой, приводящей к зарождению НЦ,  $k_p$  – эффективная константа скорости носителя цепей с исходным реагентом.

Величина  $w_0$  – скорость реакции между валентно насыщенными соединениями, крайне мала, поскольку энергии активации межмолекулярных реакций за редкими исключениями очень велики. Например, энергетический барьер реакций  $H_2$  и простейших углеводородов непосредственно с  $O_2$  выше

225кДж/моль. [16,17]. Это более, чем на 150кДж/моль больше энергии активации реакции  $O_2$  с атомарным водородом. Поэтому константа скорости реакции  $O_2$  с атомами H, например, при 1800K (температура пламени) в тысячи раз больше, чем реакции с  $H_2$  [18,19], и закономерности горения определяются реакциями атомарного водорода.

Как было сказано выше, поскольку энергия активации акта размножения свободных валентностей больше энергий активации других стадий цепного процесса, то реакция разветвления лимитирует скорость цепного процесса в целом. По той же причине в обрыве цепей участвуют в основном те активные частицы, которые осуществляют размножение свободных валентностей. Система кинетических уравнений атомов и радикалов методом частичных стационарных концентраций (глава I) может быть приведена к одному уравнению, относящемуся к частице, реакции которой лимитируют процесс в целом:

$$dn / dt = w_o + fn - gn = w_o + \varphi n , \quad (2. IV)$$

где  $f$  и  $g$  – суммарные скорости разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации НЦ, равные:

$$f = 2k_p [B], \quad (3.IV)$$

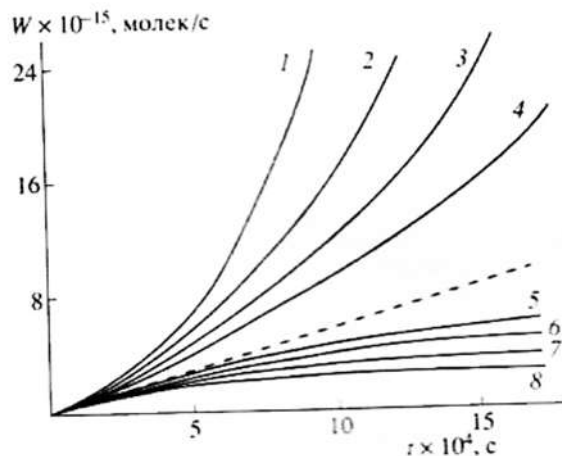
$$g = k_{обр} \quad (4. IV)$$

$[B]$ – концентрация исходного реагента, участвующего в акте размножения свободных валентностей,  $k_{обр}$  – суммарная скорость обрыва цепей в различных реакциях при единичной концентрации носителей цепей, соответственно. Коэффициент 2 в выражении (14) учитывает, что при разветвлении цепей число НЦ увеличивается на два. В уравнении (2. IV ) символом  $j$  обозначена разность «удельных скоростей» разветвления и обрыва цепей:

$$\varphi = f - g. \quad (5. IV)$$

Величины  $f$  и  $g$  относятся к разному типу реакций, протекающих по разным кинетическим порядкам и с разной температурной зависимостью скорости. При варьировании условий реакционной системы изменяются как величины этих удельных скоростей, так и в большей мере величина их разности.

Уравнение (2. IV) отражает важнейшую особенность разветвлено-цепных процессов: наличие двух коренным образом различающихся кинетических режимов реакции в зависимости от знака разности величин  $f$  и  $g$ .  $\varphi$ . Из этой особенности следует, что разветвленно-цепным процессам присущи критические условия воспламенения даже при постоянной температуре. При  $f < g$  решение уравнения (2. IV) устойчивое по Ляпунову, т.е.  $n$ ,



**Рис.1.IV.** Изменение скорости расходования  $O_2$  в стехиометрической смеси с  $H_2$  при начальных условиях 100кПа, и 830К и отношениях скоростей разветвления и обрыва цепей ( $f/g$ ), равных: 1 – 0,93; 2 – 0,95; 3 – 0,97; 4 – 0,98; 5 – 1,02; 6 – 1,03; 7 – 1,05; 8 – 1,07. Использованы константы скорости зарождения и разветвления цепей, равные: 6 моль $\cdot$ л $\cdot$ с $^{-1}$  и 5.109 моль $\cdot$ л $\cdot$ с $^{-1}$ .

возрастая во времени, стремится к стационарному значению. Рост величины  $n$  при  $\varphi < 0$  происходит с замедлением и достигает стационарного значения, равного:

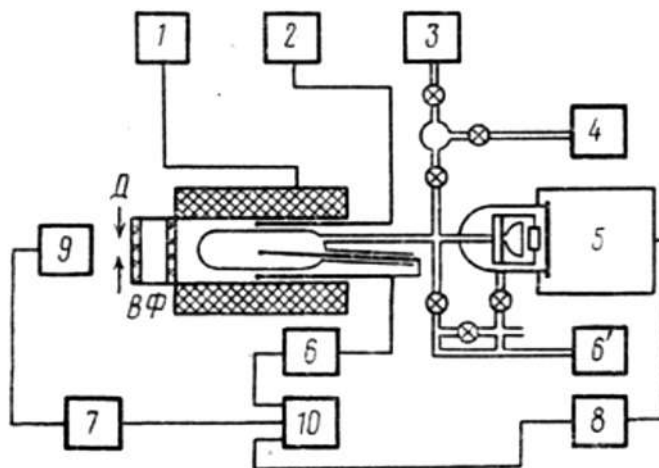
$$n_{ст} = w_o / (g - f). \quad (6. IV)$$

Из уравнений (6. IV) и (1. IV) следует, что вместе со стремлением  $n$  к стационарному значению  $n_{ст}$  (кинетические кривые 5–8 на рис. 1.IV) происходит также замедляющийся рост скорости цепного процесса до крайне небольшого стационарного значения, равного:

$$W_{ст} = \omega_o \left( 1 + \frac{k[B]}{g-f} \right). \quad (7. IV)$$

Поскольку величина  $w_o$ , крайне мала, то, как это видно из уравнения (6. IV), вне области воспламенения даже при небольшом превышении  $g$  над  $f$  концентрация  $n$  очень низка. Соответственно, очень мала также стационарная скорость  $W_{ст}$ . Например, вдали от области воспламенения 29%  $H_2$  в воздухе (стехиометрия с  $O_2$ ) при 800К при атмосферном давлении величина круглой скобки в выражении (7.IV) близка к единице и за несколько минут реагирует не более, чем на 2–3%.

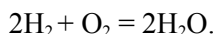
Значительно более важным с точки зрения кинетических особенностей, а при высоких давлениях также для практики, являются изменения величин



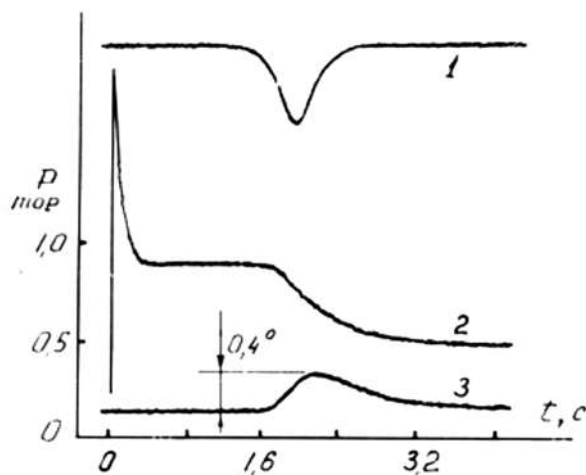
**Рис. 2.IV.** Блок-схема установки для кинетических исследований при низких давлениях: 1 – терморегулятор термостата, потенциометрический регистратор температуры, 3 – вакуумная установка, 4 – мембранный манометр, 5 – преобразователь давления, 6 – вакуумный пост, 6' – 8 – усилители постоянного тока, 9 – фотоумножитель, 10 – многоканальный осциллограф. Из ХФ. 1983. №2. С. 254.

$n$  и  $W$  во времени в условиях, при которых  $f > g$ . В этом режиме реакции величины  $\frac{dn}{dt}$  и  $n$  находятся в положительной обратной связи между собой, как это видно из уравнения (2. IV), т.е. его решения не устойчивые. Поэтому величины  $\frac{dn}{dt}$  и  $n$  во времени возрастают прогрессивно, т.е. размножение активных частиц и, значит, увеличение  $W$  имеет лавинный характер.

Вакуумная установка для исследования цепного воспламенения схематически приведена на *рис. 2. IV*. Заранее приготовленная горючая смесь из перепускного объема быстро напускалась в термостатированный откачанный до  $1 \cdot 10^{-2}$  Па кварцевый реактор. С момента напуска производилась скоростная регистрация давления смеси, хемилюминесценции и температуры. Хемилюминесценция регистрировалась с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ 39 в интервале длин волн 300–600 нм. Источником свечения в этой являются в основном возбужденные радикалы  $\text{OH}$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Падение давления вызвано уменьшением числа молекул смеси согласно стехиометрическому уравнению реакции:



Микротермопара помещалась в тонкостенный кварцевый капилляр, обработанный плавиковой кислотой для уменьшения эффективности гетерогенной рекомбинации атомарного водорода. На *рис. 3.IV* приведены осцил-



**Рис. 3.IV.** Осциллограммы хемилюминесценции (1), давления (2) и температуры (3) при воспламенении стехиометрической смеси  $H_2$  с  $O_2$  в кварцевом реакторе диаметром 4,2 см при 723K, обработанном плавиковой кислотой.  $P_1 = 0,7$  Тор.

лограммы изменения давления и хемилюминесценции при воспламенении стехиометрической смеси водорода с кислородом вблизи первого предела в замкнутом реакторе [20]. Видно, что в начальных стадиях реакции, пока расходование исходных реагентов невелико, падение давления и рост интенсивности свечения протекают с прогрессирующим самоускорением в хорошем согласии с теорией. В начальных стадиях горения, даже при незначительном изменении начальных условий, кинетические кривые  $n(t)$  бесконечно расходятся. Прогрессирующий рост скорости реакции соответствует определению воспламенения. Условием перехода процесса из стационарного режима в режим воспламенения является равенство [8,10]:

$$f = g. \quad (8. IV)$$

Интегрирование уравнения в начальных стадиях процесса, когда расходом исходных реагентов пока можно пренебречь и, значит, считать величины  $\omega_o, f$  и  $g$  постоянными, приводит уравнению:

$$n = \frac{\omega_o}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \quad (9. IV)$$

При подстановке величины  $n$  из уравнения (9. IV) в уравнение (1.IV) скорости процесса получается следующее известное из работ [8,10] выражение:

$$W_r = \omega_o \left[ 1 + \frac{k_p[B]}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \right] \quad (10. IV)$$

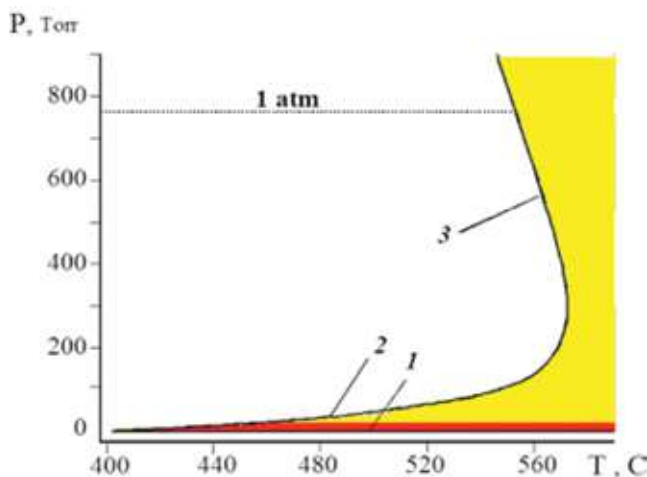


Рис. 4–IV. Первый (1), второй (2) и третий (3) пределы самовоспламенения смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  в по данным [7].

Из уравнений (9. IV) и (10. IV) видно, что спустя время, превышающее  $3/\varphi$ , после начала реакции при небольших превращениях исходных веществ концентрация носителей цепей и скорость процесса возрастают во времени фактически экспоненциально. Из уравнений же (2. IV) и (9. IV) следует, что при каждой данной температуре в начальных стадиях процесса концентрация носителей цепей экспоненциально зависит от  $(f - g)t$  и, значит, от концентраций исходных реагентов, входящих в величины удельных скоростей  $f$  и  $g$ . Такой характер зависимости скорости реакции от концентраций исходных реагентов и от разности «удельных скоростей»  $f$  и  $g$  – важнейшая особенность разветвленно-цепных процессов. В величины  $f$  и  $g$  входят константы скорости, согласно выражениям (3.IV) и (4.IV). Поэтому обратная связь между  $dn/dt$  и  $n$  определяет также характер зависимости скорости РЦП от температуры, принципиально отличный от температурной зависимости реакций других типов (глава IX). При этом, согласно выражению (3.IV), в величину  $f$  входит фактор Больцмана.

В силу специфики зависимости  $W$  от  $f - g$  горючие смеси ниже атмосферного давления обнаруживают два предельных давления цепного самовоспламенения при каждой данной температуре. При понижении начальной температуры верхний и нижний пределы сходятся, образуя полуостров. На рис. 4.IV приведена определенная в работах [13, 14] область воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом в шаровом кварцевом реакторе диаметром 7,4 см. Стенки реактора были промыты раствором хлористого калия для обеспечения хорошей воспроизводимости результатов измерений. Самовоспламенение происходит в области температур правее от линий 1, 2 и 3, относящихся к первому, второму и третьему пределам,

соответственно. Третий предел самовоспламенения измерялся также в других работах, например, в [21,22]. В силу различий материалов поверхности и размеров реакторов результаты измерений обнаруживают некоторый разброс. Первый и второй пределы самовоспламенения исследовались теоретически и экспериментально более обстоятельно [8,11,14,23,24].

## §2. Реакция водорода с кислородом – модельный разветвленно-цепной процесс

К приведенной выше схеме разветвленной цепи наиболее близок механизм горения водорода, который принято рассматривать в качестве модели. Механизм процесса выяснялся в различных работах на базе исследования пределов самовоспламенения, кинетических особенностей протекания реакции во времени, идентификации промежуточных частиц в пламени, изучения кинетики их элементарных реакций, анализа кинетических уравнений, а также методом математического моделирования с учетом известных, проверенных констант скорости основных элементарных реакций, составляющих механизм процесса. Результаты перечисленных исследований рассматриваются в настоящей и в последующих главах

При низких давлениях приведенной выше обобщенной схеме соответствуют следующие элементарные реакции горения водорода [8,11,14,18].

$\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{OH}$ или /и	$\Delta H$	$E$	(0),
$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$	556	225	(0),
$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	68,6	70	(I),
$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ ,	– 58,6	21,9	(II)
$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	8,4	44,4	(III),
$\text{H} + \text{стенка} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ ,	217		(IV)
$\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2 + \text{H}$	– 68,6	0	(–I)
$\text{O} + \text{стенка} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2$ ,	247		(V)
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	– 372		(VI)
$\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$	107	107	(VII).

Приведенные справа в кДж/моль изменения энтальпии ( $\Delta H$ ) рассчитаны по термохимическим данным таблиц [16,27]. Энергии активации ( $E$ ) соответствуют рекомендованным в работе [9].

В реакции (0) и исходных молекул зарождаются активные частицы. Вследствие очень большой энергии активации константа скорости этой ста-

дии настолько мала, что в развивающемся горении эта реакция не играет роли. Об очень малой скорости реакции (0) свидетельствует фактическое отсутствие реакции вне области воспламенения. Реакционная цепь при невысоких давлениях схематически представлена на *рис. 5.IV*. Звено цепи заключено в окружность.

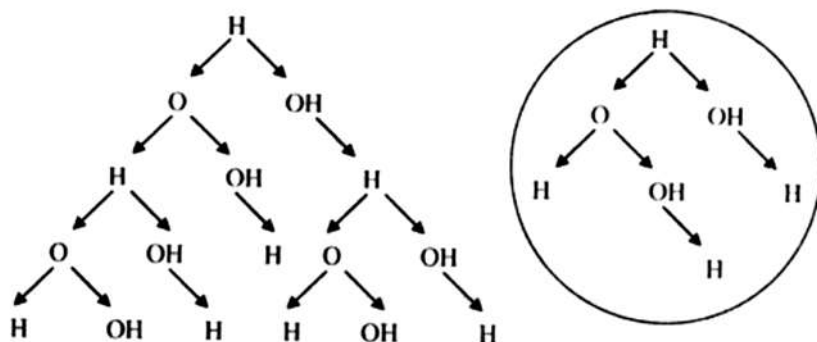


Рис. 5.IV. Схема цепной реакции

Приведенный механизм позволяет объяснить предельные значения давления и температуры самовоспламенения, разделяющие область горения от области условий фактического отсутствия реакции. На первом пределе самовоспламенения концентрации активных промежуточных частиц крайне малы. Поэтому роль реакций их взаимодействия между собой незначительна. Вслед за реакцией (I) размножения свободных валентностей протекают реакции (II) и (III), в которых активные частицы регенерируются и размножаются. Вновь образующиеся атомы и радикалы участвуют в развитии цепей, и цепь разветвляется. Реакции (IV) и (V) адсорбции атомов H и атомов O на стенках реактора приводят к обрыву цепей. Наличие первого предела определяется тем, что скорости реакций разветвления и развития цепей, пропорциональны концентрациям соответственно  $O_2$  и  $H_2$ , а скорости гибели активных частиц не зависят от концентраций молекулярных реагентов или обратно пропорциональны суммарной концентрации смеси (см. §5). Поэтому ниже определенной концентрации исходных реагентов, скорости разветвления и развития цепей оказываются меньше скорости гетерогенного обрыва, и воспламенение не происходит. Зависимость скорости реакции разветвления (I) от температуры сильнее, чем зависимость скорости гетерогенного обрыва цепей. При повышении температуры скорость разветвления превышает над скоростью обрыва при меньших концентрациях реагентов, т.е. первый предел снижается, как это видно на *рис. 4.IV*.

В смесях, не бедных водородом, реакции (II) и (III), благодаря большим константам скорости, протекают значительно быстрее гетерогенной гибели

радикалов ОН и атомов О. В области низких давлений единственной реакцией обрыва является стадия (IV). В области первого предела роль реакции (VI) незначительна как в кинетике процесса, так и в тепловом балансе. Критическим условием воспламенения на первом пределе воспламенения является равенство скоростей реакций размножения и гибели свободных валентностей:

$$2k_1 [O_2]_I = k_4, \quad (11. IV)$$

где индекс при квадратной скобке указывает, что концентрация относится к первому пределу. Коэффициент 2 перед  $k_1$  учитывает, что в реакции (I) число свободных валентностей увеличивается на два. При повышении концентрации  $O_2$  над предельным значением разветвление все больше превалирует над гетерогенным обрывом цепей, и горение протекает интенсивнее.

Третья частица М в реакции (VI) – это любая частица, отбирающая избыток энергии у образовавшейся частицы  $HO_2$  и тем самым стабилизирующая ее. Образование радикала  $HO_2$  в пламени показано путем его непосредственной идентификации по спектру Лазерного магнитного резонанса [7]. При данной температуре с повышением начального давления смеси роль тримолекулярной реакции (VI) становится все значительнее. Энергия активации реакции (VII) составляет  $\approx 110$  кДж/моль [16]. Соответственно, при температурах ниже 800К константа скорости этой реакции настолько мала, что при давлениях, не сильно превышающих второй предел, радикалы  $HO_2$ , образованные в реакции (VI), не реагируют с  $H_2$ , а диффундируют к стенкам реактора и адсорбируются. Тем самым реакция (VI) приводит к обрыву цепей. Выше определенного критического давления скорость этой тримолекулярной реакции оказывается больше скорости реакции разветвления (I), и воспламенение становится невозможным. Так наступает давление второго предела. Поскольку в этих условиях все радикалы  $HO_2$  погибают на поверхности, то лимитирующей стадией обрыва является тримолекулярная реакция (VI). Критическое условие воспламенения на втором пределе при температурах далеких от мыса полуострова, а также далеких от температуры перехода к третьему пределу, определяется равенством скоростей реакций (I) и (VI), которое можно записать в виде:

$$\frac{2k_1}{k_6} = [M]_2 \quad (12. IV)$$

При повышении начальной температуры константа скорости реакции разветвления (I) возрастет в соответствии с энергией активации 70кДж/моль. Скорость же тримолекулярной стадии (VI) с повышением температуры, как было сказано в главе I, слабо уменьшается. С повышением температуры второй предел возрастает несколько сильнее, чем это соответствует энергии активации реакции (I). При дальнейшем повышении температуры

давление второго предела оказывается настолько высоким, что становится все более заметной роль реакции (VII) регенерации атомарного водорода. Тримолекулярная реакция (VI) все реже приводит к обрыву цепей. В силу высоких давлений становится все меньше также скорость диффузии радикалов  $\text{HO}_2$ , приводящей к их гибели на стенках. В результате этого разветвление превалирует над обрывом и наступает третий предел воспламенения. Исследование пределов воспламенения используется для изучения механизмов реакций и кинетики отдельных стадий (глава XV).

В ряде цепных процессов большая реакционная способность промежуточных частиц обеспечивается также путем образования долго живущих возбужденных молекул. Например, в реакции  $\text{H}_2$  с  $\text{F}_2$  в разветвлении участвуют колебательно возбужденные молекулы [28]:



Звездочка указывает на возбужденное состояние. Молекулы  $\text{HF}^*$  относительно легко передают энергию возбуждения молекуле  $\text{H}_2$ , благодаря близости колебательных квантов:



Поскольку молекулы  $\text{H}_2$  не полярные и, соответственно, времени жизни их возбужденного состояния велико, успевает не излучая, реагировать с  $\text{F}_2$  с образованием атомов  $\text{H}$  и  $\text{F}$ :



В этой межмолекулярной реакции энергия образования прочной связи  $\text{H} - \text{F}$  используется для одновременного образования двух свободных атомов:  $\text{H}$  и  $\text{F}$ . Таким образом, реакции (IX) – (XII) составляют звени цепи, в котором происходит разветвление.

### §3. Влияние примесей на цепное воспламенение

Сильная зависимость от малых примесей промоторов и ингибиторов – важная особенность цепных процессов. Промотор создает реакции размножения активных частиц. Механизм же торможения (ингибирования) процесса примесью заключается в том, что ее молекулы вступают в быстрые реакции с носителями цепей и образуют продукты, не способные участвовать в основном цепном процессе. Тем самым данная реакционная цепь обрывается. Если в результате этого скорость разветвления цепей становится

медленнее скорости обрыва, то цепная лавина практически полностью подавляется. И поскольку скорости реакций исходных молекулярных реагентов между собой крайне малы, то подавляется также весь процесс в целом. Торможение химического процесса в результате блокирования активных промежуточных продуктов называется ингибированием. К этим реакциям стали обращать большое внимание после доказательства цепной природы горения газов. На явлениях промотирования и ингибирования основаны важные для практики методы управления горением, взрывом и детонацией газов, рассматриваемые в последующих главах настоящей книги.

#### §4. Особенности энергетики горения водорода при гетерогенном обрыве цепей

В главе II было сказано, что самоускорение реакций происходит в результате использования части внутренней энергии исходных реагентов для создания компонентов, более реакционноспособных, чем сами исходные реагенты. Достигается это путем саморазогрева и/или образования продуктов другой химической природы, которые реагируют с исходным реагентом с большей константой скорости. Рассмотрим аналогично [8] распределение энергии, выделяющейся в ходе горения в виде тепла и отдельно в форме внутренней энергии свободных атомов и радикалов. В последние десятилетия установлено [18, 19], что в силу высокой химической активности атомов и радикалов доля внутренней энергии, используемая для создания этих частиц в воспламенении, имеет решающее значение также при атмосферном давлении и при повышенных давлениях, при которых определяющая роль реакционных цепей ранее игнорировалась (см. главы V–IX).

Известные величины констант скорости реакций (I) – (III) позволяют определить вклад каждого из активных частиц H, O, и радикалов OH в звено цепи. Поскольку концентрации этих частиц намного меньше концентраций  $H_2$  и  $O_2$ , то отношение характеристических времен жизни атомов H, O и радикалов OH, в соответствии с приведенной в главе I формулой, равны отношению обратных величин, соответственно:  $k_1[O_2]$ ,  $k_2[H_2]$ ,  $k_3[H_2]$ . Константы скорости реакций (I) – (III) равны:  $1,98 \cdot 10^{14} \exp(-\frac{8350}{T})$ ;  $1,0 \cdot 10^{16} \exp(-\frac{1150}{T})$  и  $1,5 \cdot 10^7 \exp(-\frac{3780}{T})$ , соответственно, моль<sup>-1</sup>см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> [16]. Числители в показателях степени в величинах констант скорости выражены в кельвинах и равны энергиям активации, поделенные на газовую постоянную R. Из этих величин следует, что, например, при 780K в смесях, не бедных водородом, время жизни атомов H намного больше времени жизни OH и O. Поэтому вслед за реакцией (I) быстро следуют реакция (III) и реакции (II) двух радикалов OH, образованных в стадиях (I) и (III).

Звеном цепи горения водорода является небольшая совокупность стадий регенерации атомарного водорода, состоящая из приведенных выше стадий

(I) – (III) и еще раз стадии (II). Как видно из приведенных реакций и их тепловых эффектов, результатом звена является итоговый процесс:

$$\Delta H \text{ (кДж/моль)}$$



Таким образом, в звене цепи в виде тепла выделяется лишь 46.1 кДж/моль энергии, т.е. меньше 10% от 478 кДж/моль, которые выделились бы в виде тепла при образовании тех же двух молей воды, если бы процесс протекал по молекулярному пути:



Остальные 431,9 кДж/моль внутренней энергии исходных веществ расходуются на образование двух молей атомов H из одного дополнительного моля  $\text{H}_2$  и, таким образом, превращаются в химическую энергию свободных валентностей НЦ. Эта энергия, как было сказано, используется намного более эффективно для ускорения процесса, чем саморазогрев. Действительно, из энергии, выделившейся в виде тепла, лишь крайне малая часть оказывается использованной для увеличения числа исходных молекул, способных преодолеть энергетический барьер межмолекулярных реакций. Этот барьер очень высокий: 225 кДж/моль. Остальная часть выделившейся тепловой энергии непроизводительно затрачивается на нагрев большей части исходных веществ, которые, тем не менее, оказываются недостаточно нагретыми, чтобы вступить в реакцию. Тепловая энергия затрачивается также на нагрев конечных продуктов. В итоге энергия, выделившаяся в виде тепла, рассеивается в основном путем теплоотдачи стекам реактора и в окружающую среду.

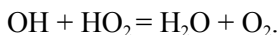
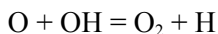
В противоположность этому скорости реакций атомов и радикалов, благодаря малым энергиям активации, очень большие. В отличие от саморазогрева та часть внутренней энергии исходных реагентов, которая превращается в энергию свободных валентностей атомов и радикалов, обеспечивает эффективное самоускорение процесса, благодаря малым энергиям активации реакций этих частиц. Кроме того, активные частицы в своих реакциях с исходными реагентами регенерируются, благодаря эстафетной передаче свободной валентности продукту каждого элементарного акта. Как было сказано выше, в определенном типе реакций происходит размножение активных частиц. И поскольку каждая из них способна вступить в цепную реакцию, то происходит разветвление цепей. Аналогичный характер энерговыделения присущ и другим разветвленно-цепным процессам (глава VII).

Превращением значительной части энергии исходных реагентов в химическую энергию активных частиц является фундаментальной особен-

ностью процессов цепного горения, определяющей все основные закономерности горения, взрыва и детонации газов. Образованием больших концентраций атомов и радикалов определяется, например, то, что реакция, допустим, окисления водорода, протекает в режиме горения даже при температурах и давлениях вблизи мыса полуострова самовоспламенения, составляющих лишь 700K и 15 кПа, соответственно. При блокировании цепного пути, к примеру, с помощью ингибиторов, горение, естественно, не происходит.

В завершающих стадиях горения в результате израсходования исходных веществ при низких давлениях рекомбинация атомов и радикалов на стенках реактора становится все существеннее, и выделившаяся при этом энергия отводится стенкой. Из сказанного выше следует также, что небольшой саморазогрев горящего газа в области низких давлений определяется тем, что основная часть внутренней энергии исходных веществ превращается не в тепло, а в энергию свободных валентностей, которая в реакциях гетерогенной рекомбинации отдается стенкам реактора. Кроме того, при низких давлениях велика скорость кондуктивной теплоотдачи, благодаря большим коэффициентам температуропроводности. Все это сильно уменьшает саморазогрев и упрощает выяснение роли кинетических факторов.

Другими каналами превращения энергии свободных валентностей в тепло являются реакции диспропорционирования, например:



Конечно, помимо участия в развитии цепей НЦ частично рекомбинируют также в начальных стадиях процесса, пока исходных реагентов много. Это снижает концентрацию НЦ. Тем не менее, в зоне разветвленно-цепного горения концентрации атомов и радикалов на много порядков превышают термодинамически равновесные значения и сравнимы с концентрациями исходных реагентов. Как было сказано в гл. I, §3, при любых реальных температурах горения константы скорости реакции атомов и радикалов намного больше константы скорости реакции между исходными реагентами. Поэтому в пламени исходные реагенты расходуются в реакциях с атомами и радикалами. Образование больших концентраций атомов и радикалов определяет также очень сильное самоускорение реакции при саморазогреве, поскольку большие величины констант скорости реакций этих частиц обеспечивают их сильный рост при повышении температуры (главы I и IX).

Рассмотрим теперь возможные верхние границы концентраций свободных атомов и радикалов в пламени. Ограничение на очень большие концентрации атомов и радикалов определяется не только конкуренцией разветвления и обрыва, но также необходимостью уменьшения свободной энергии Гиббса (G) в ходе процесса. Например, из итоговой реакции (A) звена цепи

видно, что в атомы Н превращается лишь третья часть прореагировавшего молекулярного водорода. Именно благодаря тому, что в ходе развития цепи две третьих исходного горючего превращаются в воду, обеспечивается такое снижение величины  $G$ , при котором становится возможным накопление в больших концентрациях НЦ и связанное с этим локальное повышение  $G$ . Суммарное же изменение величины  $G$ , конечно, отрицательно, и поэтому горение протекает самопроизвольно. Атомарного водорода не может быть больше образованных молекул  $H_2O$ , как это видно из стехиометрии звена цепи.

### §5. Различные кинетические режимы гетерогенного обрыва цепей

Горение газов обычно протекает при контакте с различного типа твердыми поверхностями. Это, например, поверхность реактора, поверхности твердых продуктов горения: сажи, твердых окислов. В отличие от нецепного горения роль поверхности в цепном горении не только в теплоотводе, но также в участии в химических реакциях с атомами и радикалами. Взаимодействие этих частиц с поверхностью начинается с адсорбции. Кинетика адсорбции определяется соотношением скоростей диффузии к стенке и самой реакции захвата частиц поверхностью. Очевидно, что разным кинетическим режимам гетерогенного обрыва цепей соответствуют разные закономерности цепного горения. Это различие вызвано различием режимов гетерогенного обрыва цепей, рассмотренного в монографиях и в курсах химической кинетики.

Время захвата частицы стенкой  $t_3$  складывается из времени  $t_d$ , необходимой для достижения поверхности диффундирующей частицей, и из среднего времени реакции захвата  $t_k$ , определяемого вероятностью адсорбции при столкновении с поверхностью, т.е. кинетикой самой гетерогенной реакции. Таким образом,

$$t_3 = t_d + t_k. \quad (13.IV)$$

Соответственно, константа скорости захвата частицы поверхностью равна:

$$\frac{1}{\kappa_3} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_k},$$

где  $k_k$  и  $k_d$  – константы скорости кинетики реакции адсорбции диффузии,  $\kappa_3$  – константа скорости итоговой реакции захвата частицы поверхностью. Величины этих констант определяются, соответственно, свойствами поверхности и условиями диффузии.

Учитывая, что как диффузия частиц, так и их захват поверхностью протекают по первому кинетическому порядку, удобнее заменить протекания

времена этих процессов обратными величинами констант скорости (см. §2 главы I). При такой замене из уравнения (34) получается:

$$k_3 = \frac{k_d k_k}{k_k + k_d} \quad (14.IV)$$

Из выражения (14.IV) видно, что в одном из предельных условий, в котором  $k_k \ll k_d$ , величина  $k_3$  практически равна  $k_k$ , т.е. скорость адсорбции определяется числом столкновений частиц с поверхностью и вероятностью  $\gamma$  адсорбции при столкновении. В условиях же, при которых  $k_k \gg k_d$ , величина  $k_3$  с хорошей точностью равна  $k_d$  и скорость захвата частицы поверхностью определяется скоростью диффузии активных частиц к поверхности. Эти разные кинетические режимы, которые принято называть, соответственно, кинетической и диффузионной областью захвата носителей цепей поверхностью, определяют различия кинетики цепного горения.

#### **§6. Скорость гетерогенного обрыва цепей и первый предел самовоспламенения в кинетической области гибели активных частиц**

Кинетическая область гетерогенной гибели НЦ позволяет провести реакцию горения при очень низких давлениях в отсутствие градиентов концентраций и фактически без саморазогрева горящего газа. Такой режим был выбран Н.Н. Семеновым при сравнении результатов эксперимента и теории (§11).

Вероятность  $\gamma$  захвата атома и радикала поверхностью, называемая иначе коэффициентом гетерогенной рекомбинации, используется в качестве характеристики поверхности в процессах, протекающих при участии свободных атомов и радикалов. Для определения величины  $\gamma$  используются различные методы, основанные часто на получении атомов и радикалов с помощью разряда и измерения скорости их расходования при контакте с данной поверхностью. Альтернативным способом определения величин  $\gamma$  является измерение первых пределов самовоспламенения такой горючей смеси, в горении которой данные атомы играют важную роль [8,29]. По величине первого предела самовоспламенения, например, смеси  $H_2$  с  $O_2$  с использованием выражения (1) определяется константа скорости реакции гетерогенного обрыва цепей, величину  $k_4$ . Рассмотрим связь этой константы скорости с коэффициентом гетерогенной рекомбинации атомов. Как известно из кинетической теории газов, число ударов частиц газа об единицу поверхности со всего объема реактора равно  $\frac{nv}{4}$  где  $n$  – концентрация,  $v$  – тепловая скорость частиц. Если вероятность захвата частицы поверхностью при одном столкновении равна  $\gamma$ , то число частиц, захваченных единицей поверхности за единицу времени, равно  $\frac{nv}{4}\gamma$ , а число частиц, захваченных за единицу времени всей площадью  $S$ , равно  $S \frac{nv}{4} \gamma$ . Скорость гибели актив-

ных частиц относится к их убыли из единицы объема. Поделив последнее выражение на объем реактора ( $V$ ), получаем скорость захвата частиц поверхностью при лимитирующей роли кинетики реакции, равную:

$$W_k = \frac{Svn}{4V} \gamma$$

Учитывая, что отношение  $S/V$ , например, для цилиндрического реактора, равно  $4/d$ , где  $d$  диаметр, получаем:

$$W_k = \frac{\gamma v n}{d}$$

и, соответственно, константу скорости захвата частицы, равную:

$$k_k = \frac{\gamma v}{d} \quad (15. IV)$$

Таким образом, определив величину  $k_k$  с помощью выражения (1) по измеренному предельному значению  $[O_2]$  над разными поверхностями и при разных температурах, затем с помощью формулы (15.IV) можно определить вероятности  $\gamma$  захвата активных частиц различными поверхностями. Определенные таким способом величины  $\gamma$  наиболее точно характеризуют свойства поверхности в условиях цепного горения. Выражение (15.IV) получено для любого типа активной частицы. Зная величину  $\gamma$  из независимых измерений, можно по уравнению (15.IV) рассчитать величину константы скорости захвата частицы поверхностью для кинетических исследований.

Ниже на примере горения водорода приводится пример определения роли гетерогенной гибели разных носителей цепей в горении. Учитывается, что к реальному разветвлению приводит не каждый акт (I) размножения свободных валентностей, а лишь та доля этих реакций, в которых атомы O и радикалы OH не адсорбируются на стенках, а вступают в реакции (II) и (III). Очевидно, что эти доли равны, :

$$\alpha_O = \frac{k_3[M]f_{H_2}}{k_3[M]f_{H_2} + k_5}$$

$$\alpha_{OH} = \frac{k_1[M]f_{H_2}}{k_1[M]f_{H_2} + k_{5a}}$$

В этих выражениях  $[M]$  – концентрация смеси на первом пределе,  $f_{H_2}$  – мольная доля  $H_2$ . Подставив эти величины в критическое условие самовоспламенения (11.IV), выражение первого предела самовоспламенения можем записать в виде:

$$[M]f_{O_2} = \frac{2k_1}{k_4} \left( 1 + \frac{k_5}{k_3[M]f_{H_2}} \right) \cdot \left( 1 + \frac{k_{5a}}{k_1[M]f_{H_2}} \right) \quad (16.IV)$$

где  $f_{O_2}$ ,  $f_{H_2}$  – мольные доли  $O_2$  и  $H_2$ .

Приведенные в *таблице 1.IV* из монографии [1] экспериментальные данные показывают, что в интервале значений  $f_{H_2}$  0,1 – 0,6 варьирование состава смеси не влияет на величину  $[M]f_{H_2}$ , т.е. дроби в круглых скобках выражения (16.IV) намного меньше единицы, и, значит, роль гетерогенной атомов O и радикалов OH незначительна.

Таблица 1.IV

### Произведения $\gamma P_1$ для различных температур

$T=430^\circ\text{C} (703\text{K})$			$T=470^\circ\text{C} (743\text{K})$			$T=520^\circ\text{C} (793\text{K})$		
$\gamma$	$P_1$	$\gamma P_1$	$\gamma$	$P_1$	$\gamma P_1$	$\gamma$	$P_1$	$\gamma P_1$
0,05	1,20	0,060	0,05	0,085	0,042	0,05	0,58	0,029
0,10	0,60	0,060	0,1	0,42	0,042	0,1	0,29	0,029
0,15	0,9	0,0585	0,15	0,28	0,042	0,15	0,20	0,030
0,20	0,29	0,058	0,2	0,21	0,042	0,20	0,15	0,030
0,25	0,24	0,060	0,29	0,14	0,040	0,25	0,12	0,030
0,29	0,20	0,058	0,33	0,13	0,043	0,29	0,10	0,029
0,33	0,18	0,059	0,4	0,11	0,044	0,33	0,09	0,029
0,40	0,15	0,060	0,5	0,09	0,045	0,40	0,075	0,030
0,45	0,135	0,061	0,06	0,09	0,057	0,45	0,065	0,029
0,50	0,13	0,065	0,7	0,1	0,070	0,50	0,065	0,032
0,060	0,13	0,078	–	–	–	0,60	0,065	0,039
0,75	0,14	0,105	–	–	–	0,75	0,08	0,060
0,85	0,16	0,135	–	–	–	0,85	0,09	0,076
0,95	0,18	0,171	–	–	–	0,95	0,11	0,104

## §7. Определение лимитирующей стадии гетерогенного обрыва цепей

Закономерности цепного горения зависят от того, какая из двух следующих друг за другом процессов: диффузия носителей цепей к поверхности или их последующая адсорбция является лимитирующей. Выяснить вклад каждого из этих двух следующих друг за другом процессов позволяет изучение первого предела самовоспламенения. Поскольку константа скорости гетерогенной гибели носителей цепей в условиях лимитирующей роли кинетики адсорбции не зависит от скорости диффузии, то, как это следует из условия первого предела воспламенения (11.IV), разбавление инертным газом не может влиять на величину критической концентрации  $O_2$ . В отличие от этого константа скорости гетерогенного обрыва цепей, протекающего в диффузионной области, пропорциональна коэффициенту диффузии и, значит, обратно пропорциональна давлению реакционной смеси. Разбавление смеси инертным газом должно уменьшить концентрацию  $O_2$  на первом пределе обратно пропорционально давлению смеси. Этот способ определения лимитирующей роли диффузии используется в кинетических исследованиях.

## §8. Метод частичных квазистационарных концентраций

Для количественной проверки согласия теории кинетики цепного горения с наблюдаемыми закономерностями наиболее ценную информацию можно получить путем сопоставления экспериментальных данных, не осложненных саморазогревом и возникновением градиентов, с расчетом развития процесса во времени, учитывающим лишь те стадии, которые определяют скорости разветвления и обрыва цепей. В главе I вкратце был упомянут предложенный Н.Н. Семеновым метод частичных квазистационарных состояний. Метод учитывает, что в разветвленно-цепном процессе характеристические времена реакций различных активных частиц разные в силу их различной реакционной способности. На этом основании можно с хорошим приближением считать концентрации наиболее активных носителей цепей стационарными [8,30]. Такой подход позволяет приравнять к нулю производные концентраций этих частиц по времени, т.е. заменить дифференциальные уравнения алгебраическими и тем самым сильно упростить систему кинетических уравнений. В частности, поскольку в процессе горения водорода энергия активации акта размножения свободных валентностей (I) заметно больше энергий активации реакций продолжения цепей (II) и (III), то можно производные  $\frac{dO}{dt}$  и  $\frac{d[OH]}{dt}$  приравнять к нулю и представить систему уравнений на начальных стадиях одним дифференциальным уравнением, относящимся к концентрации атомов H, и алгебраическими, уравнениями, относящимися к остальным компонентам. Это позволяет путем решения со-

ответствующих алгебраических уравнений выразить концентрации более активных носителей цепей через концентрацию менее активного носителя цепей и соответствующих констант скорости и подставить в дифференциальное уравнение менее активного носителя цепей. Такой метод, называемый методом частичных квазистационарных концентраций, является развитием метода стационарных концентраций, рассмотренного в главе I. Применение метода и уточнение условий применения описаны в следующих параграфах настоящей главы.

### §9. Гетерогенный обрыв цепей, лимитированный диффузией носителей цепей

Выше были рассмотрены кинетические закономерности цепного горения и особенности первого предела воспламенения в режиме, в котором время диффузии активных частиц к стенкам намного меньше времени, необходимого для сорбции. Рассмотрим теперь другой крайний случай, где вероятность сорбции при столкновении активной частицы с поверхностью настолько велика, что лимитирующей в адсорбции является скорость диффузии. Одна из важных особенностей цепного процесса в этом режиме гетерогенного обрыва заключается в том, что концентрации активных частиц у самой стенки равны нулю и поэтому в реакторе существует градиент их концентраций. Это значит, что в отличие от рассмотренного выше режима кинетической области обрыва цепей, в данных условиях для описания процесса следует учитывать диффузию активных частиц к стенкам и решить кинетические уравнения с учетом диффузии.

Рассмотренное выше значительное превышение величин  $k_2 [H_2]$  и  $k_3 [H_2]$  над  $k_1 [O_2]$  и, соответственно, такое же превышение концентрации атомов Н над концентрациями О и ОН сохраняется. Это упрощает количественное описание процесса и критических условий воспламенения также в данном случае. Коэффициент диффузии атомов Н в четыре с лишним раз больше коэффициентов диффузии атомов О и радикалов ОН в соответствии с меньшей массой и меньшего газокинетического поперечника атомарного водорода. Поэтому в режиме обрыва цепей, определяемом диффузией, можно пользоваться методом квазистационарных концентраций с еще большим основанием, чем в кинетической области гетерогенного обрыва цепей, считать, что:

$$\frac{\partial [O]}{\partial t} = \frac{\partial [OH]}{\partial t} = 0$$

Поскольку  $[H] \gg [O]$  и  $[OH]$  и, кроме того, атомы Н диффундируют быстрее О и ОН, то в уравнениях диффузии вторые производные концентраций О и ОН по координатам намного меньше второй производной концентрации Н, т.е.

$$\frac{\partial^2 [O]}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 [OH]}{\partial x^2} \ll \frac{\partial^2 [H]}{\partial x^2}$$

Это позволяет в уравнениях диффузии первыми двумя величинами пренебречь. Таким образом, вместо трех диффузионных уравнений можно записать диффузионное уравнение, относящееся только к атомам Н и, кроме того, концентрации атомов О и ОН выразить через концентрацию атомов Н так же, как это было сделано при рассмотрении в кинетической области обрыва цепей. Тогда вместо системы дифференциальных уравнений получается следующее уравнение для атомов Н:

$$(\partial[H])/\partial t = \omega_o + 2k_1[H][O_2] + D_H \frac{\partial^2 [H]}{\partial x^2},$$

где  $D_H$  – коэффициент диффузии атомарного водорода.

Решение этого уравнения, выполненное в работах [31,32], приведено в монографии [8]. Показано, что решение этого диффузионного уравнения сводится к кинетическому уравнению, где константа скорости гетерогенной гибели атомов Н: величина  $k_4$  заменена другой постоянной величиной  $K$ , и уравнение относится к концентрации атомов  $H$ , усредненной по всему реактору:

$$\frac{\partial [H]}{\partial t} = 0,82k_0[H_2][O_2] + 2k_1[H][O_2] - K[H] \quad (17. IV)$$

Для представляющего больший интерес цилиндрического реактора с радиусом  $r$  уравнение кинетики с учетом диффузии записывается в виде:

$$\frac{\partial [H]}{\partial t} = \omega_o + 2k_1[H][O_2] + D_H \frac{\partial^2 [H]}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial [H]}{\partial r}. \quad (18. IV)$$

Начальными и граничными условиями являются: при  $t = 0$  по всему реактору  $[H] = 0$ , а при  $t > 0$   $[H]_{r=0}$ . Поскольку на оси реактора  $[H]$  максимально, то  $\left\{ \frac{\partial [H]}{\partial r} \right\}_{r=0} = 0$ .

Величина  $K$ , стоящая в уравнении (17.IV), для цилиндрического реактора получается равной:

$$k_{\text{гет}} = \frac{23,2D_H}{d^2} \quad (19.IV)$$

где  $d$  – диаметр реактора [5].

Для сферического реактора величина  $K$  равна [8,31]:

$$k_{\text{гет}} = \frac{39,4D_H}{d^2} \quad (20. \text{IV})$$

В общем случае величина  $K$  равна

$$k_{\text{гет}} = \frac{bD_H}{d^2} \quad (21. \text{IV})$$

где  $b$  – постоянный множитель, зависящий от формы реактора.

Прежде, чем иллюстрировать количественное согласие теории с экспериментом, обратим внимание на то, что коэффициент диффузии зависит от концентрации и температуры газа в соответствии с соотношением:

$$D = D_H^o \frac{[M]_o}{[M]} \left(\frac{T}{T_o}\right)^{0,6} \quad (22. \text{IV})$$

или, переходя от концентраций к давлениям,

$$D = D_H \frac{P_o}{P} \left(\frac{T}{T_o}\right)^{1,6} \quad (23. \text{IV})$$

где  $D_H^o$ ,  $T_o$  и  $P_o$  – относятся к стандартным условиям.

Заменив величину  $D$  в уравнении (21. IV) его ее выражением (23. IV), получаем:

$$k_{\text{гет}} = CD_H^o \frac{T^{1,6}}{P}, \quad (24. \text{IV})$$

Здесь  $C$  равно:

$$C = \frac{b}{d^2} \frac{P_o}{T_o^{1,6}}.$$

Показатель степени  $T$ , равный 0,6 вместо 0,5 в уравнении (22. IV) учитывает, что с повышением температуры газокINETический поперечник частицы уменьшается в соответствии с потенциалом Ленарда–Джонса. В газе с полярными частицами показатель степени  $T$  несколько больше [33].

### §10. Критерий протекания гетерогенного обрыва цепей в кинетической или диффузионной области

При изучении горения газов, контактирующих с твердой поверхностью, необходимо достоверно знать кинетический режим гетерогенного обрыва, поскольку, как мы увидели выше, этим определяются закономерности горе-

ния и вид расчетных уравнений. Критериальное соотношение, определяющее протекания гибели активной частицы в диффузионной области, исходит из требования, чтобы величина  $k_{\text{гет}}$ , определяемая уравнением (24.IV) была меньше константы скорости, определяемой выражением (15. IV), хотя бы в два раза:

$$23,2 \frac{D}{d^2} < \frac{\gamma v}{2d}.$$

После сокращения на  $d$  и подстановки известного выражения

$$D = \frac{\lambda v}{3}$$

где  $\lambda$  – длина свободного пробега, получаем условие протекания гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области:

$$\frac{\gamma d}{\lambda} > 15. \quad (25.IV)$$

При использовании критериального соотношения требуется знание величины  $\gamma$ . Более рациональным является описанное выше количественное изучение влияния добавок инертного газа на первый предел самовоспламенения.

## §11. Количественная проверка теории первого предела самовоспламенения

Лимитирующая роль диффузии активных частиц к поверхности в скорости гетерогенного обрыва цепей в работах [34,35] была использована для количественной проверки теории первого предела, а также точности замены в уравнении (18.IV) членов с первой и второй производной концентрации атомов Н константой скорости, выражаемой формулами (19.IV) и (20.IV).

Учитывая, что первый предел воспламенения определяется равенством скоростей разветвления и обрыва цепей, можно, обеспечив диффузионную область и рассчитав константу скорости гетерогенного обрыва по формуле (19. IV), по величине предела определить хорошо известную величину константы скорости реакции разветвления цепей [34,35]. В данном же разделе приводятся результаты использования такого подхода также для проверки количественного согласия теории цепного воспламенения с экспериментом путем определения хорошо известной кинетического изотопического эффекта в реакциях атомарного водорода и атомарного дейтерия с  $O_2$  [35]. Такой эксперимент, кроме того, имел цель проверить точность замены диффузионного члена в уравнении (18. IV) константой скорости гетерогенной реакции, предложенного в [8].

Подставив в уравнение первого предела (11.IV):

$$2k_p[B]_1 = k_{\text{гет}}$$

значение  $k_{\text{гет}}$  из (38) и переходя от концентрации к давлению, получаем:

$$Pp_B = C_1 T^{2,6} e^{\frac{E_1}{RT}} \quad (26.IV)$$

где

$$C_1 = \frac{bP_o R D_o}{2d^2 T_o^{1,6} k_1^o},$$

$R$  – газовая постоянная,  $T_o$ ,  $P_o$  – температура и давление в нормальных условиях,  $P$  и  $p_{O_2}$  давление смеси и парциальное давление  $O_2$  на первом пределе воспламенения,  $E_1$  – энергия активации реакции разветвления,  $b$  – известный численный множитель, зависящий от формы реактора.

Выразив  $k_1$  аррениусовской функцией и прологарифмировав выражение (26.IV), получаем:

$$\ln \frac{Pp_{O_2}}{T^{2,6}} = \ln C_1 + \frac{E_1}{RT}. \quad (27.IV)$$

Из этого уравнения следует, что его левая часть должна зависеть от  $1/T$  линейно, угловой коэффициент и свободный член должны соответствовать энергиям активации и свободными членам констант скорости реакций разветвления цепей протекающих при участии H и D с  $O_2$ .

Эксперимент проводился на статической вакуумной установке, описанной в главе IV и в работах [34–36]. Горючая смесь из перепускного объема напускалась в откачанный и термостатированный кварцевый реактор при различных заданных температурах. Воспламенение регистрировалось через маленькое кварцевое окошечко в печи. Поверхность реактора была покрыта оксидом магния, обладающим большой эффективностью захвата атомов и радикалов из газовой фазы и обеспечивающим протекание гетерогенного обрыва цепей на первом пределе в диффузионной области [34,37]. Предел воспламенения определялся как средняя величина между минимальным начальным давлением, при котором воспламенение наблюдалось, и следующим по величине давлением, при котором воспламенение не регистрировалось.

На рис. 6.IV представлены результаты четырех серий опытов со смесями водорода и дейтерия с кислородом, содержащие 66,6% и 80% горючего. Видно, что во всех сериях опытов  $\ln \frac{Pp_{O_2}}{T^{2,5}}$  зависит от  $1/T$  линейно в хорошем согласии с уравнением (27.IV). Энергия активации реакции (I), полученная

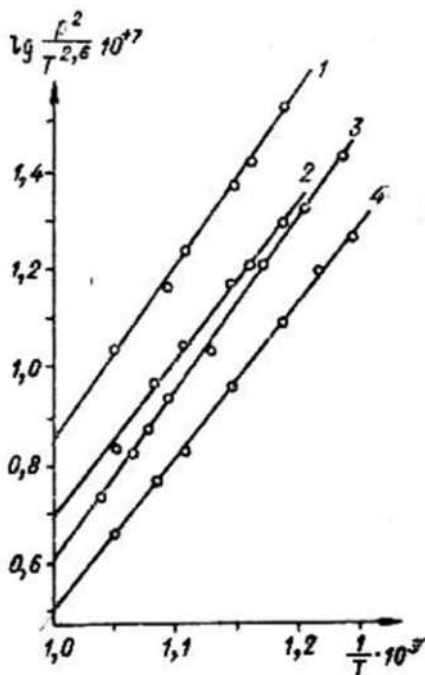


Рис.6.IV. Проверка линейной зависимости  $\ln(\text{PrO}_2)$  от  $1/T$  по первым пределам воспламенения смесей  $4\text{H}_2 + \text{O}_2$  (1),  $4\text{D}_2 + \text{O}_2$  (2),  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  (3) и  $2\text{D}_2 + \text{O}_2$  (4).

из наклонов прямых 1 и 3 на *рисунке 6*, равна 68,6 и 69,5 кДж/моль, что практически не отличается от табличных данных [16].

Величины отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат, позволяют по приведенной выше величине  $V$  рассчитать предэкспоненциальные множители. В отличие от работы [35], в данной работе введена поправка на обрыв цепей на торцевых частях реактора. Использовалась также известная теперь более точная величины  $D_0$ , отличающаяся от прежней величины на  $\approx 20\%$  [38]. Полученные в этих двух сериях опытов предэкспоненциальные множители константы скорости равны  $1,8 \cdot 10^{14}$  и  $1,74 \cdot 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , что также находится в хорошем согласии с литературными данными.

Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции:



определенные из наклонов прямых 2 и 4 *рисунка 6*, равны 62,8 и 62,3 кДж/моль, соответственно. Предэкспоненциальные множители равны  $1,1 \cdot 10^{14}$  и  $1,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , соответственно.

Таким образом, энергия активации реакции (I) больше энергии активации реакции (ID) в соответствии с большей эндотермичностью реакции легкого изотопа. При этом разность энергий активаций реакций (I) и (ID) чуть меньше разности их тепловых эффектов. Кроме того, предэкспоненциальный множитель реакции легкого изотопа (I) больше, чем у реакции (ID). Все это соответствует теории первичного кинетического изотопного эффекта [39,40].

Метод разработанный в [34,37], для изучения кинетического изотопного эффекта был успешно использован также в работе [41]. Хорошее согласие величин кинетических параметров реакций изотопов, полученных методом пределов в работах [35,41] с теоретической величиной, а также с измеренными позже другими методами [42,43] является показателем того, что величина первого предела воспламенения водорода с большой точностью описывается теорией разветвленно цепных процессов. Это значит, что с экспериментом находятся в количественном согласии как химический механизм реакции, так и расчетные формулы (19.IV), (26.IV) и (27.IV). Приведенные результаты вместе с тем иллюстрируют точность метода пределов в диффузионной области гетерогенного обрыва цепей, позволяющего количественно изучить кинетический изотопный эффект даже при высоких температурах, при которых роль различия энергий активации реакций изотопов в значительной мере уменьшена. Определение констант скорости других реакций разработанным в [24,34] методом пределов рассматривается в главе XV. Количественное согласие величин констант скорости, определенных методом пределов, с хорошо известными значениями этих кинетических параметров является также показателем обоснованности предложенной в [8] замены диффузионного члена в уравнении (18.IV) константой скорости гетерогенной реакции, по крайней мере, для условий предела самовоспламенения.

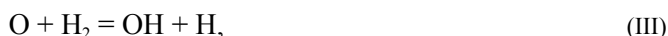
## **§12. Закономерности цепного горения при одновременной гибели разных типов носителей цепей**

В рассмотренном выше примере предел воспламенения определяется конкуренцией реакций разветвления и обрыва цепей при участии только одного типа активных частиц – атомов H. В общем случае в конкуренции одновременно участвуют разного типа активных частиц, играющие разные роли в развитии цепей. Примером является горение оксида углерода с кислородом, реализующееся в присутствии водородсодержащих соединений. Горение смесей CO и H<sub>2</sub>, известных под названием синтез газа, с воздухом играют важную роль в энергетике и в промышленности. Теплота сгорания оксида углерода, составляющая 552 кДж/моль, на 75 кДж/моль больше теплоты сгорания водорода. Однако в отсутствие водородсодержащих соединений смеси CO с кислородом не горят. Причина в том,

что реакционные цепи не осуществляются, а энергия активации межмолекулярной реакции превышает 200 кДж/моль и, значит, реакция крайне медленна.



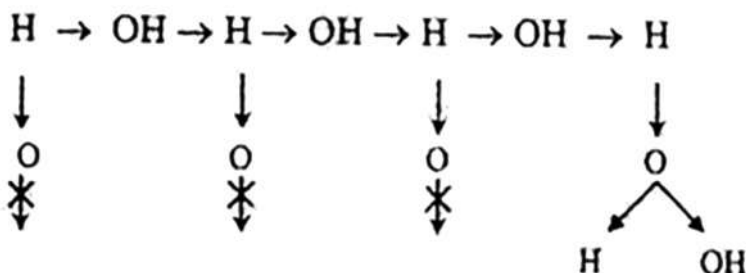
В присутствии же, например, водорода, углеводородов (RH) и влаги смеси CO и O<sub>2</sub> становятся воспламеняемыми и обнаруживают первый и второй пределы воспламенения [34,44]. При увеличении содержания H<sub>2</sub> и паров воды полуостров воспламенения расширяется, указывая на то, что в бедных водородом смесях скорость разветвления лимитируется реакцией атомов O с H<sub>2</sub> с образованием OH и H. Это значит, что протекает реакция разветвления (I). Однако в отличие от пламени водорода, не все атомы O, образованные в этом акте, вступают в реакцию (III) реализации разветвления. Отсюда следовало также, что концентрации атомов O в пламени CO близки к концентрациям атомов H. Этот вывод был подтвержден идентификацией методом ЭПР атомов O наряду с атомами H и радикалами OH в пламени CO и измерением концентраций указанных активных частиц, показавшим, что в смесях, бедных водородом, концентрация атомов O даже превышает концентрацию атомов H [3,45,46]. Из этих данных следовало также, что величина первого предела воспламенения определяется гибелью не только атомов H, но и атомов O. С учетом этих результатов и литературных данных в работе [34] был предложен и проверен следующий механизм разреженного пламени CO в присутствии H<sub>2</sub>:



Гетерогенная гибель радикалов OH не учитывается, поскольку энергия активации реакции (IIa) близка к нулю и, соответственно, константа скорости велика. Кроме того, велика концентрация CO, являющегося основным компонентом.

Из этого механизма видно, что после акта (I) разветвление реализуется лишь в тех звеньях, в которых атомы O не погибают, а вступают в реакцию развития цепей (III). Таким образом, осуществляется цепь чередующихся

реакций (I) и (IIa), в некоторых звеньях которой реализуется разветвление по реакции (III). Схема такой цепи представлена ниже.



Фактическая скорость разветвления равна скорости реакции (I), умноженной на долю атомов О, вступивших в реакцию (III). Учитывая, что эта доля равна:

$$\frac{k_3[H_2]}{k_3[H_2] + k_5}$$

уравнение первого предела самовоспламенения можем записать в следующем виде:

$$2k_1[O_2] \frac{k_3[H_2]}{k_3[H_2] + k_5} = k_4. \quad (28.IV)$$

Из этого уравнения видно, что при увеличении содержания водорода первый предел по величине асимптотически приближается к первому пределу водородо-кислородной смеси, выражаемому равенством (11.IV).

С использованием данных по изучению влияния  $H_2$  и органических соединений на воспламенение смесей СО и  $O_2$  разработан метод независимого определения констант скорости атомов О и Н с различными соединениями (глава XV).

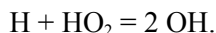
### §13. Феноменология и механизм второго предела воспламенения

При изучении второго предела самовоспламенения водорода с кислородом Хиншельвуд [11,12] обратил внимание на то, что поскольку разветвление протекает по второму кинетическому порядку, то предотвращение вос-

пламенения в результате повышения давления вызвано обрывом реакцией третьего порядка. Н.Н. Семенов объединил критические условия первого и второго пределов в общее уравнение области цепного воспламенения [8,15]. Льюисом [13,14] было предположено, что ответственным за обрыв цепей является реакция:



Гипотеза о протекании реакции (VI) позволяет успешно объяснить также закономерности: зависимость второго предела от температуры, расширение области воспламенения при искусственном создании активных промежуточных частиц в горючей смеси, обусловленное реакциями положительного взаимодействия цепей [8]:



Радикал  $\text{HO}_2$ , однако, в отличие от атомарного водорода, кислорода и гидроксильного радикала, в пламени не был идентифицирован. Для доказательства существования радикала  $\text{HO}_2$  к струе атомов  $\text{H}$  примешивали  $\text{O}_2$  [47] и анализировали продукты на масс-спектрометре. Вывод о принадлежности регистрируемого на уровне шумов сигнала при массе 33 радикалу  $\text{HO}_2$ , а не следам изотопа  $\text{O}_2^{33}$  в кислороде, был сделан после пропускания струи  $\text{H}_2$  в разряд в пульсирующем режиме, позволившем регистрировать колебания интенсивности сигнала массы 33 с частотой получения атомов  $\text{H}$  в разряде. Позже радикал  $\text{HO}_2$ , также синтезированный в потоке атомов  $\text{H}$  из разряда  $\text{O}_2$  был зарегистрирован методом лазерного магнитного резонанса (ЛМР) [48,49]. Очевидно, однако, что эти данные не доказывают образование радикалов  $\text{HO}_2$  в пламени. Запись спектра ЭПР вымороженных из зоны пламени продуктов также не является доказательством образования радикалов  $\text{HO}_2$  в пламени, поскольку вымораживаются все конденсируемые конечные и промежуточные продукты, и при  $g$ -факторе, равном 2, сигналы любого типа парамагнитных частиц накладываются друг на друга (см. например, [50]).

Радикал  $\text{HO}_2$  в пламени непосредственно был зарегистрирован методом ЛМР [7] на примере горения водорода с кислородом. Использовалось линейно-поляризованное излучение  $\text{CO}_2$  лазера ( $\lambda \approx 10\text{мкм}$ ). Пламя получалось в резонаторе спектрометра. Комбинирование спектрометров ЛМР и ЭПР позволило наряду с  $\text{HO}_2$  регистрировать также атомы  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и радикалы  $\text{OH}$  и изучить зависимость концентраций этих частиц от начального состава горючей смеси. При введении следов пропана в горючую смесь наблюдалось повышение концентрации снижение концентраций активных частиц  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$  и  $\text{O}$  как результат ингибирования радикалов. Одновременно происходило повышение концентрации  $\text{HO}_2$ : продукта реакции пропильного радикала с  $\text{O}_2$ . Таким образом, было непосредственно подтверждено постулированное еще в 1942 г. [51] протекание тримолекулярной реакции (VI)

и объяснение второго предела воспламенения, основанное на учете этой реакции. Изучение изменений интенсивностей сигналов ЭПР активных частиц Н, О и ОН, а также сигнала ЛМР радикала  $\text{HO}_2$  подтвердило предложенный ранее механизм ингибирования горения пропаном. В интервале температур 670 – 850К и при давлениях, ниже 300Тор вне области полусторова воспламенения образующиеся в реакции (VI) радикалы  $\text{HO}_2$  в основном погибают на стенках реактора в силу малой величины константы скорости реакции



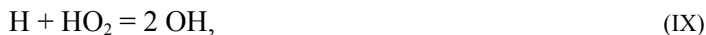
равной  $6.10^{13} \exp(-\frac{12800\text{K}}{T}) \text{ см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$  [16]. В отсутствии горения крайне мала также концентрация атомов Н, которые могли бы реагировать с радикалами  $\text{HO}_2$  с образованием радикалов ОН. Таким образом, за реакцией (VI) следует гетерогенная гибель радикалов  $\text{HO}_2$ :



Соответственно, при давлениях, умеренно превышающих второй предел, самовоспламенение невозможно.

Наблюдаемой в эксперименте зависимости второго предела от температуры в интервале 700–800К соответствует энергия активации близкой 76кДж/моль [8], в хорошем согласии с температурной зависимостью входящих в уравнение (30) констант скорости  $k_1$  и  $k_6$ . Ниже 700К сказывается влияние гетерогенного обрыва цепей, а выше 800К становится все более заметной роль реакции (VII). При повышении температуры выше 800К зависимость  $[M]_2$  от температуры становится все сильнее. Выше 850К второй предел не наблюдается (рис.4.IV), поскольку большинство радикалов  $\text{HO}_2$  вступает в реакцию (VII), и обрыв цепей по тримолекулярной реакции оказывается медленнее реакции разветвления.

Величина константы скорости реакции (VI) зависит от дезактивирующей способности третьего тела, стабилизирующего радикал  $\text{HO}_2$ . Этим определяется также зависимость второго предела от природы третьего инертного компонента, используемого в качестве разбавителя (VI). Известно, что из трех параллельных реакций атомов Н с радикалами  $\text{HO}_2$ :



скорость реакции (IX) почти в восемь раз превышает скорости реакций (X) и (XI) [16]. Это проявляется, например, в повышении второго предела

при введении атомарного водорода в смесь  $H_2$  с  $O_2$  [52]. При учете реакций (VIII) – (XI), а также



вместо выражения (12.IV) второму пределу соответствует уравнение:

$$2k_1 = k_6 \frac{k_8[H] + k_{10}[HO_2]}{(k_0 + k_{10} + k_{11})[H] + k_{12}[HO_2]} [M]_2 \quad (29.IV)$$

объясняющее повышение второго предела самовоспламенения при введении в реакционную смесь атомов водорода.

По той же причине происходит качественное изменение характера участия радикалов  $HO_2$  в конкуренции разветвления и обрыва цепей в начавшемся горении: образующиеся в больших концентрациях атомы  $H$  вступают с этими радикалами в быстрые реакции, энергии активации которых не превышают 4 кДж/моль. В результате этого в начавшемся горении реакция атомов  $H$  с  $HO_2$  фактически нивелирует, обрыв цепей по реакции (VI). Кроме того, реакции (VI), (VIII) – (X) экзотермические. В развивающемся горении реакция (VI) сильно ускоряет процесс и во многом способствует возникновению явления цепно-теплового взрыва, наблюдаемого даже при давлениях ниже второго предела (см. главу XI).

#### §14. Особенности механизма второго предела воспламенения при редком разветвлении цепей смесей

Примером таких процессов является горение синтез газа. Поскольку горение  $CO$  реализуется только при наличии примесей водородсодержащих соединений, и размножение свободных валентностей происходит при участии атомов  $H$  по реакции (I), то атомы  $H$ , реакции гибели атомов  $H$  также играют существенную роль в горении таких смесей. Однако константа скорости реакции



заметно меньше константы скорости реакции (VI) [16]. Поэтому при воспламенении  $CO$  тримолекулярный обрыв протекает по реакции (VI) так же, как и при горении водорода. Это значит, что радикалы  $HO_2$  в основном приводят к обрыву цепей также на втором пределе воспламенения  $CO$ , в результате очень большой энергии активации реакции



превышающей 100 кДж/моль, в отличие от очень быстрой, казалось бы, аналогичной реакции



В обеих последних реакциях атом кислорода отрывается от радикала и присоединяется к молекуле CO без нарушения правила сохранения суммарного спина. При этом реакция (XIII) на 160 кДж более экзотермическая. Кажущаяся аналогия реакций (XIII) и (IIa) была причиной того, что длительное время считалось, что энергия активации реакции (IX) близка к нулю вопреки факту существования второго предела. Но исследования, проведенные в работе [18,53], показали, что энергия активации реакции (IX) превышает 100 кДж/моль, и таким образом, наличие второго предела воспламенения CO обусловлено очень малой скоростью реакции свободного радикала  $\text{HO}_2$  с CO, не способного конкурировать с адсорбцией радикалов на стенках. Высокий энергетический барьер этой реакции связан с особенностями связи O – O в радикале  $\text{HO}_2$ .

Благодаря реакции атомов H с  $\text{O}_2$ , приводящих к разветвлению цепей, примеси даже 1%  $\text{H}_2$  обеспечивают детонацию смеси 30% CO с воздухом [54]. В тех же реакционных системах, в которых радикал способен с исходным реагентом реагировать быстро, второй предел воспламенения отсутствует [55].

Если водородсодержащих веществ в смеси мало, то атомы O в условиях второго предела частично реагируют по пути :



что фактически является гибелью носителя цепей. Значительна также роль реакции (–I) бимолекулярного квадратичного обрыва цепей. Участием атомарного кислорода в обрыве цепей обусловлено то, что полуостров воспламенения смесей CO,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  уже, чем смесей  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  с теми же мольными долями горючего и кислорода. Меньшей скоростью разветвления цепей обусловлена также низкая интенсивность горения синтез газа по сравнению с горением водородо-воздушной смеси при одинаковых концентрациях горючего и окислителя.

Роль реакции



в горении CO значительно меньше, поскольку этот акт протекает с нарушением мультиплетности спина: система из триплетного состояния переходит в синглетное.

Кинетические особенности, указывающие на разветвленно-цепной механизм, обнаруживают также реакции хлорирования моногермана силана и фосфина.

### §15. Длина разветвляющейся реакционной цепи

Длина цепи является важным показателем роли реакционных цепей в сложном процессе, особенно в процессах горения. Эта величина показывает долю исходных реагентов, расходованных по цепному пути в сложном процессе. Для длины разветвленной реакционной цепи в работах [8,10,56] приведено следующее выражение:

$$v_p = \frac{1}{\beta - \delta}, \quad (30.IV)$$

где  $\beta$  и  $\delta$  соответственно, вероятности обрыва и разветвления цепей.

Однако формула (30.IV) не предусматривает увеличение длины цепи в ходе горения. Между тем, наиболее характерным и важным режимом разветвленно-цепного процесса является режим прогрессирующего самоускорения, вызванного размножением ветвей. Кроме того, как это видно из уравнения (30.IV), при  $\delta > \beta$  величина  $v_p$  оказывается отрицательной, т.е. лишенной физического смысла.

Ниже, следуя работе [57], вкратце приводится вывод уравнения, описывающего изменение длины цепи, и соответственно, скорости процесса во времени с учетом разветвления и продолжения цепей в различных кинетических режимах процесса. При данной температуре все ветви цепи развиваются в одинаковых условиях, пока не сказывается расходование исходных реагентов. Неизменна также вероятность появления новых ветвей в каждом звене цепи. Как было отмечено выше, несмотря на четность увеличения числа свободных валентностей при их размножении, в общем случае увеличение реального числа ветвей может быть меньше. Обозначим увеличение числа ветвей в одном звене через  $h$ . Если вероятность разветвления в одном звене равна  $\delta$ , то в ходе развития первоначальной одинарной ветви длиной  $v$ , т.е. ветви с  $v$  звеньями, произойдет  $v\delta$  разветвлений, т.е. появится  $v\delta h$  новых, вторичных ветвей. Их общая длина равна  $v\delta h v$ . Каждая из этих вторичных ветвей в свою очередь аналогично даст  $v\delta h$  новых третичных ветвей. Общее число этих третичных ветвей равно  $(v\delta h)^2$ , а их общая длина равна  $(v\delta h)^2 v$ . Аналогично, из третичных ветвей образуется  $(v\delta h)^3$  четвертичных ветвей с общей длиной  $(v\delta h)^3 v$  и т.д. Таким образом, общая длина разветвленной цепи равна:

$$v_p = v + v\delta h v + (v\delta h)^2 v + (v\delta h)^3 v + \dots \quad (31.IV)$$

или с учетом формулы суммы геометрической прогрессии,

$$v_p = v \frac{(v\delta h)^m - 1}{v\delta h - 1} \quad (32.IV)$$

где  $m$  – номера последовательно возникающих ветвей цепи в ходе его развития, иначе – число «поколений» ветвей, которые с данной вероятностью образуются одна из другой, приводя таким образом, к разветвлению.

Учитывая, что согласно [8], при неизменных условиях длина одинарной ветви равна (глава 2):

$$v_p = \frac{\alpha}{\beta}, \quad (10.II)$$

выражение (32.IV) можно представить в более удобном для использования виде:

$$v_p = \frac{\alpha}{\beta} \frac{(\delta\alpha h/\beta)^m - 1}{(\delta\alpha h/\beta - 1)} \quad (33.IV)$$

Рассмотрим теперь связь показателя степени  $m$  с характеристиками цепного процесса. Очевидно, что в последовательности возникновения новых ветвей число их новых поколений, т.е.  $m$  увеличивается во времени. Характеристическое время реализации одного звена цепи может быть с хорошим приближением приравнено среднему времени осуществления наиболее медленной стадии, каковым является акт размножения свободных валентностей. Соответственно, это время, согласно выражению (5.I) главы I, равно:

$$t_1 = \frac{1}{k_p[B]} \quad (34.IV)$$

где  $k_p$  – константа скорости акта размножения свободных валентностей,  $\alpha[B]$  – концентрация исходного реагента. Если разветвление реализуется не при каждом акте размножения свободных валентностей, то скорость этого акта следует умножить на вероятность реализации разветвления  $\delta$ . Поэтому характеристическое время разветвления и, значит, появления одного нового поколения ветвей, равно:

$$t_1 = \frac{1}{k_p[B]\delta}$$

Время же появления  $m$  поколений равно:

$$t = mt_1 = m/(k_p[B]\delta),$$

$$\text{и, отсюда: } m = k_p [B] \delta t. \quad (35.IV)$$

Подставив это выражение в (33. IV), получаем:

$$v_p = \frac{\alpha (\delta \alpha h / \beta)^{k_p [B] \delta t} - 1}{\frac{\delta \alpha h}{\beta} - 1}. \quad (36. IV)$$

В отличие от выражения (30. IV) уравнение (36.IV) описывает реальные длины цепи, которые положительны при любом соотношении величин  $b$  и  $d$ . Кроме того, (36.IV) показывает, что  $n_p$ , будучи длиной растущей цепи, увеличивается во времени, причем разными кинетическими законами в зависимости от соотношения величин вероятностей разветвления и обрыва цепей, в соответствии с существом явления: в условиях, при которых  $\alpha d h > b$ , рост  $n_p$  и, согласно связи скорости процесса с длиной цепи:

$$W = \omega_o v_p, \quad (37.IV)$$

также увеличение  $W_p$  происходят с усиливающимся ускорением до весьма больших величин.

В условиях же, при которых  $\alpha \delta h < b$ , рост  $n_p$  и  $W$  происходит с замедлением и приводит к стационарным значениям этих характеристик процесса.

Из уравнения (36.IV) видно, что поскольку  $k_p$ , входящая в показатель степени  $m$ , является аррениусовской функцией, то в режиме горения, т.е. при  $\alpha d h > b$ , температурные зависимости  $n_p$  и, в силу (37.IV) также  $W_p$ , содержат фактор Больцмана в показателе степени с положительным знаком («закон двойной экспоненты»). Это одно из принципиальных отличий от закона Аррениуса.

Из уравнения (36.IV) следует также, что при  $\alpha d h < b$  устанавливается стационарное значение  $n_p$ , равное

$$v = \frac{\alpha}{\beta(1 - h \alpha \delta / \beta)}.$$

Из выражений (32.IV) и (36.IV) следует также, что характер этого изменения качественно разный в зависимости от величины дроби  $\frac{\delta \alpha h}{\beta}$ , т.е. от соотношения вероятностей разветвления и обрыва цепей. В условиях, при которых  $\delta \alpha h > \beta$ , т.е.  $\frac{\delta \alpha h}{\beta} > 1$ , длина разветвленной цепи при каждой данной температуре на начальных стадиях процесса экспоненциально возрастает во времени.

В соответствии с выражением (37.IV), в этих условиях стационарное значение приобретает также скорость цепного процесса. Таким образом, неравенство

$$\delta \alpha h \geq \nu \quad (38. IV)$$

является критическим условием воспламенения.

Уравнение (36.IV) является общим выражением длины как разветвленных, так и неразветвленных цепей. В соответствии с принципом соответствия при нулевом значении  $\delta$  оно сводится к уравнению длины неразветвленной цепи (10.II).

Рассчитаем с помощью этого уравнения для примера критическое условие второго предела воспламенения CO с O<sub>2</sub> в присутствии водорода. Из сказанного выше об основных реакциях в этих условиях, второй предел рассматриваемой смеси определяется следующими стадиями: (I) – (III), (VI), (VIII) и (XIV). Согласно этой совокупности реакций, величина  $h$  равна двум, поскольку в реакции (I) число активных частиц увеличивается на два. Величины же  $\delta$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  равны, соответственно:

$$\delta = \frac{k_1[O_2]}{k_1[O_2] + k_6[O_2][M]}, \quad \alpha = \frac{k_3[H_2]}{k_3[H_2] + k_{14}[O_2][M]}, \quad \beta = \frac{k_6[O_2][M]}{k_6[O_2][M] + k_1[O_2]},$$

Подставив эти величины в выражение (38.IV), получаем условие предела:

$$2 \frac{k_1}{k_6} \cdot \frac{k_3[H_2]}{k_3[H_2] + k_{14}[O_2][M]} = [M]_2^{co}. \quad (39. IV)$$

Выше мы рассматривали самоускорение химического процесса, обусловленное только размножением активных промежуточных продуктов. Очевидно, что при больших скоростях, достигаемых в режиме прогрессирующего самоускорения, реакция, будучи экзотермической, сопровождается саморазогревом. В этом режиме знак разности  $f - g$ , входящей в уравнение (2. IV) положительный. Величина  $f$ , как было сказано выше, содержит константу скорости разветвления, зависящую от температуры по закону Аррениуса, то длина цепи и, соответственно, скорость цепной реакции зависят от температуры не по закону Аррениуса, а значительно сильнее. Обратим внимание на то, что при повышении температуры увеличивается не только длина ветвей, но также число ветвей. Отношение вероятностей разветвления и обрыва, т.е. величина  $\frac{\delta \alpha h}{\beta}$  возрастает резко, поскольку стоящая в числителе выражения длины цепей (37.IV), от температуры зависит по закону «экспоненты в положительной экспоненте». Такой закон развития процесса играет большую роль в особо интенсивном режиме горения: в цепно-тепловом взрыве и в детонации, рассмотренном в главе XI.

## Литература к главе IV

1. Панфилов В.Н., Цветков Ю.Д., Воеводский В.В. // Кинетика и катализ. 1960. Т.1. № 1. С. 233.
2. Korobeinichev O.P., Shmakov A.G., Rybitskaya I.V., Bol'shova T.A., Chernov A.A., Knyaz'kov D.A., and Konnov A.A. // Flame at Atmospheric Pressure, Kinetics and Catalysis, 2009, Vol. 50, No. 2. 156–161.
3. Азатян В.В., Акопян Л.А., Налбандян А.Б., Ожерельев Б.В. // ДАН СССР. 1961. Т.141. № 1. С. 129.
4. Азатян В.В., Налбандян А.Б., Саркисян Э.Н. // ДАН СССР. 1964. Т.158. № 1, С. 179.
5. Азатян В.В., Бородулин Р.Р. Маркевич Е.А. // Кинетика и катализ. 1974. Т.15. № 6. С. 1610.
6. Семенов Н.Н., Сорока Л.Б., Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1975. Т.16. № 3. С. 811.
7. Азатян В.В., Гаганидзе К.Н., Колесников С. А., Трубников Г.Р. // Кинетика и катализ. 1982. Т.23. № 1. С. 244.
8. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 3. М.; Наука. 2005.
9. Семенов Н.Н. // Z. Phys. V. 46, p. 109. 1927.
10. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Ленинград. 1934. Госхимтехиздат. 555 с .
11. Hinshelwood C., Thomson // Proc. Roy. Soc. 1929. V.122. p. 610.
12. Hinshelwood C. N., Williamson A.T. «The reaction between Hydrogen and Oxygen». 1934. New York. Oxford University Press.
13. Von Elbe G., Lewis B. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 366.
14. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
15. Семенов Н.Н. // Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва. М.; 1969. Издательство «Знание». 95 с
16. Baulch D.L., C.T. Bowman, Cobos C.J. at al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3. P.757.
17. Srinivan N.K., Michael J.V. // Comb. Flame 2007. V. 149. N1/2. P. 104.

18. Азатян В.В. // Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. М.; 2017. Изд. РАН. 448 с.
19. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С.1122.
20. Азатян В.В., Шавард А.А. // Химическая физика. 1983. №2. С. 254.
21. Полторак В.А., Воеводский В.В. // Журнал физической химии. 1950. Т. 24. № 2. С. 229.
22. Oldenberg O., Sommers H.S. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. N. 1. P. 114.
23. Kondratiev V.N., Azatyan V.V. // Proc. XIV Intern. Symp. Comb. 1973. P.37.
24. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 1. С.61.
25. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С.17.
26. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С 219.
27. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник под ред. В.Н. Кондратьева. 1974. М. Наука.
28. Басов Н.Г., Ораевский А. Н. Химические лазеры. Сб. Наука и человечество. М.; 1983. С. 259.
29. Азатян В.В., Хачатрян М.С. // Арм. Хим. журнал. 1973. Т.26. № 3. С. 177.
30. Семенов Н.Н. // Журнал физической химии 1943. Т. 17. № 1. С. 187.
31. Bursian V.R., Sorokin V.S. // Zt. Phys. Chem. (B) 1931. V. 12, p. 247.
32. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. 1948. М.; Изд-во АН СССР. 178 с.
33. Телеснин Р.В. Молекулярная физика. 1973. М.; Высшая школа. 360 с.
34. Азатян В.В., Воеводский В.В., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. № 3. С. 340.
35. Азатян В.В., Романович Л.Б., Сысоева С.Г. // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 2. №1. С. 78.
36. Азатян В.В., Шавард А.А. // Химическая физика 1983. Т.2. № 2. С. 254.
37. Азатян В.В. // Арм. Хим. журнал. 1967. Т.20. № 8. С. 577.
38. Midda P., Yangb., Wang H // Proc. 29<sup>th</sup> International Symp. Comb. 2004. P. 1361.
39. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. 1984. М.; Высшая школа. 463с.
40. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. 1974. М.; Наука. 558 с.

41. *Kursius S.C., Boudart M.* // Comb. Flame. 1968. V. 12. P. 477.
42. *Miller J.A.* // J.Chem. Phys. 1981. V.75. P.5349.
43. *Shin K.S.* // J.Chem. Phys. 1991. V.95. P.262.
44. *Buckler E.J., Norrish R.C.W.* // Proc. Roy. Soc. 1938. A 167. 318.
45. *Азатян В.В., Акопян Л.А., Налбандян А.Б., Ожерельев Б.В.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. С.129.
46. *Азатян В.В., Акопян Л.А., Налбандян А.Б.* // Кинетика и катализ. 1961. Т.2. № 6, С. 940.
47. *Foner C.N., Hudson R.L.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. 1374.
48. *Radford H.E., Evenson K.M., Howard C.I.* // J. Chem. Phys., 1974. V. 60. P. 3178.
49. *Jones J.W.C., Kellar A.R.W., Reggin M.* // J. Chem. Phys., 1978. V. 68. P. 3957.
50. *Воеводский В.В.* Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969.
51. *G. Von Elbe, B. Lewis.* // J. Chem. Phys. 1942. V.10. P. 366.
52. *Gorchakov G. A., Lavrov F.A.* // Acta Physicochim. URSS, 1934. V. 1. N.1. P.139.
53. *Азатян В.В.* // Докл. АН СССР. 1971. Т.196. 3. 3. С. 617.
54. *Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордополова И.С. и др.* // Химическая физика. 2008. Т. 277. № 5. С. 71.
55. *Азатян В.В., Борисов А.А.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 8. № 4. С. 377

## ГЛАВА V

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ГОМОГЕННЫМ И ГЕТЕРОГЕННЫМИ НЕЛИНЕЙНЫМИ РЕАКЦИЯМИ НОСИТЕЛЕЙ ЦЕПЕЙ

Большая реакционная способность свободных атомов и радикалов обеспечивает большие скорости их реакций не только с валентно-насыщенными соединениями, но в еще большей мере в реакциях между собой, благодаря тому, что оба реагента обладают свободными валентностями. Поскольку скорости таких реакций, согласно закону действующих масс, пропорциональны произведению их концентраций, т.е. нелинейно зависят от концентраций этих частиц, то такие реакции называют нелинейными. Нелинейный характер зависимости скорости реакций от концентраций НЦ определяет специфические, фундаментальные закономерности горения.

#### **§1. Высокие концентрации свободных атомов и радикалов в пламени**

В главе I было сказано, что разветвленно-цепной механизм является рациональным путем перехода реакционной системы в конечное состояние, благодаря низким энергетическим барьерам реакций участвующих в этих реакциях размножающихся свободных атомов и радикалов. В силу того, что в режиме горения размножение НЦ происходит в каждом цикле цепи и сопровождается одновременным образованием конечного продукта, изменение свободной энергии Гиббса остается отрицательным почти до завершения горения. Это обеспечивает протекание процесса в стехиометрической смеси практически до полного превращения исходных реагентов в конечные продукты. Наличие высоких сверхравновесных концентраций активных промежуточных частиц в пламени, как было сказано также в главе IV, регистрируется методами спектроскопии (например, [1–6]). В некоторых ранних работах концентрации НЦ оценивались косвенными методами, например, по разогреву термометра сопротивления, вызванному гетерогенной рекомбинацией [7].

Проблема высоких концентраций атомов и радикалов в пламени теоретически была изучена Н.Н. Семеновым [1,8]. Рассматривалось горение водорода в области первого предела самовоспламенения в кинетической области гетерогенного обрыва цепей и, соответственно, в условиях фактического отсутствия саморазогрева. С учетом приве-

денных §1 предыдущей главы основных реакций окисления водорода вблизи первого предела воспламенения им была решена следующая система уравнений:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_0[H_2][O_2] - k_1[H][O_2] + k_2[OH][H_2] + k_3[O][H_2] - k_4[H], \quad (1.V)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[H][O_2] - k_3[O][H_2], \quad (2.V)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_1[H][O_2] - k_2[OH][H_2] + k_3[O][H_2]. \quad (3.V)$$

Было учтено также, что  $k_1, k_3 \gg k_2$ , и, соответственно,  $[H] \gg [O], [OH]$ . Поэтому на основании частичной квазистационарности концентраций НЦ (гл. IV) скорости изменения концентраций О и ОН были приравнены к нулю. Это позволило путем решения получившихся из (2.V) и (3.V) алгебраических уравнений совместно с уравнением (1.V) записать следующее дифференциальное уравнение кинетики изменения концентрации атомов Н:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_0[H_2][O_2] + 2k_1[H][O_2] - k_4[H], \quad (4.V)$$

идентичное по виду с уравнением (2.IV). Уравнение (4.V) решалось совместно с уравнением расходования  $O_2$ :

$$-\frac{dO_2}{dt} = \omega_o + k_2[H][O_2]. \quad (5.V)$$

С учетом того, что в начавшемся воспламенении можно пренебречь очень малой величиной  $\omega_o$  и что на первом пределе самовоспламенения, согласно выражению (11.IV), концентрация  $O_2$  равна:

$$[O_2]_1 = \frac{k_4}{2k_2},$$

с использованием выражений (4V) и (5V) было получено следующее уравнение зависимости концентрации носителей от степени расходования  $O_2$ :

$$\frac{[H]}{[O_2]_o} = \xi = 2\eta + 2\frac{P_1}{P_o} \ln(1-\eta) \quad (6.V)$$

где

$$\xi = \frac{[H]}{[O_2]_o} \quad (7.V)$$

$$\eta = \frac{[O_2]_o - [O_2]}{[O_2]_o}. \quad (8.V)$$

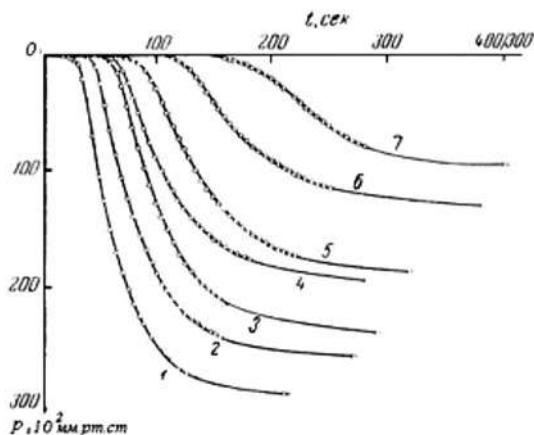
Из уравнения (6.V) следует, что, например, при двукратном превышении начального давления над первым пределом и расходовании  $O_2$  на 20% концентрация атомарного водорода достигает 17% от исходного  $O_2$  даже при температурах, на сотни градусов ниже 1000K. Эта концентрация на много порядков больше равновесной концентрации атомов H при указанных температурах. На этом основании Н.Н. Семеновым был сделан важный вывод о том, что в ходе изотермического цепного горения концентрации активных промежуточных частиц на несколько порядков величины превышают равновесные значения и становятся сравнимыми с концентрацией исходных молекулярных реагентов.

Поскольку горение водорода является модельным процессом, то вывод об очень высоких концентрациях активных промежуточных частиц относится также к другим разветвленно-цепным реакциям. Этот вывод был подтвержден экспериментальными данными с использованием методов электронного парамагнитного резонанса, лазерного магнитного резонанса и оптической спектроскопии. В различных процессах горения в условиях разреженного пламени при относительно невысоких температурах были идентифицированы свободные атомы и радикалы, в том числе: атомы H [3,4], O [9–11], P [12], S [13], Cl [14], радикалы OH [2,9] и  $HO_2$  [5],  $NCl_2$  [15], концентрации которых оказались сравнимыми с концентрациями исходных реагентов. Например, в процессе горения смесей CO с  $O_2$  промотированном примесями паров воды, в зоне разреженного пламени при 800K концентрация атомарного водорода достигает половины начальной концентрации  $H_2O$  [16]. При введении в исходную смесь следов дейтерированной воды в пламени регистрируется атомарный дейтерий. Такими же высокими оказались концентрации Cl и  $NCl_2$  в пламени распада  $NCl_3$  [14,15]. В указанных работах определены также ключевые реакции активных частиц в пламени.

Температура пламени в указанных выше процессах не превышала 1000K, а в некоторых случаях (в пламени паров фосфора, сероуглерода, треххлористого азота) была близка к комнатной температуре. Из большой прочности химических связей в молекулах и из невысоких температур пламени очевидно, что свободные атомы и радикалы в таких высоких концентрациях образуются не вследствие термической диссоциации, а в реакциях размножения свободных валентностей, благодаря небольшим энергиям активации. Этой спецификой цепных процессов определяются явления воспламенения и горения не только при рассмотренных ранее низких давлениях, но, как было установлено позднее, также при высоких давлениях, в режимах распространения пламени, взрыва и детонации (главы XI, XII). Соотношение вкладов саморазогрева и цепной лавины в этих процессах рассматривается в главах VIII, IX.

## §2. Важная роль бимолекулярного нелинейного обрыва цепей в процессах горения

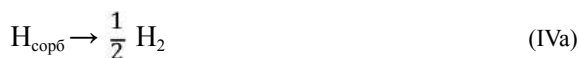
С целью количественной проверки согласия теории изотермического цепного горения с результатами эксперимента Н.Н. Семеновым с соавторами [17] изучалась кинетика горения водорода. Реакция проводилась при крайне низких давлениях, что позволяло практически исключить саморазогрев и сопоставить уравнения изотермической теории с экспериментом. Поскольку саморазогрев фактически отсутствует, то, согласно стехиометрии реакции, падение давления смеси в замкнутом объеме, вызванное уменьшением числа молей смеси, равно падению парциального давления кислорода. Проводилась скоростная регистрация давления с использованием мембранного манометра и записывающего устройства. На *рис. 1.V* приведены кинетические кривые падения давления в ходе горения смеси  $2H_2 + O_2$ , самовоспламенение которой происходило в термостатированном кварцевом реакторе в области первого предела. Предварительная химическая обработка поверхности обеспечивала очень низкий первый предел (от 18,6 Па до 9Па в интервале 733 – 873К) и однородное распределение концентраций в реакторе. Изотермичность горения определялась тем, что продолжительность реакции горения даже после периода индукции превышала характеристическое время теплоотвода, определяемое уравнением (8.П), в тысячи раз. Кроме того, как было показано в §3 главы IV, в газовой фазе в виде тепла выделяется лишь около 10% теплового эффекта процесса, поскольку энергия гетерогенной рекомбинации атомов Н отводится стенками реактора. Поэтому саморазогрев не превышал 0,3К.



**Рис. 7.V.** Кинетика расходования  $O_2$  при горении гремучей смеси, регистрируемая экспериментально (1), и рассчитанные с помощью ЭВМ (2) по схеме реакций (0) – (IV) при постоянном  $k_4$ , и.,  $P_1 = 12,9$  Па,  $P_0 = 14$  Па. Приведены участки кривых после периода индукции.

С использованием выражения (6.V) Н.Н. Семеновым было получено уравнение, связывающее безразмерную скорость ( $\frac{d\pi}{d\tau}$ ) цепного процесса в режиме горения с долей израсходованного кислорода ( $\pi$ ). Расчетная зависимость между этими величинами оказалась в согласии с результатами измерений, проведенных в указанном выше эксперименте [17]. Однако позже [18] было выяснено, что во всей рассмотренной области давлений и температур при сколько-нибудь больших степенях расхода  $O_2$  уравнение (6.V) принципиально не применимо: концентрации  $H_2$ , рассчитанные с использованием этого выражения и балансового уравнения водорода в этой реакции окисления, оказываются отрицательными, т.е. лишенными физического смысла. Таким образом, отмеченное в [1,17] согласие между безразмерными величинами  $\frac{d\pi}{d\tau}$  и  $\pi$  оказалось лишь формальным, не позволяющим проверить согласие теории с экспериментом.

Задача выяснения причин некорректности уравнений свелась к проблеме, важной и общей для теории изотермических цепных реакций: к проверке согласия теории изотермического цепного горения с экспериментом. Было выяснено [18,19], что недостаток уравнения (6.V), приводящего к нарушению материального баланса, вызван, прежде всего, традиционным отождествлением гетерогенной гибели носителей цепей – атомов H, с их хемосорбцией, безвозвратно уводящий водород и, кроме того, пренебрежением в расчетных выражениях концентрациями атомов O и радикалов OH. Численным решением системы кинетических уравнений было показано, что при учете образования  $H_2$  в гетерогенной рекомбинации:



а также учете концентраций O и OH в балансовом уравнении, отрицательных концентраций не получается. Было учтено, что величина константы скорости реакции (IVa) равна половине величины  $k_4$ , которая определялась по уравнению (11.IV) с использованием хорошо известной величины константы скорости (I) и по величине измеренного в этом же эксперименте первого предела воспламенения.

В [18] было установлено также, что, что несмотря на учет гетерогенной реакции (IVa) и концентраций активных частиц O и OH в балансовых выражениях, общепринятый ранее механизм процесса все же противоречит эксперименту. Из такого механизма следует, что при больших степенях превращения, когда  $H_2$  остается мало, атомы O и радикалы OH накапливаются, поскольку расходуются лишь в той мере, в какой адсорбированный атомарный водород образует  $H_2$ . Численное моделирование [18,19] показало, что рассчитанные начальная скорость цепного процесса и концентрации всех носителей цепей оказываются значительно завышенными (рис. 2.V) по сравнению с экспериментальными величинами. Кроме того, концентрации атомов O и радикалов OH (рис. 3.V) в пламени водорода при такой схеме оказываются близкими

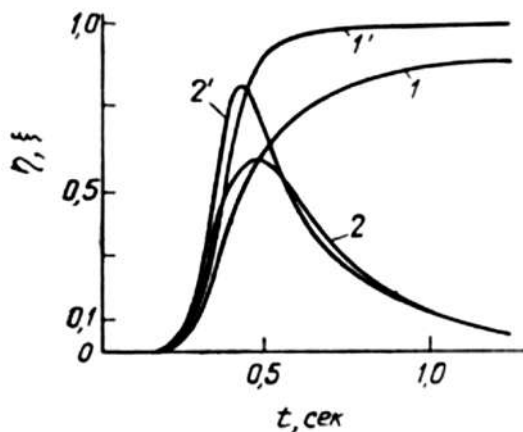


Рис. 2–V. Зависимость  $\eta$  (кривые 1, 1') и  $\xi$  (кривые 2, 2') от времени при учете (1, 2) без учета (1', 2') реакции (–II).  $P_1 = 14,6$  Па.  $P_0 = 84$  Па.  $T = 795$  К.

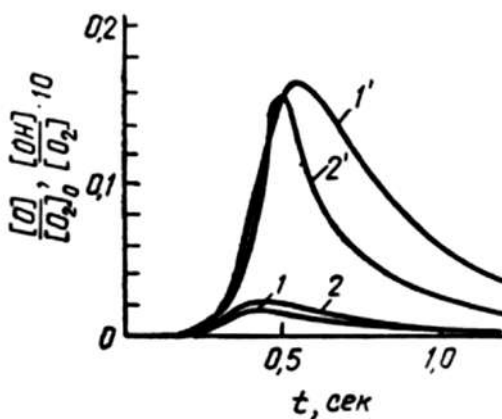


Рис. 3–V. Кинетические кривые  $[O]/[O_2]_0$  (1, 1') и  $[OH]/[OH]_0$  (2, 2') при учете (1, 2) и без учета (1', 2') реакции (–II).  $P_1 = 14,6$  Па.  $P_0 = 84$  Па.  $T = 795$  К.  $P_1 = 12,6$  Па

к концентрации атомов  $H$  даже в смесях, не бедных водородом. Это противоречит наблюдаемым кинетическим закономерностям, указывая на то, что общепринятая ранее кинетическая схема модельного разветвленно-цепного процесса должна быть дополнена также быстрой реакцией:



Пренебрежение наличием атомарного кислорода в балансовых соотношениях горения водорода, а также роли реакции (–I) в выполненных ранее исследованиях было вызвано в значительной мере тем, что ранее реакции

(III) расходования атомов О приписывали величину энергии активации, равную 25 кДж/моль, рекомендованную в работе известных физиков Гартека и Копша [20]. Предэкспоненциальный множитель константы скорости принимался близким к  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [21–23]. В монографиях, в курсах химической кинетики и в статьях при обсуждении механизма и кинетики процесса горения водородсодержащих соединений использовались именно эти значения энергии активации и предэкспоненциального множителя константы скорости реакции (III). Проведенные, однако, позже измерения в исследованиях [24,25] с использованием разработанного в тех же работах прецизионного метода определения констант скорости (глава XV), показали, что энергия активации реакции (III) значительно больше принятой ранее величины и равна 44 кДж/моль. Эта величина была подтверждена последующими измерениями ряда других авторов различными методами. Сопоставляемые между собой величины константы скорости приводятся в справочниках (например, [26]). Таким образом, оказалось, что используемые ранее значения константы скорости  $k_3$  реакции расходования атомарного кислорода, например, в области температур 850–1100 К, рассматриваемых в теории цепных реакций [1,6,22], были завышенными на порядок величины. Это значит, что реальное расходование атомарного кислорода в реакции (III) протекает намного медленнее и концентрация атомарного кислорода значительно выше, чем считали ранее. Это означало, что необходимо учитывать реакцию (–I).

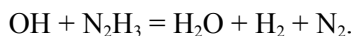
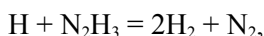
Большая величина константы скорости этой реакции определяется тем, что ее энергия активации близка к нулю. Действительно, эта реакция является обращением эндотермической стадии разветвления (I), энергия активации которой практически равна росту энтальпии (70 кДж/моль). Кроме того, реакция (–I) протекает без нарушения спинового запрета, и поэтому предэкспоненциальный множитель константы скорости весьма велик и близок к частоте двойных столкновений.

Роль реакции (–I) оказалась значительной также в процессах горения других водородсодержащих соединений, в том числе, в пламени синтеза газа, углеводородов [27,28] и гидразина в кислороде и воздухе. Реакция обрыва цепей (–I) играет особенно большую роль в процессах горения в условиях сильного саморазогрева, где неаддитивно усиливающие друг друга повышение температуры и цепная лавина приводят к взрыву и детонации (главы 8,12).

В [18,19] было выяснено также, что метод частичных квазистационарных концентраций, основанный на значительном превышении концентрации атомов Н над концентрациями О и ОН, не применим без учета реакции нелинейного обрыва цепей (– I). При учете же реакции (–I) результаты, полученные с помощью этого метода, находятся в количественном согласии с численным решением полной системы уравнений. Вывод о необходимости учета нелинейного обрыва цепей в методе квазистационарных концентраций относится также к другим процессам цепного горения.

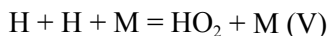
В отличие от реакции (–I), роль реакций, обратных стадиям (II) и (III) в кинетике процесса горения не существенна, поскольку в этих реакциях, в отличие от реакции (–I), число свободных валентностей не изменяется и значит, на конкуренцию разветвления и обрыва цепей непосредственно эти реакции не влияют. Важно также то, что реакции (–II) и (– III), в отличие от (–I), требуют преодоления значительных активационных барьеров, равных 37,6 и 79 кДж/моль, соответственно, что непосредственно следует из тепловых эффектов этих реакций и энергий активации прямых реакций.

Реакция (–I) является лишь примером бимолекулярных нелинейных быстрых реакций обрыва цепей, важных даже при низких давлениях. Бимолекулярным нелинейным обрывом являются также следующие быстрые экзотермические, реакции, протекающие, например, в процессе горения гидразина наряду с реакцией (–I) [29]:



В развившемся горении при высоких давлениях и температурах, где роль линейного обрыва незначительна, роль бимолекулярных нелинейных реакций носителей цепей, типа рассмотренных выше, особенно велика. В работе [18] обращено внимание на то, что при моделировании горения, в отличие от подхода многих работ, в реакционные схемы следует включать не любые комбинации промежуточных частиц между собой, а лишь те, в которых изменяются числа свободных валентностей. Именно такие реакции влияют на соотношение скоростей разветвления и обрыва цепей и, значит, на кинетику горения в целом.

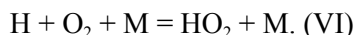
Нередко встречаются публикации, в которых тримолекулярной рекомбинации типа



приписывается важнейшая роль в обрыве цепей и в тепловыделении (например, [30,31]). В связи с этим обратим внимание на следующее. Указание на важную роль рекомбинации атомов H к концу горения в области первого предела самовоспламенения в монографиях [22,32] подразумевает гетерогенную, но никак не гомогенную тримолекулярную рекомбинацию. С использованием хорошо известных констант скорости стадии разветвления (I) и реакции (V) легко убедиться, что скорость этого тримолекулярного процесса, например, при 900K была бы сравнима со скоростью основных стадий горения H<sub>2</sub>, только при концентрации атомов H, превышающих начальную концентрацию H<sub>2</sub>, что лишено смысла. Очевидно, что согласие между экспериментом и расчетами, основанными на допущении о важной роли

реакции (V), не могло иметь места, вопреки утверждениям авторов таких работ. Анализ роли этой реакции проведен в работе [33].

При давлениях выше 4000 кПа важную роль играют также бимолекулярные нелинейные реакции с участием пероксидных радикалов, образованных в тримолекулярной линейной реакции:



### §3. Теория воспламенения при наличии нелинейного обрыва цепей

При учете реакции (–I) система кинетических уравнений для небольших степеней превращения с использованием метода квазистационарных концентраций приводится к выражению:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_0[\text{H}_2][\text{O}_2] + 2k_1[\text{H}][\text{O}_2] - k_4[\text{H}] - k_{\text{эфф}}[\text{H}]^2, \quad (9.V)$$

где  $k_{\text{эфф}}$  является комбинацией констант скорости реакций (I), (II), (III), (–I) и отношения концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  [18, 34]. Решение этого уравнения находится в согласии с проведенным при помощи ЭВМ [19] решением всей системы уравнений с учетом реакции (–I).

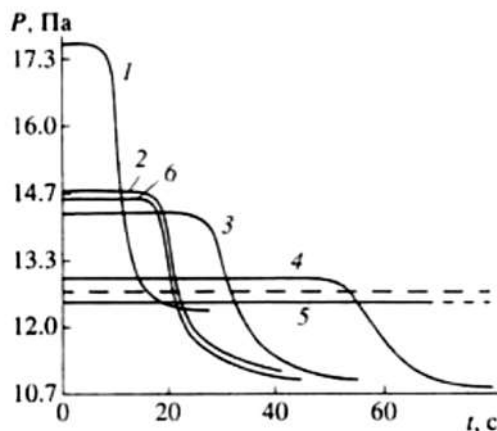
В общем виде уравнения типа (9.V) записываются в виде:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + (f - g)n - kn^2 \quad (10.V)$$

где  $f$  и  $g$  – скорости разветвления и обрыва цепей при единичных концентрациях НЦ.

В отличие от уравнения (4.V), решения которого при превышении скорости линейного разветвления цепей над скоростью линейного обрыва ( $f > g$ ) не устойчивы по Ляпунову, решения уравнений типа (10.V) устойчивы при любом соотношении  $f$  и  $g$ . При  $f > g$  устойчивость является не асимптотической (терминология соответствует теории дифференциальных уравнений).

Исходя из устойчивости решений уравнений типа (10.V), ряд исследователей (например, [35–37]), считая в отличие от [18, 22, 38], воспламенение кинетическим режимом, которому присущи только неустойчивые решения уравнений, пришли к выводу, что для цепного самовоспламенения необходим саморазогрев, учет которого и обеспечит неустойчивость решения уравнений. Тем самым они отвергали одно из основных положений теории РЦП – необязательность саморазогрева для цепного самовоспламенения. Для определения условий воспламенения предлагалось путем анализа ха-



**Рис. 4–V.** Осциллограммы давления смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  в кварцевом реакторе, промытом плавиковой кислотой. Номера кривых соответствуют последовательности опытов.  $T=743\text{K}$ ,  $P_1=12,65\text{Па}$ .

рактера решений системы кинетических уравнений совместно с уравнением теплового баланса рассматривать предел воспламенения как условие слияния устойчивых и неустойчивых особых точек (бифуркацию) на фазовой плоскости концентрация – температура.

Однако такое определение понятий воспламенения и предела не соответствует существу явления. Оно противоречит экспериментальным данным. Это иллюстрируют результаты экспериментов, проведенных на вакуумной установке, блок – схема которой приведена на *рис. 2.IV*. Как это видно, например, из осциллограммы 5 *рис. 4.V* работы [39], при начальном давлении смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , ненамного превышающем первый предел, продолжительность реакции горения, регистрируемая по хемилюминесценции и по ускоряющемуся падению давления после периода индукции, составляет 10с. Это в тысячи раз больше, чем характеристическое время кондуктивного теплоотвода из реактора ( $t_T$ ), рассчитываемое, например, по известной формуле Эйнштейна– Смолуховского (глава II):

$$t_T = \frac{x^2}{2\chi}. \quad (8.II)$$

Кроме того, как было сказано выше, около 90% выделившегося тепла отводится гетерогенной рекомбинацией атомов H. В этих условиях воспламенение и развивающееся горение с очень высокой точностью протекают благодаря цепной лавине, без саморазогрева.

При начальных давлениях, ненамного превышающих первый предел, удается следить за самовоспламенением специально медленно охлаждаемого газа. В этих экспериментах температура регистрировалась микротермо-

парой, показания которой совпадают с температурой медленно охлаждаемой печи-термостата [39]. Результаты показывают, что воспламенение происходит также в монотонно остывающем газе, если разветвление цепей превалирует над обрывом.

Критическое условие самовоспламенения при наличии нелинейного обрыва цепей типа реакции  $(-I)$  определяется тем же условием равенства скоростей размножения и гибели носителей цепей. С учетом правила Рауса–Гурвица на примере воспламенения водорода с кислородом было показано [40], что все решения системы кинетических уравнений с отрицательными нелинейными членами устойчивы. И, несмотря на это, система в хорошем согласии с экспериментальными данными описывает два качественно разных изотермических режима РЦП, один из которых – прогрессирующее самоускорение ( $d^2W/dt^2 > 0$ ), большие скорости, т.е. воспламенение, а другой – крайне медленная реакция с установлением стационарной скорости.

Следуя работе [41], рассмотрим развитие процесса на начальных его стадиях при наличии нелинейного обрыва цепей в различных условиях реагирующей системы. На этих стадиях можно пренебречь расходом исходных веществ и считать величины  $\omega, f, g, u, k$  в уравнении (10.V) постоянными.

Изменение скорости накопления носителей цепей во времени, согласно уравнению, (10.V) равно:

$$\frac{d^2n}{dt^2} = (f - g - 2kn) \frac{dn}{dt}. \quad (11.V)$$

Из этого выражения видно, что при положительных значениях разности  $f - g = \varphi$  и величинах  $n$ , меньших  $\varphi/2k$ , вторая производная положительна, т.е. величина  $n$  и скорость процесса возрастают прогрессивно. Это режим самовоспламенения. В отличие от этого при отрицательном значении  $\varphi$  величина второй производной отрицательна, и с самого начала реакции скорость возрастает с замедлением. Значение  $\varphi = 0$  – это его минимальное значение, при котором вторая производная  $n$  по времени в начале процесса положительна, т.е. нулевое значение  $\varphi$  разделяет кинетические области процесса также при нелинейном обрыве цепей. При этом происходит наиболее сильное изменение максимальной величины  $n$ .

Таким образом, в хорошем согласии с экспериментом, анализ уравнения (10.V) так же, как и решение системы кинетических уравнений, учитывающих нелинейный обрыв цепей [38,40], показывает, что, несмотря на устойчивость решений (неасимптотическая устойчивость), условие воспламенения определяется равенством величин  $f$  и  $g$ , как и без учета реакции  $(-I)$ . В общем случае система уравнений с отрицательными квадратичными членами, относящимися к концентрациям носителей цепей, несмотря на устойчивость всех их решений, также описывает два качественно разных режима разветвленно-цепного процесса [40,42]. Один из этих режимов представляет собой прогрессирующее самоускорение ( $\frac{d^2W}{dt^2} > 0$ ) до больших скоростей,

т.е. воспламенение. Другой режим – это крайне медленное протекание реакции с монотонно уменьшающейся скоростью ( $\frac{d^2W}{dt^2} < 0$ ). Переход от одного изотермического режима к другому при варьировании начальных условий имеет критический характер и определяется равенством  $f = g$ .

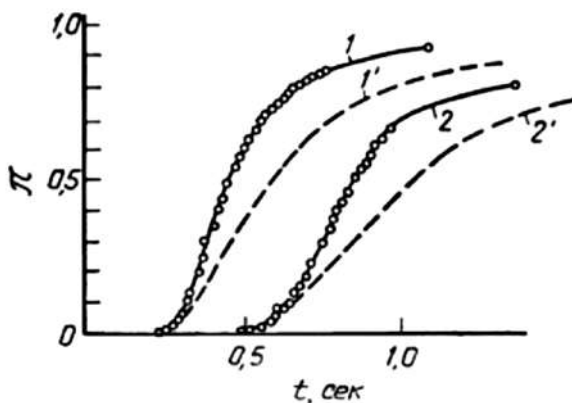
Учет описанных выше необходимых дополнений к механизму модельного процесса горения водорода позволяет проверить согласие теории с экспериментом, рассматривая непосредственно протекание процесса во времени. Такая проверка показывает, что теория, учитывающая бимолекулярные реакции между активными промежуточными частицами и гетерогенное развитие цепей, количественно описывает не только пределы, но также кинетику изотермического цепного горения, изотермические критические явления внутри области воспламенения, гистерезисы (см. ниже в настоящей главе).

#### §4. «Аномальные» скорости реакций цепного горения и их причины

Прямая проверка соответствия теории изотермического цепного горения эксперименту была проведена в работе [18] непосредственно на базе первичных экспериментальных данных. С этой целью были сопоставлены зарегистрированные в эксперименте [17] кинетические кривые падения давления в ходе самовоспламенения смеси  $H_2$  с  $O_2$  в кварцевом реакторе при температуре 795К с кривыми, рассчитанными на основе рассмотренного в предыдущей главе механизма процесса, дополненного реакциями (–I) и (IVa) (рис. 5.V). Начальные давления в двух рассмотренных опытах составляли 50,6 и 83,8 Па, первый предел ровнялся 14,6 Па. Соответственно, гетерогенный обрыв цепей протекал в кинетической области, и градиентов концентраций в реакторе не было. Согласно сказанному в §2 предыдущей главе, в расчете учитывались следующие реакции:



Из рисунка 5.V видно, что скорости расходования  $O_2$ , соответствующие экспериментальным кинетическим кривым, значительно больше расчетных



**Рис. 5–V.** Зависимость относительной величины падения давления ( $\pi$ ) от времени, определенная экспериментально при 50,5 (1) и 83,8 (2) Па и рассчитанная для тех же условий с учетом реакций (–II) и (V) (кривые 1', 2') [18].

величин. Объяснить расхождение неточностью констант скорости невозможно. Действительно, константы скорости реакций (0) – (III) и (–I) определены различными методами и приведены в общепризнанных справочниках, в том числе, в [26]. Константа скорости реакции (IV) определялась из величины измеренного в этом же эксперименте первого предела по уравнению (5) предыдущей главы. Таким образом, помимо достоверности констант скорости гомогенных стадий, величины констант скорости реакций (I) и (IV) количественно соответствуют также измеренному в этом же эксперименте пределу самовоспламенения.

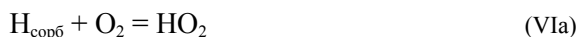
Расхождение эксперимента и расчета начинается с самого начала воспламенения. На этих стадиях горения роль реакции (–II) еще не может сказаться в начавшемся горении. Выше было показано, что в условиях этого эксперимента саморазогрев практически отсутствует, поскольку характеристическое время теплоотвода на четыре порядка величины меньше продолжительности даже начальных стадий горения, при которых уже наблюдается отклонение. Прямым показателем нетеплового характера обнаруженного расхождения является также тот факт, что, как это видно из рисунка, экспериментальные величины скорости превышают расчетные при начальном давлении 50,5 Па не меньше, чем при 83,8 Па. Между тем, очевидно, что при сколько-нибудь заметной роли саморазогрева отклонение при более высоком давлении должно было быть больше как в силу большей скорости реакции, так и в результате худшего теплоотвода. Из одинаковых величин отклонения расчетных и зарегистрированных кинетических кривых расходования  $O_2$  при начальных давлениях 83,8 и 50,6 тор следует, что исключена также роль приведенной в §2 три-молекулярной реакции (VI) и последующего положительного взаимодействия цепей:



Таким образом, причиной «аномально» быстрого протекания реакции является неизвестное ранее кардинальное изменение механизма гетерогенной реакции носителей цепей в ходе начавшегося горения. На это указывает также отмеченное в главе IV взаимное влияние цепного горения и свойств поверхности.

Выяснение характера и роли гетерогенных реакций, влияющих на кинетику горения, является важной проблемой для теории цепных реакций, теории горения газов, а также гетерогенных реакций атомов и радикалов. Интерес к механизму гетерогенных реакций в теории горения определяется тем, что весьма часто газофазное горение протекает при контакте с твердыми поверхностями. Характер гетерогенных реакций атомов и радикалов оказался определяющим фактором также в важном для практики распространении пламени и перехода горения во взрыв в трубчатых реакторах (глава XIII).

Для объяснения обнаруженного расхождения эксперимента с теорией в работе [18] была постулирована реакция гетерогенного развития цепей с участием адсорбированных атомов водорода и газофазных молекул  $\text{O}_2$ :



с последующей реакцией (VII) диспропорционирования.

Было учтено, что прочность связи хемосорбированных атомов H с данной поверхностью разная в силу неоднородности поверхности. Поэтому часть не очень прочно адсорбированных атомов вступает с газофазными молекулами  $\text{O}_2$  в реакцию (VIa). В результате резкого роста концентрация атомов H в начавшемся горении радикалы  $\text{HO}_2$ , образующиеся в реакции (VIa), вступают в реакцию (VII), в результате чего в газовой фазе появляются два носителя цепей – радикалы OH. Таким образом, осуществляется гетерогенное развитие цепей.

## 5. Отличие гетерогенного зарождения от реакций гетерогенного продолжения цепей

Постулированный тип гетерогенных реакций по своему характеру и скорости принципиально отличается от известных реакций выхода активных частиц с поверхности в объем, в которых исходными компонентами являются валентно-насыщенные соединения. Выше было показано, что образование свободных атомов и радикалов при участии только молекулярных реагентов, т.е. зарождение цепей, в силу своей очень большой энергии активации протекает несравненно медленнее, чем реакции развития цепей, протекающие при участии свободных атомов радикалов. Поэтому измене-

ние скорости акта зарождения само по себе не может сказаться на кинетике развивающегося горения.

Гетерогенное зарождение цепей может привести к воспламенению, лишь если в газовой фазе образуется малоактивный радикал, способный в реакции с активной частицей образовать две новые активные частицы. Примером являются результаты работы [43], показывающие, что введение кварцевой палочки в струю смеси водорода с кислородом в трубке при давлении 4,6 кПа и 830 К вызвало воспламенение, несмотря на то, что температура кварцевой палочки была на 40 градусов ниже температуры газа. Предложенное Н.Н. Семеновым [32] объяснение воспламенения заключается в следующем. В этих условиях скорость тримолекулярной реакции (VI) больше скорости реакции (I) разветвления. Радикалы  $\text{HO}_2$  не могут реагировать с  $\text{H}_2$ , поскольку энергия активации этой реакции, равная 107 кДж/моль, для 730К слишком велика. Поэтому после реакции (VI) происходит гибель радикалов  $\text{HO}_2$  на поверхности трубки. При введении, однако, в струю газа кварцевой палочки на ее поверхности протекает известная реакция



скорость которой, в силу гетерогенного характера, значительно больше, чем скорость ее гомогенного аналога (глава I). Благодаря этой гетерогенной реакции концентрация атомов  $\text{H}$  сильно возрастает так же, как и скорость реакции диспропорционирования с участием образованных в тримолекулярной реакции (VI) радикалов  $\text{HO}_2$ :



Образование носителей цепей  $\text{OH}$  в этой реакции уменьшает долю гомогенных реакций (VI) заканчивающихся гибелью радикалов  $\text{HO}_2$  на стеках трубки и, значит, уменьшает скорость обрыва цепей. Это и приводит к воспламенению.

Таким образом, постулированные в работе [18] реакции типа (VIa) с последующей реакцией (VII) коренным образом отличаются от реакций гетерогенного зарождения цепей. Это отличие определяется, прежде всего, различием химической природы реагентов. В отличие от реакций зарождения, протекающих при участии только валентно-насыщенных соединений, в реакции (VIa) участвуют носители цепей. Кроме того, атом водорода, участвующий в развитии цепей, адсорбирован из газовой фазы, где он участвовал в цепном горении. Последовательность реакций (VIa) и (VII) увеличивает скорость не зарождения, а разветвления цепей. Итог этих двух реакций можно интерпретировать также как уменьшение скорости обрыва при участии адсорбированных атомов  $\text{H}$ . Оба варианта интерпретации отражают увеличение разности скоростей разветвления и обрыва цепей при участии адсорбированных атомов  $\text{H}$ . Благодаря специфики своей функциональной

роли и высокой химической активности реагентов реакции (VIa) и (VII) способны влиять не только на критическое условие воспламенения, но также на скорость развивающегося горения.

Другая особенность гетерогенного развития цепей в том, что поскольку атомарный водород, участвующий в реакции (VII), образуется в цепном горении, то роль реакций (VIa) и (VII) становится значительной только после начала самовоспламенения. Поэтому гетерогенный процесс (VIa) и последующая реакция (VII) способны ускорить цепной процесс, не влияя при этом на первый предел воспламенения. И поскольку переход в режим воспламенения резкий, то влияние этих реакций должно проявляться с момента начала воспламенения. Из характера гетерогенных реакций атомов и радикалов следовало, что роль этих процессов должна быть значительной также при более высоких давлениях. Это и проявляется в зависимости третьего предела воспламенения и пределов распространения пламени от свойств поверхности, в явлениях гистерезиса (главы VIII, X).

Значимость реакций гетерогенного развития цепей не только в принципиальной новизне явления, но также в способности играть важную роль в горении и пиролизе газов. Поэтому изучению этого типа реакций уделялось особое внимание. Проверка протекания реакций гетерогенного развития цепей и их заметной роли в цепном горении проводилась с комплексным использованием кинетических и спектроскопических методов [44–49].

## §6. Гетерогенное самоускорение реакции горения

С целью проверки дополнительного самоускорения реакций горения по сравнению с кинетикой без гетерогенного развития цепей в работах [44 – 50] использовалась рассмотренная в предыдущих главах фундаментальная особенность разветвленно-цепных процессов, заключающаяся в том, что цепное горение самоускоряется только до тех пор, пока разветвление цепей превалирует над обрывом. При гетерогенном обрыве это условие определяется приведенным выше известным в теории соотношением [1,32]:

$$2k_p [B] \geq k_{\text{гет.}} \quad (12.V)$$

Из этого выражения очевидно, что если начальная концентрация исходного реагента В превышает концентрацию на первом пределе самовоспламенения, например, лишь на 2%, то в отсутствии заметного саморазогрева и неизменности механизма гетерогенного обрыва цепей после выгорания этих 2% избытка над пределом скорость разветвления станет меньше скорости обрыва. В результате этого самоускорение горения, а вскоре затем и само горение прекратятся. Такой закономерности соответствует следующее выражение, получающееся из уравнения (6.V) и относящееся к концу горения, когда концентрация носителей цепей, т.е. величина  $\xi$  равна нулю:

$$\eta_{\infty} = - (p_1/p_0) \ln (1 - \eta_{\infty}). \quad (13.V)$$

Индекс  $\infty$  указывает на величину  $\eta$  конверсии (выгорания)  $O_2$  после завершения горения. Но ожидаемое выгорание может соответствовать выражению (13.V) только в том случае, если в ходе горения соотношение эффективных констант скоростей разветвления и обрыва цепей остается неизменным, как это предполагалось ранее и, в том числе, в [22,32,51] при получении уравнения (9.V). Если же в ходе горения вместе с уменьшением величины  $[B]$  возникнет фактор, ускоряющий реакцию, то очевидно, что после выгорания количества вещества  $B$ , избыточного над измеренным количеством на пределе, скорость разветвления еще некоторое время останется больше скорости обрыва цепей и самоускорение продолжится, пока не израсходуется дополнительное количество исходного вещества  $B$ . В этом случае горение перестанет самоускоряться лишь при степенях превращения, больших, чем те, которые соответствуют соотношению (13.V), т.е. превышению начальной концентрации  $[B]_0$  над измеренным  $[B]_1$ .

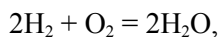
Указанная особенность цепного горения была проверена на примерах разных цепных процессов над различными поверхностями [44–50, 52–58]. Для однозначности интерпретации результатов создавались условия, в которых гетерогенный обрыв цепей является фактически единственным путем обрыва цепей. Очень низкие концентрации реагентов, близкие к первому пределу, и большие продолжительности горения обеспечивали отсутствие саморазогрева, тримолекулярной реакции (VI) и, значит реакции положительного взаимодействия цепей (VII) с участием тех радикалов  $HO_2$ , которые могли бы образоваться в газофазной реакции (VI). С целью исключения влияния возможных примесей в различных экспериментах использовались высоковакуумные установки с кранами, смазываемыми различного типа высоковакуумными смазками (Apiezon N, Merk), а также установка с вентилями без смазки с ртутным диффузионным насосом. Поверхность реактора была промыта плавиковой кислотой для обеспечения возможно малого коэффициента гетерогенной рекомбинации атомарного водорода и, соответственно, низкого предела самовоспламенения. Стенки реактора обрабатывались также многократными вспышками изучаемой горючей смеси, что, как известно, улучшает воспроизводимость. С этой же целью выдерживалась одинаковая длительность откачки. Между опытами реактор откачивался до 0,01 – 0,001 Па. Определенное количество исследуемой смеси из перепускного объема быстро напускалось в откачанный термостатированный при заданной температуре реактор. С момента напуска смеси до завершения горения проводилась одновременная скоростная регистрация давления горючей смеси и интенсивности хемилюминесценции. Хорошая воспроизводимость иллюстрируется осциллограммами 2 и 6 Рис.4V. Из сопоставления скорости гетерогенной реакции (IV) с использованием величины  $k_{\text{гет}}$  атомов H, рассчитанной по выражению (5) из величины первого предела воспламенения, со скоростью реакции



следует, что эта тримолекулярная реакция более, чем в 150 раз медленнее гетерогенного обрыва цепей. Это значит, что можно пренебречь стадией (VI) и реакцией образующихся в этой реакции радикалов  $\text{HO}_2$ .

Из *рис. 4.V* видно, что первый предел находится между начальными давлениями опытов 4 и 5, причем в опыте 4 начальное давление и, значит, начальная концентрация  $\text{O}_2$  превышают предельные значения  $P_1$  на  $\approx 2\%$ . Поэтому, если бы в ходе горения не возникал фактор, ускоряющий процесс, то в опыте 4 реакция и сопровождающее ее падение давления прекратились бы еще до достижения пунктирной линии, т.е. достижения величины  $P_1$ . Однако, как это видно из осциллограммы опыта 4, падение давления не только не прекращается, но наоборот, продолжает ускоряться даже под пределом, показывая, что разветвление продолжает превалировать над обрывом. Более того, при повышении  $P_0$  непосредственно над пределом конечная степень превращения и скорость возрастают очень резко. Несмотря на такое малое превышение  $P_0$  над  $P_1$ , горение прекращается только после выгорания нескольких десятков процентов  $\text{O}_2$ .

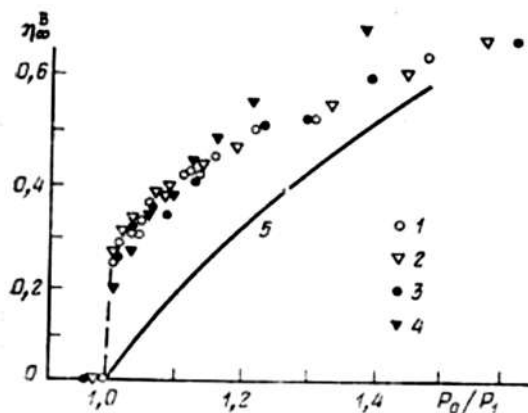
Согласно стехиометрии брутто-процесса:



уменьшение концентрации смеси в ходе горения равно уменьшению концентрации  $\text{O}_2$ . Это значит, что снижение давления смеси равно снижению парциального давления кислорода. Поэтому, в стехиометрической смеси согласно выражению (8.V), расходование  $\text{O}_2$  к концу реакции определялась по конечному падению давления:

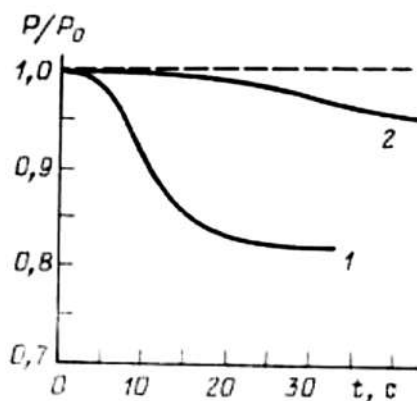
$$\eta_\infty = \frac{P_0 - P}{3P_0} \quad (14.V)$$

Зависимость  $\eta_\infty$  от  $P_1/P_0$  по данным работы [48] со стехиометрической смесью  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  приведена на *рис. 6.V*. Сплошная линия показывает зависимость, рассчитанную по теории, не учитывающей реакции (VIa) и (VII). Из *рис. 4.V* и *6.V* видно, что формула (13.V), не учитывающая гетерогенное развитие цепей, не описывает не только наблюдаемые большие степени превращения вблизи предела, но также неизвестные ранее критические явления: скачкообразный рост  $\eta_\infty$  непосредственно над пределом и последующее такое же резкое ослабление зависимости  $\eta_\infty$  от  $p_0/p_1$ , происходящее несмотря на то, что при этом десятки процентов смеси остаются непрореагировавшими. Аналогичные отклонения обнаруживают и другие процессы цепного горения, над поверхностью ряда других материалов, в том числе над оксидом магния и нержавеющей сталью, на которых скорость обрыва цепей лимитируется диффузией носителей цепей [48–53] и поэтому, казалось бы, не должна зависеть от эффективности захвата атомов поверхностью.



**Рис. 6.V.** Зависимость конечной степени превращения гремучей от  $P_0/P_1$  в кварцевом реакторе диаметром 5 см при 743 К. 1, 2 – реактор на установке с бесшмазочными вентилями, 1 – масляный диффузионный насос, 2 – ртутный диффузионный насос, 3, 4 – реактор на обычной вакуумной установке с масляным диффузионным насосом, 5 – расчет по формуле (5). Рис. 2 из статьи ЖФХ 1987 №12.

Подобно конечным степеням превращения, скорости реакции горения, определенные экспериментально, также намного больше, чем это соответствует представлениям о неизменности механизма изотермического горения. В качестве примера на *рис. 7.V* приведена осциллограмма падения давления смеси в ходе воспламенения и для сравнения также падение давления, рассчитанное на ЭВМ по традиционной теории, не учитывающей изменение  $k_{\text{тет}}$  в ходе горения. Поскольку в данных условиях в конкуренции разветвления и обрыва цепей участвуют только реакции (II) и (IV), то превышение наблюдаемой скорости реакции над расчетной скоростью вызвано



**Рис. 7.V.** Кинетика расходования  $O_2$  при горении гремучей смеси, регистрируемая экспериментально (1), и рассчитанные с помощью ЭВМ (2) по схеме реакций (0) – (IV) при постоянном  $k_4$ , и.,  $P_1 = 12,9$  Па,  $P_0 = 14$  Па. Приведены участки кривых после периода индукции.

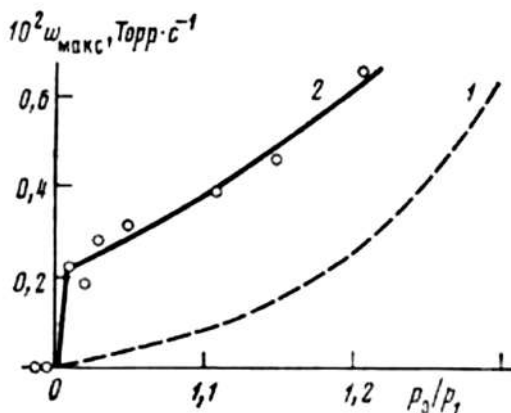


Рис. 8.V. Зависимость (скачок) максимальной скорости реакции от  $P_0/P_1$ .

только уменьшением «константы» скорости реакции (IV) в ходе горения. Скачкообразный характер имеет также зависимость максимальной скорости реакции от  $p_0/p_1$  (рис. 8.V). Таким образом, наблюдаемая кинетика реакции горения, конечные степени превращения, максимальная скорость реакций и критический характер зависимости  $\eta_\infty$  от  $p_0/p_1$ , не описываются представлениями о неизменности механизма гетерогенных реакций в горении.

При горении водородсодержащих соединений пары образующейся воды частично адсорбируются на не нагреваемом отростке реактора. В работах [44,48] для устранения необходимости введения поправки на дополнительное падение давления и повышения точности в части опытов после прекращения горения, образующиеся пары вымораживались в маленьком отростке реактора, и после этого измерялось остаточное давление. Очевидно, что при такой процедуре конечная степень превращения равна:

$$\eta_\infty = \frac{P_0 - P_\infty^B}{P_0},$$

где  $P_\infty^B$  — остаточное давление после вымораживания паров воды.

## §7. Реакция хемосорбированных атомов водорода с $O_2$ из газовой фазы

Для изучения характера и кинетики хемосорбции атомарного водорода на различных поверхностях, а также кинетики адсорбированных атомов H с  $O_2$  из газовой фазы в работе [56] атомы H получались диссоциацией  $H_2$  на раскаленной платиновой или вольфрамовой проволоке в кварцевом реакторе при температурах обычного эксперимента по изучению цепного горения

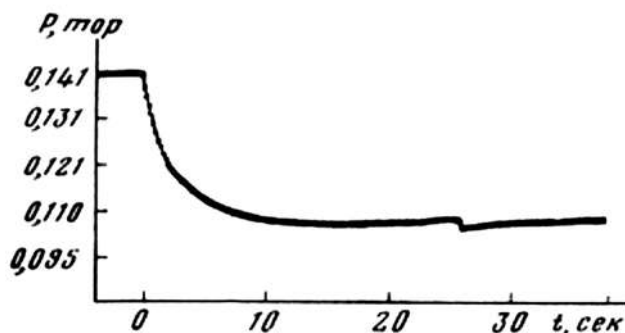


Рис. 9.V. Осциллограмма падения давления  $H_2$  в кварцевом реакторе с раскаленной проволокой.

в области полуострова самовоспламенения. В откачанный реактор впускался молекулярный водород до давлений 18,5 – 25 Па. Эти давления близки к парциальному давлению  $H_2$  на первом пределе самовоспламенения смеси  $2H_2 + O_2$  при 740 – 780K, измеренному в этом реакторе. При включении накала нити происходит падение давления  $H_2$  со скоростью, близкой к скорости падения давления, регистрируемого в опытах по воспламенению водорода с кислородом при тех же температурах (рис. 9.V). Из рисунка видно, что за время, равное характерному времени горения водорода, в виде атомов Н поглощается 10 – 15%  $H_2$ . Видно также, что со временем, несмотря на включенный ток накала проволоки и, значит, на наличие атомов Н в объеме, сорбция прекращается. Адсорбированному количеству за это время соответствует  $\approx 6,5 \cdot 10^{13}$  атомов/см<sup>2</sup>, если реальная поверхность в 10 раз больше геометрической.

После выключения накала в течение времени, большего, чем продолжительность воспламенения смеси  $2H_2 + O_2$ , давление практически не повышается, т.е. атомы Н весьма прочно связаны с поверхностью. При откачке нагретого реактора в течение десятков минут адсорбированные атомы Н в основном удаляются, и при повторении опыта картина хемосорбции атомов воспроизводится. Количество атомов Н, поглощенных поверхностью, сравнимо с общим количеством этих частиц, получающихся за время горения смеси в замкнутом объеме в этих условиях. Скорость поглощения атомарного водорода оксидом магния значительно больше [56]. Рис. 10.V показывает, что скорость падения давления  $H_2$ , т.е. поглощения атомов Н лимитируется силой тока накала, т.е. скоростью генерирования атомов Н.

Способность хемосорбированных атомов Н реагировать с  $O_2$  была выявлена в опытах, в которых после завершения хемосорбции и быстрой откачки в реактор напускался кислород. При этом наблюдалось падение давления, близкое к давлению поглощенного водорода. Падение давления

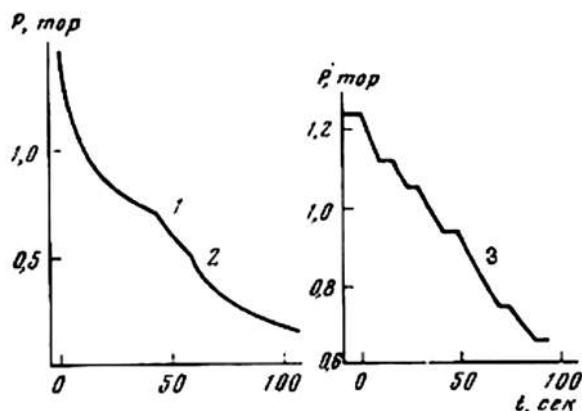


Рис. 10.V. Осциллограмма падения давления  $H_2$  над  $MgO$  реакторе с раскаленной проволокой.

вызвано адсорбцией продуктов реакции  $O_2$  с адсорбированными атомами  $H$ . При увеличении длительности откачки после адсорбции и, значит, уменьшения концентрации адсорбированных атомов  $H$  скорость реакции  $O_2$  с адсорбированными атомами  $H$  уменьшается.

## §8. Теория кинетики изотермического цепного горения и новых критических явлений гетерогенной природы

Известные величины констант скорости реакций (VII) – (IX) позволяют проверить согласие предложенной модели с экспериментом. Обозначив через  $\beta$  долю адсорбированных атомов  $H$ , вступивших в реакцию (VIa) с  $O_2$ , можно выразить долю адсорбированных атомов  $H$ , приводящих к регенерации активных частиц следующей дробью:

$$\beta \frac{[k_7 + k_9][H]}{(k_7 + k_8 + k_9)[H] + k_{10}}.$$

Соответственно, константа скорости гетерогенного обрыва цепей равна [49,53]:

$$k_{\text{гет}} = k_{\text{гет}}^0 \left\{ 1 - \beta \frac{[k_7 + k_9][H]}{(k_7 + k_8 + k_9)[H] + k_{10}} \right\}. \quad (15.V)$$

В отсутствии горения и на пределе самовоспламенения концентрация атомарного водорода незначительна, и, как это следует из выражения (15.V),  $k_{\text{гет}} = k_{\text{гет}}^0$ . Эта величина  $k_{\text{гет}}$  и определяет величину первого предела. В начавшемся воспламенении концентрация атомов  $H$  резко возрастает

в результате скачкообразного перехода цепной реакции в режим, соответствующий уравнению (9.IV) (см. IV). Из выражения (15.V) видно, что в результате этого величина  $k_{\text{гет}}$  резко уменьшается и стремится к своему предельному значению ( $k^{\Gamma}$ )

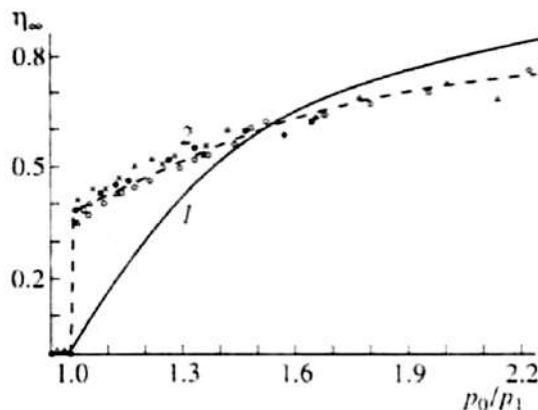
$$k^{\Gamma} = k_{\text{гет}}^o \left[ 1 - \beta \frac{k_7 + k_9}{k_7 + k_8 + k_9} \right]. \quad (16.V)$$

Резкое уменьшение величины  $k_{\text{гет}}$  означает такое же уменьшение скорости обрыва цепей. Это проявляется в наблюдаемом скачкообразном росте  $\eta_{\infty}$  и максимальной скорости процесса. В силу значительных концентраций атомов Н даже при  $P_o$ , превышающих  $P_1$  лишь на 1–2%, величина  $k_{\text{гет}}$  может достигать своего предельного значения, определяемого уравнением (16.V). Вследствие резкого роста концентрации носителей цепей при воспламенении уменьшение  $k_{\text{гет}}$  завершается на самых начальных стадиях горения. В дальнейшем цепной процесс протекает с новой, уменьшенной  $k_{\text{гет}}$ , равной  $k_{\text{гет}}^{\Gamma}$ . Очевидно также, что при дальнейшем повышении начального давления выше некоторого  $P_{\Gamma}$  величина  $k_{\text{гет}}$  уменьшается до указанного предельного значения. Поэтому после скачкообразного роста  $\eta_{\infty}$  и максимальной скорости реакции при дальнейшем повышении  $P_o$  горение протекает с одной и той же стационарной величиной константы скорости. Это значит, что в отсутствие саморазогрева зависимости  $\eta_{\infty}$ , скорости и других характеристик процесса должны с точностью до поправки на вклад реакции (–II) описываться уравнениями, в которые, однако, вместо величины  $k_{\text{гет}}$ , соответствующей первому пределу самовоспламенения, входит величина  $k_{\text{гет}}^{\Gamma}$ , установившаяся после воспламенения

Из выражения концентрации исходного реагента на первом пределе самовоспламенения:

$$[B]_1 = \frac{2k_p}{k_{\text{гет}}} \quad (17.V)$$

очевидно, что уменьшение  $k_{\text{гет}}$  до  $k_{\text{гет}}^{\Gamma}$  приводит к соответствующему снижению первого предела до  $P_1^{\Gamma}$ , в силу чего фактическими абсциссами измеренных  $\eta_{\infty}$  являются не  $P_o/P_1$ , а  $P_o/P_1^{\Gamma}$ . Например, на *рис. 11.V* экспериментальной зависимости  $\eta_{\infty}$  от  $P_o/P_1$  излом наблюдается при  $\eta_{\infty} = 0,38$ . Согласно уравнению (13.V), такому выгоранию соответствует отношение начального давления к давлению первого предела, равное 1,27 (см. кривую 1 на *рис. 6.V*), что на 25% больше, чем величина  $P_o/P_1$ , соответствующая измеренному пределу. Это значит, что в ходе горения  $k_{\text{гет}}$  и  $P_1$  уменьшились на 25%, т.е.  $P_1^{\Gamma} = 0,75P_1$ . Увеличив абсциссы измеренных  $\eta_{\infty}$  на 25%, убеждаемся, что все экспериментальные данные ложатся на расчетную кривую, построенную по уравнению (12.V), в которой, однако, вместо  $P_1$  входит  $P_1^{\Gamma}$ . С экспериментальной зависимостью  $\eta_{\infty}$  от  $P_o/P_1$  также хорошо согласуются



**Рис. 11.V.** Зависимость конечной степени превращения гремучей смеси от  $P_0/P_1$  при 743К в кварцевом реакторе.  $P_1 = 12,6$  Па. По-разному обозначенные точки – результаты различных серий измерений, проведенных на различном типе установках с различной системой откачки, соответствующих рисунку 6.V.

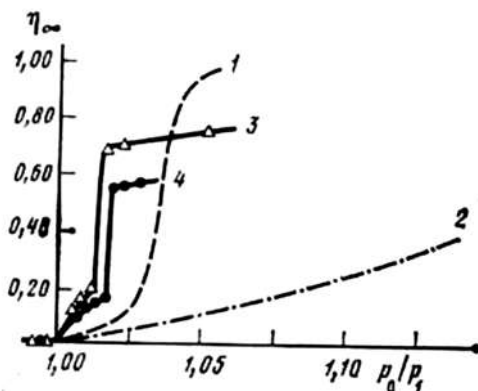
- 1 – расчет по формуле (3), не учитывающей гетерогенное развитие цепей;  
2 – расчет с учетом реакций (V) – (X) и реакции (–II).

результаты, полученные путем решения с помощью ЭВМ системы уравнений, реакции гетерогенного развития цепей (VIa) и (VII), а также реакции (0) – (III), (VI) – (X) и (–II). Константа скорости реакции (IV) рассчитывалась по выражению (17.V) с использованием величины измеренного первого предела. Было учтено также, что, как было показано выше, константа скорости реакции (VIa) на 25% меньше константы скорости реакции (IV), определенной из величины измеренного первого предела.

Очевидно, что доля адсорбированных атомов Н, способных привести к образованию  $\text{HO}_2$ , т.е. величина  $\beta$ , зависит от химических свойств поверхности. Этим обусловлено то, что степень отклонения наблюдаемых количественно воспроизводимых закономерностей от ожидаемых на основе прежних представлений, т.е. размер «аномалий» разный на разных поверхностях. Таким образом, при учете реакции (VIa) адсорбированных атомов с газовой фазой молекулярным кислородом, а также последующих реакций:



описанные в параграфе 4 «аномальные» особенности, получают адекватное объяснение.



**Рис. 12.** Зависимость конечной степени превращения гремучей смеси при воспламенении при 843K от  $P_0/P_1$  ( $P_1 = 1077\text{Па}$ ): 1, 2 – результаты решения системы уравнений с учетом тримолекулярных реакций активных частиц; 3, 4 – результаты эксперимента над MgO (3) и над нержавеющей сталью (4).

Реакция (VIa) и последующие реакции радикалов  $\text{HO}_2$  с атомарным водородом могут протекать не только при лимитирующей роли кинетики сорбции активных частиц, но также в условиях, при которых сорбция лимитирована диффузией. Действительно, уменьшение эффективной величины  $k_r$  определяется реакцией  $\text{O}_2$  из газовой фазы с адсорбированными атомами H независимо от того, лимитировалась адсорбция диффузией или кинетикой акта адсорбции. Превышение измеряемой степени превращения над величиной, рассчитанной без учета гетерогенного развития цепей, а также резкий рост  $\eta_\infty$  при увеличении  $P_0$  непосредственно над  $P_1$  и резкое ослабление зависимости  $\eta_\infty$  от  $P_0/P_1$  наблюдаются также в условиях диффузионной области обрыва цепей. Примером являются данные, относящиеся к горению  $\text{H}_2$  над поверхностью, покрытой MgO [49,53,59] (рис.12.V), и над нержавеющей сталью [59], поверхность которой, как известно, покрыта оксидом хрома [60].

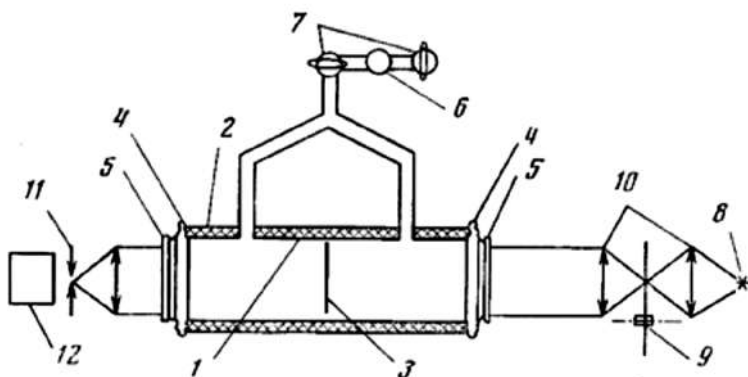
Обнаружением гетерогенного развития цепей в диффузионной области адсорбции активных частиц стало возможным объяснить зависимость закономерностей воспламенения газов от химических свойств поверхности реакционного объема также при атмосферном давлении. Как известно, длительное время цепная природа третьего предела отрицалась. Между тем, его зависимость от свойств поверхности – одно из проявлений цепного характера воспламенения. При низких давлениях вне области воспламенения концентрации НЦ очень низкие. Поэтому в этих условиях роль гетерогенного развития цепей не наблюдается. В области же третьего предела самовоспламенения (атмосферное и повышенные давления), благодаря высоким концентрациям реагентов, концентрации атомов H даже в отсутствие горения значительно выше, чем у первого или второго пределов. И вблизи тре-

третьего предела скорость реакции радикалов  $\text{HO}_2$  после их гетерогенного образования с атомами Н заметна также вне области воспламенения. А поскольку доля адсорбированных атомов Н, реагирующих с  $\text{O}_2$  с образованием радикалы  $\text{HO}_2$ , т.е. входящая в выражения (15.V) и (16.V) величина  $\beta$  зависит от свойств поверхности, то наблюдается зависимость третьего предела от химической природы стенок реактора.

### §9. Регистрация взаимного влияния цепного горения и состава поверхности по ИК спектру адсорбционного слоя

Изменение свойств химических связей на поверхности, контактирующей с реакционной смесью, а также влияние этого модифицирования поверхности на процесс окисления в работе [47] исследовалось с помощью кинетической ИК спектроскопии. Исследование проводилось на примере горение силана. Известно [61], что в области первого предела самовоспламенения ниже 570K в замкнутом объеме самовоспламенение силана двукратное. Выше же 620K смесь самовоспламеняется однократно. При повышении температуры от 570 до 620K первый предел резко падает с перегибом, указывающим на изменение механизма реакции. В этом интервале сильно изменяется соотношение концентраций водорода и образующихся паров воды. Проявляется также эффект «памяти»: зависимость закономерностей горения от того, в каком из указанных выше областей температур до этого проводилась реакция.

Реактор (рис.13.V), служащий кюветой спектрометра ИКС–31, помещался в откачиваемую камеру спектрометра [62,63]. Исследовались вызванные цепной реакцией изменения спектральных характеристик прессованной таблетки силикагеля, находящейся в реакторе в плоскости промежуточного

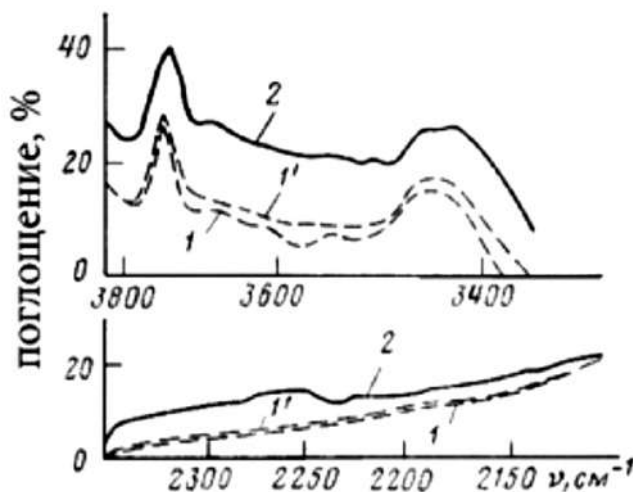


**Рис.13.V.** Схема реактора–кюветы. 1 – кварцевый реактор, 2 – электродная печь, 3 – таблетка силикагеля, 4 – кольцевое водяное охлаждение, 5 – окошко из  $\text{CaF}_2$ , 6 – переключательный объем, 7 – вакуумные краны, 8 – глобар, 9 – модулятор излучения, 10 – оптическая система источника излучения, 11 – входная щель, 12 – приемник излучения и система регистрации

изображения источника излучения. Благодаря осуществляемой в спектрометре модуляции зондирующего излучения и синхродетектированию исключалась регистрация приемником фонового сигнала реактора и таблетки при повышенных температурах.

Горение проводилось в замкнутом объеме при температурах ниже 570K и выше 620K, соответствующих указанным выше кинетическим режимам. Перед каждой серией опытов реактор с таблеткой при откачке выдерживался при 1023K в течение 4 ч. Этим удалялась большая часть адсорбата (в основном воды) и упрощалось исследование изменений спектра образца, происходящих под влиянием цепного процесса. Затем реактор охлаждался в разных сериях опытов до 473 или 703K, находящихся в указанных выше температурных областях различных кинетических режимов горения, и регистрировался ИК-спектр поглощения таблетки. Над подготовленной таким образом поверхностью в каждой серии опытов проводилось воспламенение пяти порций смеси 3,66%  $\text{SiH}_4$  с  $\text{O}_2$ , разбавленной гелием при заданном давлении в интервале 466 – 730Па. В силу очень низких давлений и малого содержания силана саморазогрев незначителен. По завершении горения каждой данной порции газа реактор откачивался. После данной серии вспышек снимался спектр таблетки в откачанном реакторе.

Установлено, что под воздействием цепного горения при 473K происходит значительное и количественно воспроизводимое увеличение интенсивности полос поглощения в области 3826–3300 и 2358 – 2100  $\text{см}^{-1}$  (рис.14.V). Первая из этих областей соответствует валентным колебаниям поверхностных гидроксильных групп. Во второй спектральной области поглощение



**Рис. 14.V.** ИК – поглощение таблетки силикагеля в различных спектральных областях при 473K: 1 – после 4-часовой откачки при 1023K и охлаждении до 473K; 2 – после проведения цепного процесса при 473K и откачки, 1' – после последующего нагревания откачиваемого реактора при 1023K и охлаждения до 473K.

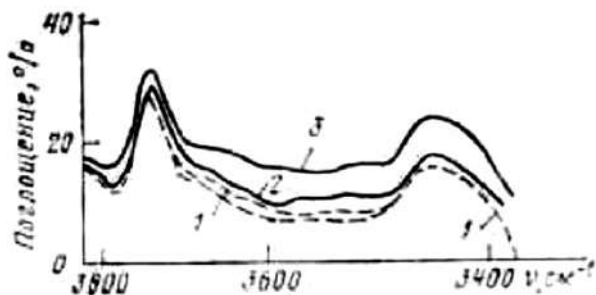


Рис. 15.V. Спектры на поверхности при разогреве.

связано с поверхностными силановыми группами [64]. Показано, что наблюдаемое химическое модифицирование поверхности обусловлено промежуточными продуктами, а не исходными или конечными компонентами. И поскольку промежуточные частицы коротко живучие, то поверхностные атомные группы образуются за время воспламенения силана, т.е. скорости образования и изменения поверхностных атомных групп близки к скорости основных стадий цепного горения. Вследствие различия режимов горения при 473 и 703К существенно различны также изменения поверхности, вызванные цепным горением: в отличие от 473К, реакция при 703К увеличивает полосы поглощения ОН значительно слабее (рис. 15.V). Химическое модифицирование поверхности обратимо: после нагревания образца в течение четырех часов при 1023К в откачиваемом реакторе и последующего охлаждения до 473К количественно восстанавливается спектр 1, присущий поверхности до проведения воспламенения.

Спектр 2 на рис. 14.V, возникающий после горения силана, при 473К сохраняется, если откачиваемый реактор нагреть до 703К. И лишь после проведения реакции при этой последней температуре вместо спектра 2 на рис. 3 наблюдается спектр 2 на рис. 15.V. При попеременном проведении воспламенения в указанных двух областях температур, т.е. при чередовании режимов горения, количественно воспроизводимо чередуются и соответствующие спектры поверхности.

Состояние поверхности, характеризуемое данным ИК-спектром, определяет режим горения первой порции смеси независимо от температурного интервала. Например, как при 473К, так и при 703К над поверхностью, характеризуемой спектром 2 на рис. 14.V, первая порция смеси в определенном интервале начальных давлений самовоспламеняется дважды. Над поверхностью же со спектром 2 на рис. 4 воспламенение однократное. Спектру 2 на рис. 14.V соответствуют значительно более высокие первые пределы самовоспламенения.

Таким образом, с помощью кинетической ИК спектроскопии выявлена обратная связь закономерностей цепного горения, в том числе эффекта «па-

мости» поверхности, гистерезисных явлений и «аномалий» кинетики, с химическим модифицированием поверхности. Участие адсорбированных носителей цепей в развитии цепного процесса во многом определяет также критические условия воспламенения в области атмосферного давления (глава VIII).

### §10. Гетерогенное цепное воспламенение

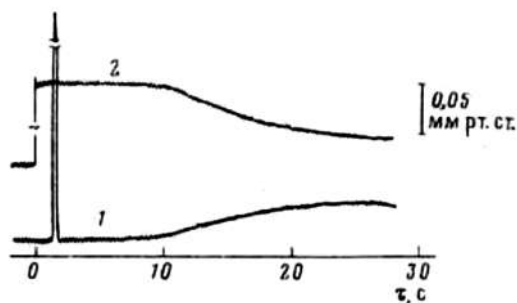
Гетерогенное развитие цепей может обусловить также воспламенение в условиях меньшей скорости линейного разветвления цепей по сравнению со скоростью линейного обрыва. Действительно, с учетом выражения (15.V) кинетическое уравнение (2.IV) запишется в следующем виде:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_o + (f - k_r^o)n + \frac{an^2}{1+bn} \quad (18.V)$$

где  $a$  и  $b$  – комбинации величин  $k_7, k_8, k_9, k_{10}$  и  $\beta$ .

Наличие члена со степенью  $n$ , большей единицы, указывает на то, что при достаточно высоких концентрациях активных частиц в объеме или на поверхности самовоспламенение может происходить также при  $f < k_r^o$ , т.е. когда скорость линейного разветвления цепей меньше скорости линейного обрыва. Этот вывод подтвержден экспериментально: предварительная адсорбция атомов H на MgO количественно воспроизводимо снижает первый предел самовоспламенения смесей  $H_2$  с  $O_2$  [61].

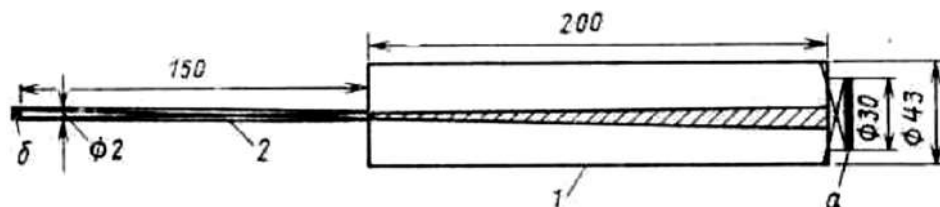
Из описанного выше снижения первого предела самовоспламенения под воздействием адсорбированных носителей цепей следует возможность также гетерогенного цепного воспламенения. Такая закономерность обнаружена на примере окисления силана [63]. Установлено, что при начальных давлениях ( $P_o$ ) незначительно выше первого предела ( $P_1$ ) и определенных свойствах поверхности замкнутого кварцевого реактора сильно разбавленная смесь силана с кислородом самовоспламеняется дважды. Саморазогрев меньше 0,5K. Промежуток времени между первым и вторым воспламенениями достигает 10 с (рис. 16.V). При повышении  $P_o$  этот промежуток сокращается до слияния вспышек. Закономерности двукратного самовоспламенения зависят от состояния поверхности, изменяющегося под воздействием воспламеняющегося газа. Ниже 570K и выше 650K горение протекает с разными закономерностями. При прочих одинаковых условиях одно- или двукратность самовоспламенения определяется температурной областью, в которой непосредственно до этого проходило самовоспламенение: ниже 570K или выше 620K. Различия проявляются также в характере и продуктах последующих самовоспламенений данной порции смеси. Основным водородсодержащим продуктом в первой вспышке является  $H_2$ , а во второй вспышке –  $H_2O$ . Как видно из рис. 16.V,



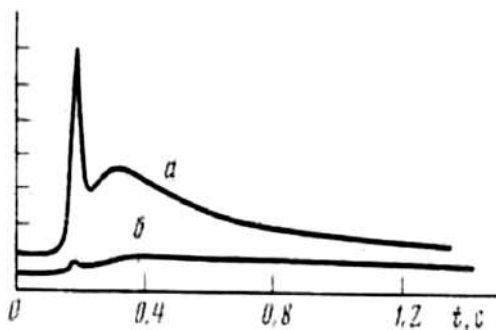
**Рис. 16.V.** Гетерогенное разветвление при первом самовоспламенении силана с кислородом. Осциллограммы 1 – хемилюминесценции, 2 – давления.

эти два самовоспламенения различаются между собой также по интенсивности и длительности горения.

В работе [63] с целью выяснения роли гетерогенных реакций в режиме пульсаций реакция проводилась в цилиндрическом реакторе ( $\varnothing 4,3$  см) с двумя окнами из оптически прозрачного кварца, расположенными друг против друга по оси реактора. Реакционная смесь напускалась в откачанный реактор при 523К. Хемилюминесценция регистрировалась двумя ФЭУ – 39, помещенными у противоположных окон реактора (рис. 17.V). Сигналы ФЭУ и датчика давления регистрировались с помощью осциллографа Н-117. В один из ФЭУ свет поступал через открытую диафрагму ( $\varnothing 3,0$  см). «Поле зрения» этого ФЭУ охватывало практически весь реактор с его боковыми стенками. Во второй же ФЭУ свет поступал только через коллиматор – трубку из нержавеющей стали диаметром 0,20 см и длиной 15 см. «Поле зрения» этого ФЭУ охватывало только осевую часть объема реактора и очень небольшой участок поверхности торцевых стенок (рис. 17.V). Таким образом, в ходе воспламенения данной порции смеси одновременно регистрировалась хемилюминесценция как из всего объема реактора, включая приповерхностный слой, так и из того узкого участка объема, который находится



**Рис.17.V.** Схема реактора (1) с кварцевыми окнами и коллиматором (2). Заштрихована часть реакционного пространства, зондируемая вторым фотоумножителем через коллиматор; а – входное окно первого ФЭУ; конец коллиматора, к которому приставлен второй ФЭУ.



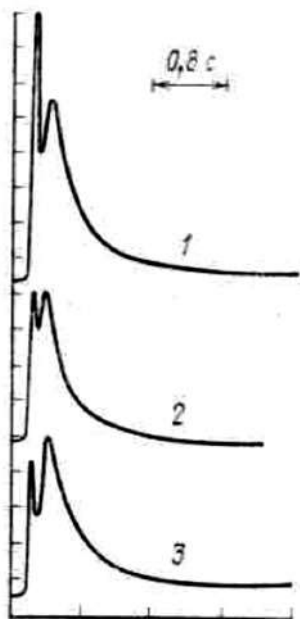
**Рис. 18.V.** Осциллограммы хемилюминесценции двукратного самовоспламенения смеси  $8,01\text{SiH}_4 + 75,05 + 16,94\% \text{He}$ . При  $P_0 = 162,3$  Па и 543К.  
а – без коллиматора, б – с коллиматором..

вдали от боковых поверхностей на разных фиксированных расстояниях от оси. С учетом того, что во второй коллиматор поступало меньше света, сопоставлялись не абсолютные интенсивности первой и второй вспышек, а отношение интенсивностей этих вспышек, регистрируемых каждым из ФЭУ. Перед серийными измерениями состояние поверхности стабилизировали пламенем изучаемой смеси  $8,01\% \text{SiH}_4 + 75,05\text{O}_2 + 16,91\% \text{He}$  при рабочей температуре 523К до достижения количественной воспроизводимости результатов измерений.

Локализация первой вспышки у поверхности. На *рис.18.V* видно, что в хемилюминесценции, регистрируемой из всего объема, включающего поверхностный слой, максимальная интенсивность свечения в первом воспламенении в 2,4 раза больше, чем во втором. В то же время отношение интенсивностей этих двух вспышек, регистрируемых вблизи оси реактора, показывает, что интенсивность первой вспышки, наоборот, в 2,1 раз меньше, чем во втором. Таким образом, первая вспышка локализована у поверхности. Количественной характеристикой зависимости отношения максимальных интенсивностей первой и второй вспышек от расположения зоны реакции вдоль радиуса реактора является величина

$$\sigma = \left(\frac{I_1^a}{I_2^a}\right) / \left(\frac{I_1^v}{I_2^v}\right) \quad (19.V)$$

где верхние индексы *a* и *v* относятся к интенсивности около оси реактора и ко всему объему соответственно, а нижние индексы указывают порядковый номер вспышки. При данных условиях величина  $\sigma$ , как и другие характеристики цепного процесса, хорошо воспроизводима. В опыте, соответствующем *рис. 18.V*,  $\sigma = 1/5$ , т.е. в приповерхностном слое интенсивность вспышки в 5 раз больше, чем вдали от стенок.



**Рис. 19.V.** Зависимость интенсивности горения смеси  $8,01\text{SiH}_4 + 75,05 + 16,94\%$  от продолжительности предшествующей откачки реактора. Длительность откачки (мин): 1– 10; 2 – 24; 3–30.  $P_0 = 164,9 \text{ Па}, 523 \text{ К}$

При перемещении коллиматора параллельно оси ректора к стенке вплоть до доли радиуса  $0,85 - 0,90$  величина  $\sigma$  практически не изменяется. И лишь вблизи стенки резко возрастает. Таким образом, первая вспышка возникает и остается локализованной у поверхности ректора.

Участие адсорбированных носителей цепей в разветвлении. Поскольку в этих опытах давление смеси близко к первому пределу и составляет лишь  $15 \text{ Па}$ , то очевидно, что тримолекулярная реакция (VI), протекающая с участием газофазных атомов  $\text{H}$ , исключена. Это значит, что если в положительном взаимодействии цепей, приводящем к самовоспламенению, участвует радикал  $\text{HO}_2$ , то он образуется с участием адсорбированных атомов водорода. Это подтверждается тем, что при увеличении длительности откачки между опытами относительная интенсивность первой вспышки сильно уменьшается в то время, как относительная интенсивность второй вспышки практически остается неизменной (рис. 19.V).

Таким образом, обнаруженная локализация пламени у поверхности при низких давлениях означает, что в отличие от опытов работы [43], воспламенение обусловлено не

зарождением цепей с последующим положительным взаимодействием цепей с образованными в тримолекулярной реакции (VI) радикалов  $\text{HO}_2$ , а участием адсорбированных активных частиц в разветвлении. Описанные выше закономерности находятся в хорошем согласии с приведенными в следующем параграфе спектроскопическими данными, показывающими участие адсорбированных носителей цепей в воспламенении.

Участие адсорбированных атомов водорода в развитии цепей в пламени было непосредственно зарегистрировано в работе [65] с использованием метода меченых атомов и ИК-спектроскопии. В этом эксперименте на поверхности кварцевого реактора адсорбировался атомарный водород, и после тщательной откачки проводилось горение смеси дейтерия с кислородом. В спектре этого пламени регистрировались известные полосы, характерные для воды. Без предварительной адсорбции атомарного водорода полос легкой воды в пламени дейтерия не наблюдаются.

Наблюдающиеся явления гистерезиса и «памяти поверхности» [6,23] при измерении предела самовоспламенения водорода с кислородом в обла-

сти атмосферного давления указывают на участие адсорбированных активных частиц в развитии реакционных цепей также в таких условиях. Гетерогенные реакции свободных атомов и радикалов, приводящие к развитию реакционных цепей, играют важную роль и в процессах горения в узких каналах, в том числе в так называемом фильтрационном горении.

Результаты обнаружения и исследования важной роли гетерогенного обрыва реакционных цепей в процессах распространения пламени рассматриваются в главе X.

### §11. Гетерогенное разветвление цепей в струе

Поскольку участие адсорбированных активных частиц является общим свойством процессов цепного горения, то изменение величины  $k_{\text{гет}}$  до  $k^{\text{г}}$  относится также к ламинарному пламени. Протеканию таких реакций при высоких давлениях способствует эстафетный механизм диффузии промежуточных частиц [66], подобный рассмотренному в монографии [67] эстафетному механизму передачи тепла. Как и при горении в замкнутом объеме, для количественного описания процесса в струе необходимо определить величину  $k_{\text{гет}}$  не по критическому условию воспламенения и не из данных по получению атомов с помощью разряда, а из кинетических данных горения над поверхностью, стабилизированной пламенем.

Иллюстрацией роли обработки поверхности пламенем и реакции  $(-I)$  являются данные работы [68] по изучению пламени водорода методом ЭПР. Судя по хорошей воспроизводимости результатов, состояние поверхности реактора было стабилизировано изучаемой реакцией горения. Исползованному параметру  $P_0/P_1$  соответствовала уже стационарная величина  $k^{\text{г}}$ , согласно приведенной выше формуле (16.V), поскольку в качестве  $P_1$  использовалось минимальное давление горения в струе. Отмеченное авторами хорошее согласие расчетов и эксперимента с богатыми водородом смесями (более 80%) определяется тем, что доля атомов H, участвующих в развитии цепей, была стабилизирована изучаемым стационарным пламенем, благодаря чему на каждом участке поверхности реакционной трубки обрыву цепей соответствовало уменьшенное постоянное значение  $k^{\text{г}}$ . Кроме того, в смесях, богатых водородом, реакция  $(-I)$  не в состоянии успешно конкурировать с реакциями атомов O и радикалов OH с  $H_2$ , т.е. со стадиями развития цепей (I) и (III). Вместе с тем, однако, как было сказано выше, использованное в работах [6,21] уравнение (6.V) справедливо лишь в той мере, в какой можно пренебречь нелинейным обрывом  $(-I)$ , который не был учтен, поскольку его роль в то время не была известна. Поэтому не случайно, что, как отмечают авторы указанных работ, измеренные концентрации атомов H оказались значительно ниже, чем рассчитанные по уравнению (38) при всех составах смесей за исключением очень богатых водородом. Даже при небольшом отклонении от указанного большого содержания  $H_2$

вклад реакции (–I) становится значительным: уже в смеси с 75%  $H_2$  экспериментальные данные в существенной мере отличаются от расчета.

## §12. Нетепловое гетерогенное распространение пламени в смесях паров фосфора с кислородом

В исследовании [69] было показано, что установленное в работе [32] протекание гетерогенного обрыва реакционных цепей в диффузионной области при горении паров фосфора в кварцевых и стеклянных реакторах обусловлено адсорбцией фосфора, сильно увеличивающей эффективность гетерогенной гибели активных промежуточных частиц. В условиях, когда поверхность обеднена фосфором (низкие концентрации паров  $P_4$ ) реакции носителей цепей с адсорбированным фосфором, уменьшая площадь покрытия, снижают эффективность гетерогенного обрыва цепей. Это проявляется в «аномально больших» величинах скоростей реакции и выгораний (рис. 20.V). На этом основании было предсказано и обнаружено явление нетеплового гетерогенного распространения пламени [70].

Реакция проводилась в кварцевой трубке длиной 70 см и диаметром 4 см, снабженной на конце электродами для запуска искры. Из объема, содержащего кусок белого фосфора при комнатной температуре, пары  $P_4$  напускали в реактор, также находящийся при комнатной температуре. Затем испаритель отключался от реактора, и последний откачивался. После прекращения откачки измерялось давление десорбирующегося фосфора. По достижении 0,15–0,20 Па в реактор впускали  $O_2$  до давления на 2–3 Па ниже первого предела самовоспламенения. В этих условиях смесь без инициирования остается неизменной сколь угодно долго. При пропускании же искры пробегает пламя до другого конца трубки. Пробег пламени регистрировался

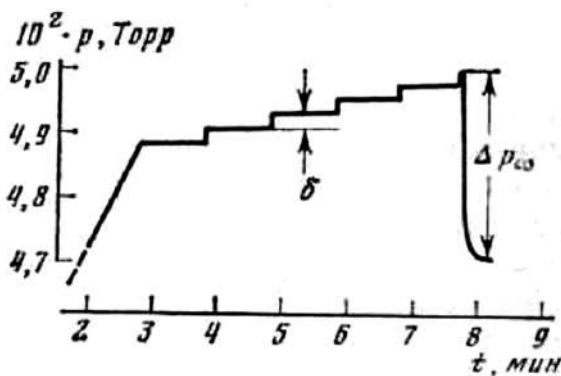


Рис. 20.V. Кинетика изменения давления смеси паров фосфора с кислородом при ступенчатом напуске порций  $O_2$  в реактор, на поверхности которого покрывающий слой фосфора сделан очень тонким.

при помощи фотоумножителей ФЭУ –39. Скорость пламени близка к 10 м/с. Было показано, что в этих условиях нет гомогенного положительного взаимодействия цепей которое, например, в горении водорода способно в определенных условиях обуславливать нетепловое распространение пламени [71]. Кроме того, распространение пламени наблюдается только над поверхностью, настолько обедненной адсорбированным фосфором, что дальнейшее удаление остаточного фосфора активными частицами пламени приводит к заметному снижению эффективности гетерогенного обрыва цепей и первого предела.

Пламя, инициированное искусственно в данном участке реактора, вследствие диффузии носителей цепей пассивирует поверхность также соседнего участка, где в результате этого снижается первый предел самовоспламенения. Газовая смесь, находящаяся до этого под первым пределом оказывается в области воспламенения и самовоспламеняется. Горение аналогичным образом пассивирует следующий участок поверхности и т.д. Саморазогрев отсутствует, в силу очень низких давлений и гетерогенного характера обрыва цепей, тепло которого отводится поверхностью. Пассивация поверхности к гетерогенному обрыву цепей под воздействием атомов и радикалов использовалась при изучении горения методом ЭПР (например, [9]), а также при изучении гомогенных и гетерогенных реакций атомарных компонентов, полученных в разряде [72]. Уменьшение эффективности гетерогенного обрыва цепей под воздействием атомов и радикалов может вызывать распространение пламени также в других цепных процессах.

Учет реакций гетерогенного развития цепей позволяет количественно описать эти закономерности. Таким образом, приведенные в настоящем разделе данные показывают, что объяснить закономерности горения газов возможно только при учете нелинейных гомогенных и гетерогенных реакций носителей цепей, в том числе участия адсорбированных компонентов в развитии реакционных цепей. «Аномально большие» выгорания и скорости процесса так же, как и новые критические явления, представляют собой весьма общее явление в цепном горении.

## Литература к главе V

1. Семенов Н.Н. Избранные произведения. 2005. М.; Изд-во Наука Т.3. 499с.
2. Кондратьев В.Н. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. 1944. М. Изд-во АН СССР.
3. Панфилов В.Н., Цветков Ю.Д., Воеводский В.В. // Кинетика и катализ. 1960. Т.1. № 2. С. 333.
4. Азатян В.В., Панфилов В.Н., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ. 1961. Т.2. № 2. С. 295.
5. Азатян В.В., Гаганидзе К. Н., Колесников С.А., Трубников Г.Р. // Кинетика и катализ. 1982. Т.23. № 1. С. 244.
6. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
7. Кондратьева Е.И., Кондратьев В.Н. // Журнал физической химии. 1946. Т.20. № 5. С. 1239.
8. Семенов Н.Н. // Докл. АН СССР. 1944. Т. 44. С. 265.
9. Азатян В.В., Акопян Л.А., Налбандян А.Б., Ожерельев Б.В. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. С.129.
10. Семенов Н.Н., Сорока Л.Б., Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1975. Т.16. № 3. С. 811.
11. Азатян В.В., Налбандян А.Б., Саркисян Э.Н. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. С.179.
12. Азатян В.В., Сорока Л.Б. // Кинетика и катализ. 1981. Т.22. № 3. С. 794.
13. Саркисян Э.Н., Азатян В.В., Налбандян А.Б. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 389.
14. Азатян В.В., Бородулин Р.Р., Маркевич Е.А. // Кинетика и катализ. 1974. Т.15. № 6. С. 1610.
15. Азатян В.В., Бородулин Р.Р., Рубцов Н.М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. С. 1375.
16. Азатян В.В., Акопян Л.А., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ. 1961. Т.2. № 6, С. 940.

17. Семенов Н.Н., Кармилова Л.В., Налбандян А.Б. // Журнал физической химии. 1958. Т. 32. № 6. С. 1193.
18. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 17.
19. Семенов Н.Н., Азатян В.В. Сб. Горение и взрыв. 1972. М.; Наука. С. 625.
20. Harteck P., Kopsch U. // Zs. Phys. Chem. 1931. V. 12. P. 327.
21. Кондратьев В.Н. Кинетика химических газовых реакций М.; 1958. Наука. 688 с.
22. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. 1958. М.; Изд-во АН СССР. 686 с.
23. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. 1948. М.; Изд-во АН СССР. 180 с.
24. Азатян В.В., Воеводский В.В., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ. 1961. Т.2. № 2 . С. 340.
25. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 1. С. 61.
26. Baulch D. L., C.T. Bowman, Cobos C.J. at al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3. P.757.
27. Азатян В.В., Динабург Е.И., Иванова А.Н., Наморадзе М.А. // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12. № 3. С. 375.
28. Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Рыбацкая И.В. и др. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 170.
29. Азатян В.В., Борисов А.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 4.
30. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка.
31. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Теоретические основы химической технологии. 2008. Т. 42. № 6. С. 686.
32. Семенов Н.Н. Избранные произведения. Т. 1. М.; Наука. 2005. 499 с.
33. Азатян В.В., Андрианова З.С., Борисов А.А., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 6. С. 683.
34. Азатян В.В. Дис. доктора химических наук. 1978. М.; ИХФ АН СССР.
35. Yang C.H., Gray B.F. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3395.
36. Foo K.K., Gray B.F. // Comb. Flame. 1971. V. 17. P. 223.
37. Саркисов О.М., Гершензон Ю.М., Веденеев В.И. // Журн. Теоретической и экспериментальной химии. 1972. Т. 89. С. 309.

- 38.Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А. н. и др. // Горение и взрыв. 1977. М.; Наука. С. 625.
- 39.Азатян В.В., Шавард А.А. // Кинетика и катализ. 1984. Т.25. № 6. С. 1285.
- 40.Азатян В.В., Динабург Е.И., Наморадзе М.А., Иванова А.Н. Наморадзе М.А. // Физика горения и взрыва. 1976. № 3. С. 375.
- 41.Азатян В.В. // Физика горения и взрыва. 1975. Т.11. № 2. С. 256.
- 42.Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Химическая физика. 1998. 17. №8. С. 91.
- 43.Haber F., Alea C. // Naturwis. 1930. P. 441; Z. Phys. Chem. (B) 1930. V. 10. P. 193.
- 44.Азатян В.В., Шавард А.А. // Химическая физика. 1983. Т. ? №2. С. 254.
- 45.Азатян В.В., Арутюнян Г.А., Дзюценидзе З.Г. и др. // Журнал физической химии. 1987. Т.61. № 12. С.3151.
- 46.Азатян В.В., Шавард А.А. // Кинетика и катализ. 1984. Т.25. № 6. С. 1285.
- 47.Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Кадушин А.А., Шавард А.А. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 2. С. 405.
- 48.Шавард А.А. Дисс. Канд хим. наук. 1981. М.; ИХФ АН СССР.
- 49.Азатян В.В. // Журнал физической химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 391.
- 51.Семенов Н.Н. // ДАН СССР 1944. Т. 444. С. 265.
- 52.Азатян В.В., Интезарова Е.И., Шавард А.А. и др. // Кинетика и катализ. 1982. Т.23. № 4. С.775.
- 53.Азатян В.В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 1. С. 33.
- 54.Азатян В.В., Динабург Е.И., Наморадзе М.А. // Физика горения и взрыва. 1973. № 5. С.716.
- 55.Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калканов В.А. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т.28. № 6. С. 1290.
- 56.Азатян В.В., Кислюк М.У., Третьяков И.И., Шавард А.А. // Кинетика и катализ. 1980. Т.21. № 3. С. 583.
- 57.Azatyany V.V., Soroka L.B., Shavard A.A. // Oxidation Communications. 1984. V.6. NN 1–4. P. 35.
- 58.Азатян В.В. // Арм. хим. журнал.1988. Т.41. ,1–2. С. 7.
- 59.Азатян В.В. // Химическая физика. 1982. Т. 1. №4. С. 491.
- 60.Химическая энциклопедия. Т. 5. С. 618. Статья «Сплавы хрома».

61. *Azatyany V.V., Kalkanov V.A./ Shavard A.A.* // Reaction kinetics and Catalysis Letters. 1980. V.15. 3. P. 367.
62. *Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калканов В.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1987. Т.28. № 6. С. 1290.
63. *Азатян В.В., Айвазян Р.Г.* // Кинетика и катализ. 1986. Т.27. № 5. С. 1086.
64. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. 1972. М.; Наука. с. ?
65. *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Черныш В.И., Цветков Г.И.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 333.
66. *Аветисян А.А., Азатян В.В., Калачев В.И. и др.* Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 12.
67. *Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения. М.: Наука, 1980. 478 с.
68. *Панфилов, Воеводский В.В.* // Кинетика и катализ. 1962. Т.6. № 3. С. 577.
69. *Семенов Н.Н., Сорока Л.Б., Азатян В.В.* // Докл АН СССР. 1977. Т.237. №. 1. С. 152.
70. *Азатян В.В., Сорока Л.Б.* // Кинетика и катализ. 1980. Т.21. № 6. С. 1595.
71. *Иванова А.Н., Андрианова З.С.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2011, Т. , № 7, с. 1425.
72. *Азатян В.В.* Кинетика и катализ. // 2002. Т. 43. № 2. С.165.

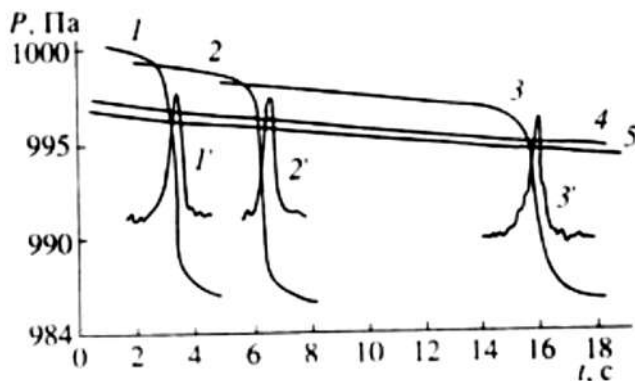
## ГЛАВА VI

### ПЕРИОДЫ ИНДУКЦИИ ЦЕПНОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ, РОЛЬ В РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ И В ДЕТОНАЦИИ

Протекание многих сложных реакций проявляется лишь спустя некоторое время после того, как реакционная смесь оказывается в заданных условиях. Для объяснения задержки реакции  $\text{Cl}_2$  с  $\text{H}_2$ , обусловленного, как оказалось позже, примесями  $\text{O}_2$ , Бунзеном [1] был предложен термин период индукции (ПИ). В других случаях реакция наблюдается, после определенного времени происходит резкое усиление темпа самоускорения изотермического процесса в начальных его стадиях. Понятие ПИ рассматривается в качестве времени «скрытого протекания» сложных реакций, часто приводится как одна из характеристик процесса и широко используется для объяснения закономерностей, в том числе особенностей горения, взрыва и детонации [2–16]. Величина ПИ используется также для определения кинетических параметров отдельных стадий процесса, проверки его предполагаемого механизма, для характеристики эффективности воздействия примесей на реакцию. Вместе с тем, однако, приводимые определения понятия периода индукции во многом противоречивы, общепринятого определения понятия нет. Все попытки описать температурную зависимость периода индукции аррениусовской функцией обнаруживают расхождение с экспериментом.

#### §1. Анализ известных в литературе определений понятия периода индукции

Определения понятия ПИ, сформулированные разными исследователями, сильно различаются между собой, и, значит, большинство определений не однозначно отражает существо явления. Весьма часто ПИ определяют как интервал времени, в течение которого изменения концентраций компонентов смеси или скорость реакции достигают измеримого значения (например, [2–6, 10, 11, 17]). Такое определение, однако, является характеристикой не кинетики реакции, а лишь чувствительности используемой аппаратуры. Действительно, при таком определении ПИ одновременная регистрация реакции в данной реакционной смеси в одном и том же опыте приборами разной чувствительности покажет разные «периоды индукции». Кроме того, при таком определении период индукции зависит от выбора из-



**Рис.1.VI.** Осциллограммы хемилюминесценции (1', 2', 3') и давления (1–5) водородо-воздушной смеси начального состава: 6,4% H<sub>2</sub> + 93,5 O<sub>2</sub> при 792K в кварцевом реакторе диаметром 5,5 см. Начальные давления равны: (Па): 1001 (1); 1000 (2); 999 (3); 996 (5). Поверхность реактора покрыта MgO.

учаемой характеристики реакционной системы. Например, в цепном горении при любых давлениях саморазогрев становится заметным лишь при достижении значительной интенсивности хемилюминесценции (см. главу XI), возникновение которой, таким образом, регистрируется раньше. Другой причиной неопределенности ПИ является расходование реагента в параллельных реакциях. В этих случаях требуется уточнить, к какой именно реакции относится ПИ. Примером расходования компонентов данной реакционной смеси по разным кинетическим законам являются приведенные на *рис. 1.VI* результаты работы [18]. В этом эксперименте окисление H<sub>2</sub> проходило в замкнутом кварцевом термостатированном реакторе, стенки которого были покрыты оксидом магния. С момента напуска смеси H<sub>2</sub> с O<sub>2</sub> в реактор проводилась одновременная скоростная регистрация давления и хемилюминесценции. Благодаря низким давлениям смеси, непосредственно близким к первому пределу самовоспламенения, саморазогрев практически отсутствовал. Наблюдаемое снижение давления вызвано уменьшением числа молей смеси в основном в каталитической реакции на MgO. Из рисунка видно, что во всех опытах давление снижается с самого начала напуска смеси в реактор. И если принять определение ПИ как интервала времени, необходимого для достижения регистрируемого изменения концентрации (давления), то во всех опытах ПИ был бы равен нулю. Между тем, мы видим, что в опытах 1–3 снижение концентрации в некоторый момент резко ускоряется, что сопровождается появлением хемилюминесценции, зарегистрированной осциллограммами 1', 2', 3', т.е. в этих опытах смесь самовоспламеняется. В опытах же 4 и 5, в которых начальное давление ниже предела самовоспламенения, не происходят ни ускорение падения давления, ни хемилюминесценция. Из этого примера видно, что определе-

ние ПИ как времени, необходимого для достижения концентрацией продукта или скоростью некоторого минимального измеряемого значения, также не отражает существо явления.

Определение ПИ как времени достижения максимальной кривизны кинетической кривой промежуточного продукта [19] не отражает существо явления, поскольку максимальная кривизна кинетической кривой промежуточного компонента достигается при его максимальной концентрации, т.е. в уже развившемся процессе расходования исходных веществ. Это видно, например, на *рис. 1.VI*. Кроме того, максимальные концентрации разных промежуточных продуктов достигаются в разное время. Используемое иногда в теории горения определение ПИ как времени максимальной скорости процесса или максимального саморазогрева [20,6] также не соответствует существо явления, поскольку максимальная скорость и максимальная температура относятся к уже развившейся реакции. Обратим внимание на то, что во многих простых реакциях скорость максимальна в самом начале процесса, где периода индукции нет.

Иногда ПИ определяют как момент времени резкого самоускорения реакции в результате уменьшения концентрации находящегося в смеси ингибитора до величины ниже критического значения [4,20]. Однако время задержки воспламенения смеси с ингибитором складывается из времени вхождения смеси в область самовоспламенения ( $t_p$ ) в результате расходования ингибитора до его критической концентрации и из следующего за этим самого периода индукции  $\tau$ . В предыдущих главах было показано, что закономерности процесса вне области воспламенения коренным образом отличаются от тех, которые происходят внутри этой области. Поэтому задержка воспламенения, вызванная наличием ингибитора вне области воспламенения, не относится к периоду индукции воспламенения. Кроме того, периоды индукции наблюдаются также в отсутствии ингибиторов.

Нередко отождествляют периоды индукции детонации и воспламенения. Между тем, в ПИ детонации входит также время перехода горения в детонацию.

Противоречивость формулировок понятия ПИ является причиной неоднозначности интерпретации результатов исследований, расхождения величин кинетических параметров, определенных по периоду индукции, причиной неправильных выводов. Поэтому определение периода индукции, отражающее существо явления, нахождение его связи с параметрами реакционной системы – одна из актуальных задач химической кинетики и теории горения. Неоднозначность и противоречивость определений периода индукции вызвана тем, что не учитывается различие кинетических законов развития воспламенения, взрыва и детонации. Поскольку цепно-тепловой взрыв наступает лишь в ходе развития цепного воспламенения, то период индукции взрыва данной смеси больше периода индукции воспламенения. Это указывает также на то, что, говоря о периоде индукции следует уточнить режим горения, к которому эта характеристика относится. Ниже рассматривается период индукции в процессах цепного горения. В отличие от

работ [2–6,11,17], приводимое ниже определение ПИ основано на учете не чувствительности прибора, а на учете специфической характеристики процесса, отражающей качественное изменение его кинетики в ходе самоускорения. Сопоставление расчетов с экспериментом проводится на примере модельного процесса окисления водорода, но основные выводы относятся к цепному воспламенению также других горючих газов.

## **§2. Период индукции – время наиболее резкого роста темпа самоускорения процесса**

Период индукции в цепных процессах является результатом одновременного протекания расходования исходного реагента и накопления промежуточных частиц, реагирующих с исходными веществами. Поскольку скорость цепного процесса пропорциональна произведению монотонно снижающейся концентрации исходного реагента и концентрации промежуточного продукта, возрастающей с прогрессирующим самоускорением, то в начальных стадиях реакции это произведение возрастает, причем в определенный момент времени рост этого произведения резко усиливается. В соответствии с этим в работах [21,22] ПИ определяется как промежуток времени после момента, когда горючий газ оказался в условиях прогрессирующего самоускорения, до того момента, при котором достигается максимальная кривизна на кинетической кривой исходного реагента. Очевидно, что время наступления максимальной кривизны кинетической кривой исходного реагента не зависит от чувствительности прибора. Например, на *рис. 1.VI* периоды индукции в опытах 1–3 равны, соответственно: 3; 6,2 и 15 с. В опытах же, соответствующих осциллограммам 1, 2, 3, 4 на *рис. 4 главы V*, периоды индукции равны: 13; 19; 28; и 50 с. Эти величины являются объективными характеристиками усиления темпа самоускорения процесса независимо от чувствительности прибора.

Для получения аналитического выражения, связывающего период индукции с основными параметрами реакции, учитываем, что скорость расходования исходного компонента В в разветвленно-цепном процессе определяется следующим известным выражением, приведенным также в предыдущих главах:

$$\frac{d[B]}{dt} = W = \omega_o + k[B]n \quad (1.VI)$$

где, как было сказано ранее,  $\omega_o$  – скорость зарождения активных частиц в реакциях валентно-насыщенных соединений,  $k$  – константа скорости реакции той активной частицы с исходным реагентом, реакции которой лимитируют цепной процесс. Величина  $k[B]n$  представляет собой скорость лимитирующей стадии. Скорость изменения концентрации активной частицы определяется известным из [11] выражением:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_o + (f - g)n = \omega_o + \varphi n \quad (2.VI)$$

где  $f$  и  $g$  – скорости размножения и гибели носителей цепей при их единичной концентрации.

В периоде индукции воспламенения концентрации носителей цепей крайне низкие. Поэтому скорости реакций этих частиц между собой несравненно меньше, чем скорости их реакций с молекулярными компонентами и чем скорости гетерогенных реакций. Это значит, что можно ограничиться рассмотрением только линейных реакций активных частиц. Кроме того, поскольку в самых начальных стадиях процесса уменьшение величины  $[B]$  крайне мало и практически не сказывается на величине  $\varphi$ , то справедливо получающееся из (2.VI) известное из теории выражение:

$$n = \frac{\omega_o}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \quad (3.VI)$$

Поставив значение  $n$  из (3.VI) в (1.VI), после интегрирования получаем:

$$\Delta[B] = \omega_o t - k_p \frac{\omega_o [B]}{\varphi} t + \frac{k_p [B] \omega_o}{\varphi^2} e^{\varphi t} - \frac{k_p [B]}{\varphi^2} \omega_o \quad (4.VI)$$

Из экспериментальных данных по цепному самовоспламенению и из величины констант скорости реакции разветвления следует, что в реальных процессах для промежутков времени, близких к наблюдаемому периоду индукции, величина  $\varphi t$  даже при низких давлениях составляет несколько единиц и обычно значительно больше. Это значит, что при реальных промежутках времени третий член правой части уравнения (4.VI) намного больше остальных, которыми поэтому можно пренебречь. Однако с учетом того, что при  $t = 0$  величина  $\Delta[B]$  также равна нулю, наряду с третьим членом учитываем и последний член. Поделив обе части уравнения на  $[B]$ , получаем для относительного изменения концентрации исходного реагента:

$$\frac{\Delta[B]}{[B]} = \frac{k_p \omega_o}{\varphi^2} (e^{\varphi t} - 1) \quad (5.VI)$$

Определим теперь время, соответствующее максимальной кривизне кинетической кривой величины  $\frac{\Delta[B]}{[B]} = F(t)$ , выраженной уравнением (5.VI). Обозначив для удобства величины  $\frac{\Delta[B]}{[B]}$ ,  $\varphi t$  и  $\frac{k_p \omega_o}{\varphi^2}$  через  $y$ ,  $x$  и  $a$ , соответственно, и, пользуясь известной формулой для кривизны функций (например, [23]), применительно к выражению (5.VI) получаем следующее уравнение для кривизны функции  $F(t)$ :

$$K(x) = \frac{ae^x}{(1 + a^2 e^{2x})^{\frac{3}{2}}}. \quad (6.VI)$$

Для нахождения значения  $x$  (и, значит, времени), соответствующей максимальной кривизне полученной функции  $F(t)$ , продифференцируем  $K(x)$  по  $x$ , приравняем результат к нулю и решим полученное уравнение относительно  $x$ . В итоге получим следующую величину  $x$ , соответствующую максимальной кривизне:

$$x_{(max)} = \ln \frac{2^{1/2}}{2a}.$$

Отсюда, учитывая сделанные выше обозначения, получаем для времени максимальной кривизны, т.е. периода индукции ( $\tau$ ) цепного воспламенения:

$$t_{(max)} = \tau = \frac{1}{\varphi} \ln \frac{2^{1/2} \varphi^2}{2k_p \omega_o}. \quad (7.VI)$$

Уравнение (7.VI) выражает зависимость периода индукции разветвленно-цепного процесса от основных параметров реакции, определяющих развитие процесса в начальных его стадиях: от фактора разветвления  $\varphi$ , эффективной величины константы скорости разветвления и скорости зарождения цепей. В соответствии с данным выше определением периода индукции, его величина, определяемая уравнением (7.VI), не зависит от чувствительности приборов.

Из реальных значений величин  $\varphi$ ,  $k_p$  и  $\omega_o$  следует, что даже вблизи первого предела самовоспламенения величина дроби под логарифмом больше  $10^6$ . Поэтому от неточности значений  $k_p$  и  $\omega_o$  логарифм зависит очень слабо. Период индукции зависит в основном от величины  $\varphi$ , находящейся перед логарифмом и, значит, от входящих в величину  $\varphi$  скоростей разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации активных частиц. В общем случае  $\varphi$  и  $\tau$  зависят от свойств поверхности. Из выражений (2.VI) и (7.VI) следует, что период индукции не может соответствовать функции Аррениуса, что показывают также все экспериментальные данные.

### **§ 3. Сопоставление периодов индукции, рассчитанных по уравнению (7.VI), с экспериментом и с результатами численного решения системы уравнений**

Выше было обращено внимание на то, что вблизи критических условий воспламенения роль реакций носителей цепей между собой незначительна. Поэтому уравнение (7.VI) в периоде индукции применимо как при низких давлениях, так и при атмосферном давлении. Однако для проверки согласия

уравнения (7.VI) с экспериментом удобнее рассмотреть область низких давлений, поскольку в этих условиях периоды индукции большие и измеряются точнее. Сравним в качестве примера результаты расчетов периода индукции по уравнению (7.VI) с экспериментальными данными работ [24–26], в которых воспламенение водородо-кислородной смеси изучалось в разных реакторах с разными свойствами поверхности. Для удобства расчета  $\varphi$  выражение  $\varphi = f - g$  представим в виде:

$$\varphi = f - g = f \left( 1 - \frac{g}{f} \right). \quad (8.VI)$$

Учитывая, что в данном случае  $g = k_{\text{гет}}$ ,  $af = 2k_p[O_2]$  и что, согласно [11], отношение  $k_{\text{гет}}/2k_p$  равно концентрации  $O_2$  на первом пределе:

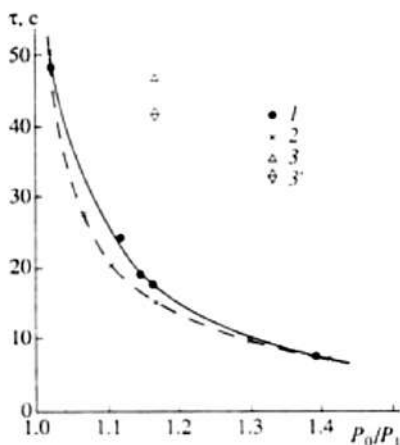
$$k_{\text{гет}}/2k_p = [O_2]_1 \quad (9.VI)$$

выражение (8.VI) можем представить в виде:

$$\varphi = 2k_p[O_2] \left( 1 - \frac{P_1}{P} \right), \quad (10.VI)$$

где  $P_1$  – давление на первом пределе,  $P$  – текущее давление. Величина  $k_p$  хорошо известна из справочников (например, [27]). Величину  $[O_2]$  для каждого начального давления можно определить с учетом мольной доли кислорода в смеси. Выше было сказано, что поскольку дробь под логарифмом уравнения (7.VI) намного больше единицы, то от величины  $\omega_o$  период индукции зависит слабо. Вместе с тем, однако, следует учитывать, что если реакция протекает в нагретом реакторе, то цепи зарождаются не только в газовой фазе, но также и в намного большей мере на стенках реактора, т.е. с большой скоростью. Поэтому для расчета входящей в уравнении (7.VI) величины  $\omega_o$  правильнее использовать приводимую в работе [28] величину  $k_o$ , относящуюся к реакции  $H_2$  с  $O_2$  в нагретом кварцевом реакторе. Эта величина была определена в условиях, близких к условиям опытов на *рис. 1.VI*.

Рассчитанные величины периода индукции, полученные подстановкой величин  $P_1$ ,  $P$ ,  $[O_2]$  из *рис. 2 главы IV*, а также  $\omega_o$  в уравнения (10.VI) и (7.VI), находятся в хорошем согласии с результатами расчета величин  $\tau$ , проведенного путем численного решения системы уравнений, соответствующей реакционной схеме горения  $H_2$  вблизи первого предела и включающей приведенные на с. 102 реакции (0) – (IV). Вместе с тем, однако, согласующиеся между собой величины  $\tau$ , рассчитанные этими двумя способами, превышают экспериментальные значения работы [24] на 20% – 30%, т.е. расхождение с экспериментом достигает десятков секунд в зависимости от начального давления. Объяснить значительное расхождение результатов расчетов с экспериментом неточностью величин использованных констант скорости гомогенных реакций невозможно, поскольку в уравнение (7.VI) входят только измеряемые в данном эксперимен-



**Рис. 2.VI.** Зависимость периода индукции ( $\tau$ ) от начального давления:

1 – экспериментальные данные, соответствующие рис.2.

2 – значения  $\tau$ , рассчитанные с учетом реакций гетерогенного развития цепей

и с использованием  $k_0$ , определенной в [35]; 3,3' – величины  $\tau$ , рассчитанные

с использованием  $k_0$ , определенной в [7,36,39) без учета гетерогенного развития цепей.

те величины, и хорошо известная константа скорости  $k_p$ , соответствующая первому пределу, измеренному в том же эксперименте. Величина дроби под логарифмом уравнения (7.VI) равна  $3,4 \cdot 10^6$ . Это значит, что использованная в расчетах величина  $k_0$  могла бы быть причиной расхождения только в том случае, если бы была занижена на три с лишним порядка. Истинная величина  $k_0$ , не может так сильно превышать использованную в наших расчетах величину, поскольку это противоречило бы всем известным величинам энергии активации и предэкспоненциального множителя этой константы скорости. Кроме того, такая величина  $k_0$  на три порядка превышающая использованную величину, противоречила бы наличию первого предела самовоспламенения: при такой большой величине  $k_0$  смесь очень быстро прореагировала бы даже при концентрациях намного ниже известного первого предела самовоспламенения. Приведенные в литературе [27,29,30] величины  $k_0$  относятся к гомогенному зарождению цепей и на 4–5 порядков меньше, чем использованная в расчетах [21] величина, определенная в работе [28]. Это значит, что если использовать эти величины, то расхождение усилится. Выяснение причин расхождения рассчитанных и измеренных величин периода индукции имеет большое значение как для изучения кинетики процессов горения, так и для теории периода индукции.

Причина расхождения была выяснена в работе [22], в которой было учтено обнаруженное в работах [31–33] частичное участие адсорбированных атомов Н в развитии цепей, по реакциям:



Роль гетерогенного развития цепей становится заметной уже к концу периода индукции. В результате этого эффективная величина константы скорости гетерогенного обрыва цепей оказывается заниженной на 10–20% [32–34] в зависимости от материала поверхности по сравнению со значением, соответствующим пределу самовоспламенения. И в формуле периода индукции (7.VI) следует учитывать ту величину  $p_1$ , которая соответствует уменьшенной константе скорости:  $k_{het}^{rop}$  с последующей подстановкой этой величины в уравнения (9.VI).

Влияние реакций адсорбированных атомов водорода на период индукции было подтверждено в эксперименте с варьируемой продолжительностью откачки реактора между опытами [34]. В стандартных опытах после достижения вакуума  $7.10^{-3}$  Па длительность откачки поддерживалась постоянной. В специальном же эксперименте было показано, что с увеличением длительности откачки между опытами ПИ возрастает, вследствие более полного удаления с поверхности атомов H, приводящего к уменьшению  $k_{het}$ . Как это видно из выражений (9.VI) и (10.VI), уменьшение  $k_{het}$ , происходящее к концу периода индукции, обуславливает увеличение фактора  $\varphi$ , значит уменьшение дроби перед логарифмом в уравнении (7.VI). Таким образом, вследствие гетерогенного развития цепей период индукции оказывается сокращенным. Из выражения (9.VI) и (10.VI) следует, что поскольку около предела величины скоростей разветвления и обрыва близки, то при уменьшении эффективной константы скорости гетерогенного обрыва цепей, вызванным реакциями (I.VI) и (II.VI), лишь на 10% величина  $\varphi$ , например, в условиях опытов 2 и 6 на *рис. 2 главы IV*, увеличивается с  $0,48\text{с}^{-1}$  до  $\approx 0,67\text{с}^{-1}$ . Как было показано в главе V, наблюдаемые «аномально» большие степени выгорания обусловлены увеличением  $\varphi$  на те же на 10–15%. Таким образом, учет гетерогенного развития цепей позволяет получить количественное согласие расчета по формуле (7.VI) с экспериментом. Такое же согласие наблюдается при сопоставлении расчетных величин ПИ с экспериментальными данными работ [21,26]. Роль реакций адсорбированных атомов H проявляется также в гистерезисе периода индукции и величине перового предела самовоспламенения.

Изучение периодов индукции воспламенения позволяет также выяснить относительную роль гомогенного и гетерогенного зарождения цепей. В данном случае при использовании для расчетов периода индукции константы скорости гомогенного зарождения цепей, что в 3000 раз меньше, чем приведенная выше константа скорости гетерогенного зарождения, период индукции оказывается на десятки секунд больше наблюдаемой величины, что указывает на гетерогенный характер зарождения цепей.

Из выражения (6) видно, что с точностью неизменности величины логарифма период индукции линейно зависит от обратной величины фактора  $\varphi$ . Поскольку эта величина представляет собой разность удельных скоростей реакций разветвления и обрыва цепей, то она не пропорциональна фактору Больцмана. Этим объясняется неудача встречающихся в литера-

туре попыток представить зависимость логарифма периода индукции от обратной величины температуры в виде линейной функции.

Как это видно из уравнения (2VI), при данном соотношении удельных скоростей разветвления и обрыва цепей при повышении концентрации смеси величина  $\varphi$  возрастает и, соответственно уменьшается  $\tau$ . При атмосферном давлении величина  $\varphi$  даже вблизи критического условия воспламенения обычно превышает сотни и тысячи обратных секунд. Этим обусловлены трудности регистрации периодов индукции воспламенения при атмосферном давлении в экспериментах с процессами, характеризующимися интенсивным разветвлением цепей. Однако численные методы решения систем уравнений, соответствующих хорошо известным механизмам окисления водорода и синтеза газа, позволяют с использованием известных величин констант скорости проследить за развитием процесса и регистрировать периоды индукции, т.е. момент времени, соответствующий максимальной кривизне кинетических кривых исходных реагентов. На *рис. 3.VI* в качестве примера приведена рассчитанная в работе [35] кинетика реакции окисления водорода с четко выраженным периодом индукции: наличием минимального радиуса кривизны кинетических кривых и резким ростом в этот момент времени концентраций атомов и радикалов.

Таким образом, как при низких давлениях, так и при атмосферном давлении период индукции является объективной количественной характеристикой кинетики разветвленно-цепного процесса, не зависящей от способа изучения реакции. Аналогом рассмотренного выше периода индукции цепного воспламенения является инкубационный период в биохимических процессах (лаг-период), который также представляет собой время, необходимое для начала интенсификации процесса после периода скрытого его протекания. Расчеты периода индукции по формуле (7.VI) находятся в хорошем согласии также с экспериментальными данными работы [38], относящимися к давлениям 2,3–3,5 атм.

Сопоставление периодов индукции воспламенения при инициировании ударной волной в области давлений 2–4 атм. и температур 1300–1600 К с характеристическим временем распада ингибитора позволяет исключить искажающее влияние пиролиза присадки при интерпретации данных [39].

Поскольку распространение пламени представляет собой последовательное воспламенение, то скорость распространения пламени зависит от периода индукции воспламенения.

#### §4. Период индукции при наличии ингибитора

Очевидно, что если в результате наличия ингибитора горючая смесь находится вне области воспламенения, но происходит расходование ингибитора, то при достижении его критической концентрации смесь окажется в области воспламенения. В этом случае время наступления воспламенения состоит из двух

слагаемых. Первое слагаемое – промежуток времени, в течение которого нет цепной лавины, а ускорение процесса вызвано расходом ингибитора. Второе же слагаемое – рассмотренный выше период индукции, отсчитываемый с момента вхождения смеси в область цепного воспламенения. После достижения концентрацией расходуемого ингибитора критического значения начинается лавинное размножение носителей цепей, приводящее к самовоспламенению. Период индукции отсчитывается с этого момента времени.

Если в присутствии ингибитора разветвление превалирует над обрывом, то гибель активных частиц в реакции с ингибитором уменьшает величину  $\varphi$  и в соответствии уравнением (7.VI) увеличивает период индукции воспламенения. Период индукции воспламенения определяет преддетонационное расстояние после инициирования. Увеличение периода индукции, вызванное ингибированием, является одной из причин наблюдаемого уменьшения скорости стационарной детонации [40]. При большом периоде индукции, превышающем критическое значение, горение не успевает подпитывать энергией ударную волну, фронт горения отстает от ударной волны и детонация распадается.

Влияние ингибиторов на периоды задержки и индукции воспламенения создает большие возможности для управления процессами горения и взрыва газов в технике.

В заключение этого раздела рассмотрим зависимость периода индукции от начальной температуры. Из уравнения (6) видно, что с точностью до неизменности величины  $\ln \frac{2^{1/2} \varphi^2}{2k_p \omega_0}$  период индукции обратно пропорционален величине  $\varphi$ . И поскольку  $\varphi$  равна разности величин  $f$  и  $g$ , по-разному зависящих от температуры, то линейная зависимость логарифма периода индукции самовоспламенения от обратной величины температуры является лишь приближенной. Отклонения от линейной зависимости  $\ln \tau$  от  $1/T$  обычно значительны при невысоких температурах, при которых роль линейного обрыва, т.е. величины  $g$ , существенна.

## Литература к главе VI

1. Bunzen R, Rosko B. Phyl. Trans. 1857. V. 2. 381 p.
2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. 1981. М.; Наука. 282 с.
3. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. М.; 1980. Наука. 478 С.
4. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.; 1984. Изд-во «Высшая школа». 463 с.
5. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
7. Leschevich V.V., Martinenko V.V., Penyazkov O.G. *at al.* // Transient Combust. and Detonation Phenomena. М.; 2014. Torus Press. P. 32.
8. Vidal P., Khasainov B. // Gaseous and Heterogeneous Detonations. 1999 М.; ENAS Publishers. P. 39.
9. Васильев А.А., Валишев А.И., Васильев В.А., Панфилова Л.В. // Физика горения и взрыва. 2000. Т.36. № 3. С.81.
10. Варнатц Ю., Маас У., Дибба. Физические и химические аспекты. 2003. М.; Физматлит. 351 с.
11. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 3. 2005. М.; Наука. 499с.
12. Penyazkov O.G., Sevrouk K.L, Baronishin E.A. *at al.* // Explosion Dynamics and Hazards М.; 2010. Torus Press. P. 67.
13. Drakon A., V., Emelianov A.V., Eremin A.V. // Transient Combust. and Detonation Phenomena. М.; 2014. Torus Press. P. 70.
14. Васильев А.А.
15. Emelianov A.V., Eremin A.V., Fortov V.E. // Transient Combust. and Detonation Phenomena. М.; 2014. Torus Press. P. 213.
16. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2015. Т. 8. С. 42.
17. Химическая энциклопедия. Т. 3. Статья «Период индукции». С. 954. Год?

18. Александров Е.Н., Азатян В.В., Нейгауз М.Г., Трошин А.Ф. // Изв. АН СССР. Серия хим. 1974. № 9. С. 1950.
19. Евланов С.Ф. // Журнал физической химии. 1972. Т.46. № 1. С. 255.
20. Денисов Е.Т., Лихтенштейн Г.И., Саркисов О.М. Химическая кинетика. 2000. М.; Химия. 568 с.
21. Азатян В.В., Вагнер Г. Гз. // Кинетика и катализ. 1998. Т.39. № 2. С. 165.
22. Азатян В.В. Дисс. доктора хим. наук. М.; 1978. ИХФ АН СССР.
23. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. 1986. М.; Наука.
24. Азатян В.В., Шавард А.А. // Кинетика и катализ. 1984. Т.25. № 6. С. 1285.
25. Азатян В.В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 1. С. 33.
26. Шавард А.А. Дисс. канд. хим. наук. 1981. ИХФ АН СССР.
27. Baulch D.L., T. Bowman, Cobos C.J. at al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3. P. 757.
28. Азатян В.В. Марголис Л.Я, Наморадзе М.А. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 18.
29. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. at al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1992. Vol. 21. N 2. P. 411.
30. Srinivan N.K., Michael J.V., Harding L., Rlipprstain S.J. // Comb. Flame. 2007. V.149. N1/2. P. 104.
31. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 17.
32. Азатян В.В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 1. С. 33.
33. Азатян В.В., Арутюнян Г.А., Дзоценидзе З.Г. и др. // Журнал физической химии. 1987. Т.61. № 12. С.3151.
34. Азатян В.В., Айвазян Р.Г. // Кинетика и катализ, 1986. Т.27. № 5. С 1086.
35. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ, 2010. Т. 51. № 3. С. 358.
36. Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М., Ратников В.И., Туник Ю.В. // Кинетика и катализ. 2013. Т.54. №5. С. 553.
37. В.Я. Басевич, А.А. Беляев, С.Н. Медведев и др. // Горение и взрыв. 2015. Т.8. № 1. С. 21.
38. Drakon A., Eremin a.V., Matveeva N. Michheva E. // Comb.Flame. 2017. V. 176. N 3. P. 532.
39. Дракон А., Еремин А.В., Азатян В.В. // Доклады РАН. 2019.
40. Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М., Ратников В.И., Туник Ю.В. // Кинетика и катализ. 2013. Т.54. №5. С. 553.

## ГЛАВА VII

### СПЕЦИФИКА ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА ПРИ НАЛИЧИИ НЕЛИНЕЙНОГО РАЗВЕТВЛЕНИЯ ЦЕПЕЙ

Реакции размножения активных промежуточных частиц, скорости которых пропорциональны произведению их концентраций (нелинейное разветвление цепей), обуславливают специфические закономерности горения, представляющие интерес как для теорий элементарных реакций и цепных процессов, так и для практики. В настоящей главе рассматриваются три типа процессов цепного горения с разной природой нелинейного разветвления, определяющей разные специфические особенности.

Н.Н. Семеновым [1,2] было показано, что условием цепного самовоспламенения при наличии нелинейного разветвления является соотношение:

$$f \geq g - 2(w_0 k^+)^{1/2}, \quad (1.VII)$$

где  $k^+$  – эффективная константа скорости нелинейного разветвления,  $f$  и  $g$  – скорости линейного разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации НЦ,  $w_0$  – скорость возникновения частиц в реакциях только исходных реагентов.

В силу крайне малой величины скорости спонтанного зарождения цепей величина  $2(w_0 k^+)^{1/2}$  в отсутствие внешнего источника атомов и радикалов несравненно меньше  $g$ , и условие воспламенения определяется фактически соотношением только величин  $f$  и  $g$ . Однако при наличии такого источника интенсивно зарождающего активные частицы и этим, увеличивающего  $w_0$ , при большой величине  $k^+$  роль второго члена в правой части этого выражения становится существенной и воспламенение становится возможным даже при  $g > f$ , т.е. вне области самовоспламенения. Из зоны пламени активные промежуточные частицы диффундируют в прилегающий слой свежей смеси и вступают в цепную реакцию с исходными реагентами. Если при этом выполняется соотношение (1.VII), то пламя служит источником быстрого дополнительного зарождения цепей, и в близлежащем слое свежей смеси, благодаря нелинейному разветвлению, протекающему наряду с линейным разветвлением, происходит цепное самовоспламенение. Этот слой инициирует цепное воспламенение в следующем слое и таким образом зона реакции продвигается по горючей смеси без необходимости саморазогрева. Такое распространение было предсказано в работе [4] и вскоре было обнаружено на примере окисления сероуглерода [5]. Область начальных давле-

ний и температур, в которой может осуществиться такое пламя, шире области самовоспламенения, как это видно также из уравнения (1.VII) и из рисунка 1.VII [6]. Благодаря малым энергиям активации, константы скорости нелинейных реакций весьма велики. Соответственно, велик также рост абсолютной величины этих констант при повышении температуры (глава I). Кроме того, благодаря одновременному протеканию линейного и квадратичного разветвления, скорость цепного процесса возрастает особенно резко. Не случайно, что при наличии нелинейного разветвления цепей горение легко переходит в режим цепно-тепловой взрыва. Это одна из основных причин повышенной взрывоопасности соединений, горящих с нелинейным разветвлением цепей, особенно треххлористого азота, силана. К настоящему времени Нетепловое распространение пламени с обнаружено также в смесях силана [7], паров фосфина с хлором [8], треххлористого азота с кислородом [9], распада треххлористого азота [10], в горении паров фосфора [11].

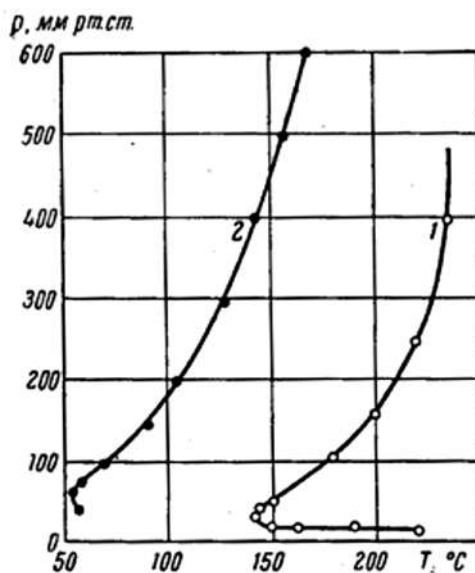


Рис.1.VII Область воспламенения (1) и область распространения пламени (2) для воздушной смеси, содержащей 0,03% [12].

### §1. Механизмы самовоспламенения и нетеплового распространения пламени смесей сероуглерода с кислородом

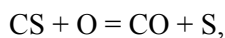
В теории химической кинетики окисление сероуглерода известно, прежде всего, тем, что нетепловое распространение пламени было экспериментально обнаружено и изучено на примере реакции в смеси этого горючего с воздухом [5]. В смеси 0,03%  $\text{CS}_2$  с воздухом адиабатический, т.е. максимально возможный саморазогрев этой смеси в отсутствии теплотерь, меньше  $15^\circ$ . Из рисунка же 1.VII видно, что распространение пламени осуществляется при температуре на  $100^\circ$  ниже, чем минимальная температура самовоспламенения, т.е. распространение пламени не обусловлено саморазогревом. Интерес к горению сероуглерода определяется также следующими двумя особенностями этого процесса. Первая особенность заключается в том, что реакционные цепи горения реализуются только бирадикалами.

Вторая же особенность в специфике механизма линейного разветвления цепей, необходимого для самовоспламенения: прямого защемления атома из молекулы не атакующий атом.

В разреженном пламени  $\text{CS}_2$  с  $\text{O}_2$  методами ЭПР и оптической спектроскопии были идентифицированы атомы O, S, радикалы SO, CS, [12–16], осуществляющие разветвленную цепную реакцию, а также молекулы COS [16,17]. Определена константа скорости линейного разветвления цепей. В работах [18,19] проведено численное моделирование горения с целью выяснения возможности принципиального описания явления на базе указанных выше данных. Решалась система нелинейных дифференциальных уравнений, представляющих собой законы сохранения для  $n$  концентраций исходных и промежуточных веществ  $C_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ):

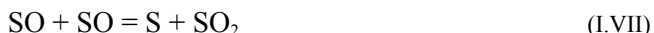
$$D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} - U \frac{dC_i}{dx} + F_i(C_1, \dots, C_n) = 0 \quad (2.VII)$$

Здесь  $D_i$  коэффициенты диффузии,  $x$  – пространственная координата ( $-\infty < x < +\infty$ ),  $F_i$  скорость реакции изменения соответствующего компонента. Уравнения записаны в координатах, где пламя покоится, а смесь движется в положительном направлении оси  $x$  со скоростью  $U$ . Значение скорости находится из решения системы уравнений (2.VII), соответствующих следующим граничным условиям: при  $x \rightarrow -\infty$  концентрация недостающего компонента, т.е.  $\text{CS}_2$ , равна своему начальному значению, концентрации промежуточных частиц равны нулю. При  $x \rightarrow +\infty$  концентрация  $\text{CS}_2$  и концентрации активных частиц равны нулю. Рассчитывались также границы области самовоспламенения для проверки меньших размеров концентрационной области самовоспламенения по сравнению с концентрационной областью распространения пламени. Скорость пламени, осуществление которого связано с диффузией активных частиц из зоны горения в свежую смесь, находилась из решения краевой задачи для системы уравнений (2.VII), выражающих материальный баланс исходных и промежуточных веществ. Поскольку точность констант скорости реакций невысокая, то ставилась цель лишь проверить способность принятого механизма описать факт нетеплового распространения пламени. Эта цель была достигнута лишь условно, поскольку не была идентифицирована реакция линейного разветвления цепей, без которого невозможно самовоспламенение. Кроме того, гипотеза работы [18] о протекании нелинейного разветвления, по реакции



не объясняет нетепловое распространение пламени, поскольку атомарный кислород не менее активная частица, чем атомарная сера.

Константа скорости реакции радикалов SO с O<sub>2</sub> очень маленькая [20,21]. Этим объясняются относительно высокие концентрации радикалов SO в пламени. С учетом малой активности этих радикалов предложенную Н.Н. Семеновым реакцию:



с последующим актом



с большой константой скорости, равной  $1,5 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{3640}{RT}\right) \text{ см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$  [17], можно считать квадратичным разветвлением, поскольку из двух мало-активных радикалов образуется активный носитель цепи – атомарная сера. Однако, оставалась нерешенной проблема самовоспламенения сероуглерода. Известно, что цепное самовоспламенение происходит в результате превышения скорости именно линейного разветвления над скоростью линейного обрыва. В реакции же (I.VII) атом серы образуется в квадратичной реакции.

Механизм самовоспламенения ранее не обсуждался. В отличие от реакции (II.VII), реакция



не может служить разветвлением, обеспечивающим самовоспламенение при столь невысоких температурах, как, например, 450K (*рис. I.VII*), поскольку константа скорости реакции продолжения цепей с участием образующихся радикалов CS:



очень мала [20,22], и эта реакция не может конкурировать с гетерогенной гибелью радикалов CS в области первого предела самовоспламенения. Это подтверждается также результатами экспериментов, показывающих оседание CS на стенках реактора [23], указывающее на очень малую реакционно-способностью этого соединения, формально аналога CO.

Элементарный акт (II.VII) может служить линейным разветвлением, поскольку обе образованные в этой стадии частицы способны развивать реакционные цепи по реакции (III) и по реакции:



Однако, очевидно, что разветвление по реакции (II.VII) может быть линейным только в том случае, если скорость образования атома S, осуществ-

вляющего размножение активных частиц, также линейно зависит от концентраций промежуточных продуктов.

Стадией образования атомов серы, скорость которой зависит от концентраций активных частиц линейно, может служить следующая реакция, обеспечивающая протекание реакции(II):



Этот процесс является аналогом впервые непосредственно обнаруженных методом ЭПР спектроскопии класса быстрых газофазных реакций непосредственного замещения атомов из многоатомных валентно-насыщенных молекул атакующим атомарным реагентом [24,25]. В этих исследованиях на ряде примеров было установлено, что константы скорости реакций прямого вытеснения атомов из молекул значительно больше, чем константы скорости традиционно рассматриваемых в химической кинетике реакций, протекающих с отрывом атомов из молекул. Энергия активации реакций вытеснения атомов из молекул значительно меньше энергии активации отрыва атома из молекулы при таких же величинах предэкспоненциальных множителей.

В монографии [3] реакция (VIII.VII) гипотетически была включена в схему процесса окисления сероуглерода наряду с другими гипотетическими реакциями. Однако в последующих работах, эта стадия была опущена. Реакция (VIII.VII) не учтена также в механизмах окисления сероуглерода, приведенных в работах [26,27].

Распространение пламени представляет собой послойное воспламенение, и факт самовоспламенения означает, что линейное разветвление является одной из основных реакций процесса. Квантово-химический расчет [28] показывает энергию активации реакции (VIII.VII), близкую к 20 кДж/моль, что с учетом точности таких расчетов согласуется с выводом о роли этой стадии, а также с литературными данными [29,30].

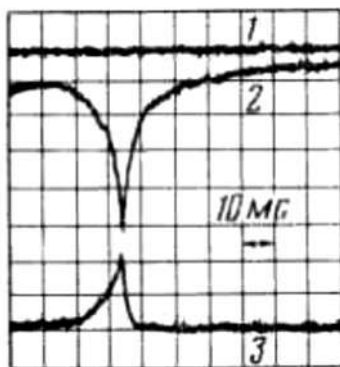
Из величины второго предела самовоспламенения, (рис. 1.VII), с учетом того, что атомы S образуются по реакции (VIII.VII), получается константа скорости этой стадии, близкая к приведенной в работе [31]. Расчет, проведенный с использованием этой величины константы скорости реакции наряду с константами скорости других реакций, показывает также, что концентрационные пределы нетеплового распространения пламени шире пределов самовоспламенения в согласии с экспериментом. На концентрационных пределах скорость распространения пламени не равна нулю, поскольку для реализации распространения пламени необходима скорость реакции горения выше определенной ненулевой величины. Нелинейными реакциями НЦ обусловлено также скачкообразное сильное изменение спектрального состава пламени и соотношения концентраций носителей цепей в узком интервале начальных составов исходной смеси  $\text{CS}_2$  с  $\text{O}_2$  [23,32].

## §2. Особенности механизма и закономерностей пламени распада треххлористого азота

Треххлористый азот чрезвычайно взрывчатое вещество даже при малых плотностях паров. Это соединение образуется при электролитическом получении хлора в качестве побочного продукта и накапливается в виде оранжево-красных капелек на дне электролизера. Горение, легко переходящее во взрыв, является причиной больших аварий. Активный интерес технологов и исследователей к распаду треххлористого азота определяется как проблемой безопасности в химической промышленности, так и особенностями кинетических закономерностей и механизма этого процесса. В исследовательских целях треххлористый азот получают электролизом раствора хлористого аммония.

В процессах фотохимического и плазмохимического распада треххлористого азота был идентифицирован ряд радикалов и возбужденных частиц [33,34]. В этих работах, однако, роль реакционных цепей не рассматривалась. Процесс проявляет характерные особенности разветвленно-цепных процессов: полуостров самовоспламенения, зависимость пределов от материала поверхности реактора, протекание в режиме горения даже при комнатной температуре. На этом основании в работе [3] был предложен гипотетический разветвленно-цепной механизм распада, включающий стадии линейного разветвления, продолжения и гомогенного обрыва цепей.

Механизм и закономерности термического распада  $\text{NCl}_3$  при низких давлениях выяснялись с использованием кинетических и спектроскопических методов [35–39]. Проводилось также численное моделирование [40]. Для исследования кинетики и механизма реакции использовалась способность треххлористого азота самовоспламеняться даже при комнатной температуре и низких давлениях. Замороженный треххлористый азот медленно размораживался и испарялся в резервуар, содержащий аргон или гелий при давлении выше второго предела самовоспламенения по общему давлению. Оказавшись в резервуаре при таком давлении, газ не воспламенялся. Из резервуара контролируемое количество смеси через вакуумный кран или понижающий вентиль напускалось, соответственно, в откачанный, термостатированный замкнутый или в проточный реактор. При этом смесь оказывалась на полуострове самовоспламенения и возгоралась. За ходом реакции в стационарном пламени следили по эмиссионным и абсорбционным спектрам с использованием спектрометров МДР – 4, оптического многоканального спектрального анализатора OSA–500, а в статических условиях также по показаниям скоростного датчика давления. Для идентификации компонентов реакционной смеси наряду с указанными оптическими методами использовался также метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Кинетика саморазогрева изучалась с помощью микротермопары. В различных сериях экспериментов в зависимости от целей исследования поверхности реакторов обрабатывались фосфорной кислотой или раство-



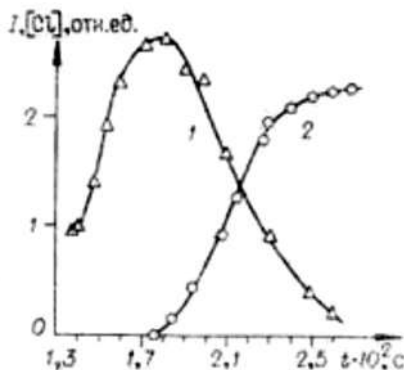
**Рис.2.VII.** Осциллограммы поглощения света радикалами  $\text{NCl}_2$  на длине волны 299нм и интенсивности хемилюминесценции пламени 3%  $\text{NCl}_3$  в гелии при 1330Па. 1— линия нулевого поглощения [16].

рами  $\text{KCl}$ ,  $\text{KF}$  и  $\text{MgO}$ . Методика экспериментов более подробно описана в работах [35–39].

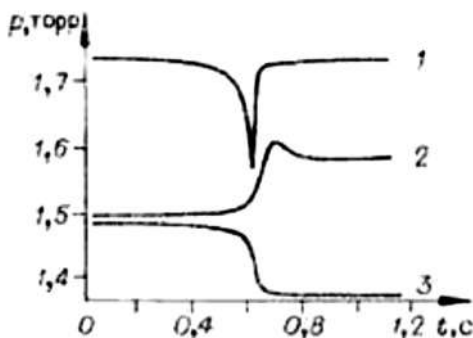
При давлениях 500 – 600 Па в стационарном пламени распада  $\text{NCl}_3$  при комнатной температуре методом ЭПР был зарегистрирован атомарный хлор, концентрация которого достигала 30% от исходного  $\text{NCl}_3$  [35,36]. По эмиссионному спектру пламени был обнаружен электронно-возбужденный молекулярный хлор в метастабильном  $B^3 \Pi_{O+u}$  состоянии [37]. По абсорбционному спектру был идентифицирован радикал  $\text{NCl}_2$  [38]. Максимум концентрации  $\text{NCl}_2$  достигается почти одновременно с максимумом интенсивности хемилюминесценции возбужденных молекул хлора (рис.2.VII). Это означает, что возбужденный молекулярный хлор образуется совместно с возбужденным молекулярным хлором в реакции  $\text{NCl}_2$  с исходным треххлористым азотом. Концентрация радикалов  $\text{NCl}_2$ , рассчитанная по интенсивности спектра поглощения с использованием известного коэффициента экстинкции, достигает  $10^{15}$  частиц/см<sup>3</sup> при 550 Па в струе, что составляет десятки процентов от содержания  $\text{NCl}_3$ . Именно такие высокие концентрации активных промежуточных частиц обеспечивают наблюдаемые большие скорости горения и легкий переход во взрыв даже в разбавленных смесях.

Вблизи первого предела самовоспламенения горение сопровождается лишь небольшим саморазогревом, поскольку значительная часть энергии реакции, использованная системой для образования активных промежуточных частиц, отводится стенкой реактора при их гетерогенной рекомбинации. Невысокие давления и, соответственно, большой коэффициент температуропроводности, обеспечивают также интенсивный кондуктивный теплоотвод.

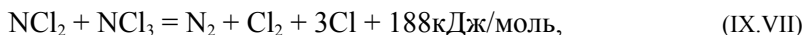
На основе рассмотрения кинетических закономерностей расходования и образования компонентов реакционной системы, в том числе, кинетических кривых, представленных на рисунках 3.VII и 4.VII, в работах [37] было показано, что следующая за реакцией разветвления цепей:



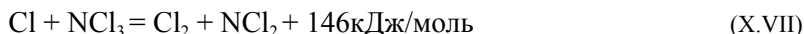
**Рис. 3.VII.** Кинетические кривые интенсивности хемилюминесценции (1) и концентрации атомарного хлора (2) вдоль струи пламени распада трохлористого азота при  $P = 106$  Па;  $[NCl_3]_0 = 3,5\%$  в гелии.  $T = 298$  К.



**Рис. 4.VII.** Кинетические кривые хемилюминесценции (1), давления (2) и концентрации радикалов  $NCl_2$  (3) в ходе самовоспламенения  $5,3\%$   $NCl_3$  в гелии при  $298$  К,  $P_0 = 200$  Па.



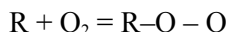
стадия продолжения



протекает с такой большой скоростью, что атомы  $Cl$  участвовать в обрыве цепей не успевают. Поэтому линейное разветвление по реакции (IX.VII) реализуется в каждом звене цепи, т.е. реализуется сплошь разветвленная цепь, что, со своей стороны, способствует большим скоростям процесса [39]. Константа скорости и энергия активации реакции разветвления цепей, определенные по пределам самовоспламенения, близки к  $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при  $323$  К и  $24,7$  кДж/моль соответственно.

### §3. Специфика реакций разветвления цепей в процессе распада $\text{NCl}_3$

Проявляя все основные закономерности разветвленно-цепных процессов, распад  $\text{NCl}_3$  вместе с тем отличается рядом существенных особенностей. Прежде всего, в отличие от цепных процессов окисления, в которых размножение свободных валентностей протекает при участии  $\text{O}_2$  с промежуточным образованием энергетически богатого радикала  $\text{RO}_2$ :



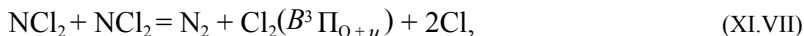
и последующего распада связи  $-\text{O}-\text{O}-$ , в процессе разложения  $\text{NCl}_3$  размножение свободных валентностей осуществляется за счет энергии образования прочной молекулы азота (953,5 кДж/моль) из атомов N, находящихся до этого в разных реагентах: в молекуле  $\text{NCl}_3$  и в радикале  $\text{NCl}_2$ . При этом наряду с разветвлением цепей образуется также возбужденная молекула хлора. Энергия возбуждения  $\text{Cl}_2$  близка к энергии ее диссоциации.

Из рисунка 3.VII видно, что максимальная концентрация атомарного хлора достигается после максимума интенсивности хемилюминесценции возбужденной молекулы  $\text{Cl}_2(B^3\Pi_{0+u})$  и, таким образом, атомы Cl образуются в результате частичного распада электронно-возбужденных молекул хлора. При этом, в отличие от актов разветвления, протекающих с участием  $\text{O}_2$ , в процессах окисления, разветвление цепей в процессе распада  $\text{NCl}_3$  даже при реализации второго акта размножения активных частиц не является эндотермическим процессом.

Наблюдаемые высокие концентрации атомов и радикалов даже в разбавленных смесях, обусловлены таким интенсивным разветвлением цепей, осуществляемым благодаря указанной выше особенности энергетики акта размножения этих частиц. Параллельным путем образования атомов и радикалов является весьма интенсивное квадратичное разветвление цепей, особенности которого рассматриваются в следующем параграфе.

### §4. Квадратичное разветвления цепей в процессе распада $\text{NCl}_3$

Как было сказано в начале данной главы, из теории взаимодействия цепей [2] следует, что распространение пламени распада  $\text{NCl}_3$  без необходимости саморазогрева является показателем нелинейного разветвления цепей. Из кинетических кривых концентраций  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{NCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2(B^3\Pi_{0+u})$  и атомов Cl, приведенных на рис. 3.VII и 4.VII, следует, что квадратичное разветвление протекает по реакции:



за которой следует распад возбужденной молекулы хлора. Реакция заканчивается с образованием четырех атомов Cl, т.е. происходит дополнительное разветвление цепей с образованием дополнительных двух атомов хлора. Таким образом, в реакции (XI.VII) осуществляется квадратичное разветвление цепей. Протекание быстрой квадратичной реакции между радикалами  $\text{NCl}_2$  подтверждают также линейная зависимость  $\frac{1}{[\text{NCl}_2]}$  от времени (рис. 5.VII), и большая величина константы скорости, получающаяся из углового коэффициента прямой. Рисунок относится к временам реакции после максимума концентрации носителей цепей. Константа скорости реакции (XI.VII), определенная из углового коэффициента указанной выше линейной анаморфозы, равна  $(1,5 \pm 1) \cdot 10^{11} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Если предэкспоненциальный множитель близко к частоте бинарных столкновений, то энергия активации не превышает 20 кДж/моль.

Так же, как и в реакции (IX.VII) линейного разветвления, размножение активных промежуточных частиц в реакции (XI.VII) происходит за счет энергии образования молекулы  $\text{N}_2$  из атомов N, находящихся до этого в двух не связанных между собой молекулярных образованиях – в двух радикалах  $\text{NCl}_2$ .

Математическое моделирование нетеплового распространения пламени  $\text{NCl}_3$ , проведенное в [40] на основании выявленного в работах [35–39] механизма в хорошем согласии с экспериментальными данными, описывает факт распространения пламени. Однако моделирование, использующее совокупность констант скорости, известных лишь частично, и проведенное только для проверки возможности описания нетеплового распространения пламени, не позволяет следить за количественной связью между скоростями пламени и квадратичного разветвления цепей. Такая связь рассматривается в следующем параграфе.

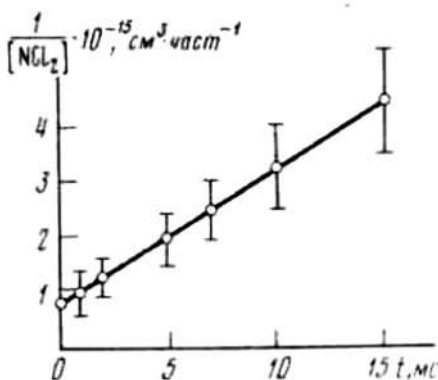


Рис. 5. VII. Линейная анаморфоза распада радикалов  $\text{NCl}_2$  в пламени  $\text{NCl}_3$ .

## §5. Количественная связь между скоростями нелинейного разветвления цепей и нетеплового распространения пламени

Как известно [41,42], за время  $t$  диффундирующие частицы броуновским движением по данному направлению, подобно передаче тепла, проходят в среднем расстояние  $x$ , определяемое соотношением Эйнштейна –Смолуховского:

$$t = \frac{x^2}{D}, \quad (3.VII)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии.

Это значит, что скорость диффузии обратно пропорциональна пройденному расстоянию:

$$v_d = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{2x}.$$

Поскольку нетепловое распространение пламени происходит путем диффузии активных частиц из зоны горения в свежую смесь и их размножения, то скорость пламени  $v_{пл}$  равна скорости диффузии указанных частиц на то расстояние, на котором реализуется квадратичное разветвление цепей:

$$v_{пл} = v_d \quad (4.VII)$$

Это значит, что константа скорости квадратичного разветвления может быть определена не только описанным в предыдущем параграфе кинетическим методом по линейной зависимости  $\frac{1}{[NCl_2]}$  от  $t$ , но также по скорости распространения пламени. Согласие определенной таким образом величины константы скорости с приведенной выше величиной, должно служить показателем точности выявленного механизма нетеплового распространения пламени и, вместе с тем, количественной и однозначной связи скорости реакции квадратичного разветвления со скоростью распространения пламени.

В работе [43] распространение пламени изучалось на установке, схематически представленной на *рис. 6.VII*. Слабая искра или нагревание торцевой части кварцевой трубки с помощью печки приводили к самовоспламенению этого малого участка газа, и пламя распространялось в смеси, находящейся, при комнатной температуре. Пробег пламени регистрировался фотоумножителями, расположенными вдоль реакционной трубки. Пределы распространения пламени значительно шире пределов самовоспламенения, благодаря дополнительному квадратичному разветвлению цепей.

Если в ходе диффузии на расстоянии  $x$  происходит квадратичное разветвление, то

$$x = v_d t_r, \quad (5.VII)$$

где  $t_r$  – характеристическое время реакции, равное:

$$t_r = \frac{1}{k_r n} \quad (6.VII)$$

В этом выражении  $k_r$  – константа скорости квадратичного разветвления,  $n$  – средняя концентрация активных частиц, стационарная вдоль пути пламени.

С учетом выражений (3.VII) – (6.VII) получается следующее уравнение для скорости пламени:

$$v_{пл} = \sqrt{2Dk_r n}. \quad (7.VII)$$

При использовании измеренных величин: скорости пламени, равной 150 см/с при 400 Па, стационарной концентрации носителей цепей, равной  $1,2 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>3</sup>, коэффициента диффузии атомов хлора в гелии, равного 0,25 см<sup>2</sup>/с при 1 атм. и 293К, получается  $k_r$ , равная  $2,2 \cdot 10^{11}$  см<sup>3</sup>моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, что с точностью эксперимента, использованных выражений и коэффициента диффузии согласуется с величиной константы скорости, определенной из описанных выше независимых кинетических измерений изменения концентрации радикалов NCl<sub>2</sub>. Согласие величин  $k_r$ , определенных независимыми способами, показывает, что скорость распространения пламени однозначно определяется скоростью квадратичного разветвления цепей [44].

В отличие от численного моделирования, в данном расчете не были использованы константы каких-либо скорости других реакций. Согласие величин  $k_r$ , определенных независимым способом, показывает, что скорость распространения пламени однозначно определяется скоростью квадратичного разветвления цепей.

В отличие от обычных реакций положительного взаимодействия цепей, в которых менее активный радикал заменяется более активным [1] (например, реакция IX, в главе IV) в данном случае из двух активных радикалов получаются четыре такие же активные носители цепей. Энергия реакции образования N<sub>2</sub> в реакциях атомов и радикалов с валентно-насыщенной молекулой используется для развития цепей также в рассматриваемых главе XIV процессах распада и горения гидразина.

Химический механизм, определяющий наличие второго предела самовоспламенения, NCl<sub>3</sub> достоверно не выяснен. Из теории цепных процессов известно, что на критическом условии самовоспламенения носитель цепей, участвующий в разветвлении цепей, со сравнимой скоростью участвует также в обрыве. Отсюда следует, что поскольку в данном случае разветвление осуществляет радикал NCl<sub>2</sub>, то реакцией тримолекулярного обрыва является:



в той мере, в какой радикал  $\text{N}_2\text{Cl}_3$  приводит к уничтожению свободной валентности, например, адсорбируясь на стенке. Таким образом, реакция разветвления (XV) протекает в тех случаях, когда радикал  $\text{N}_2\text{Cl}_3$  распадается на  $\text{N}_2$  и три атома Cl. О неустойчивости радикала, образующегося в тримолекулярной реакции (XVIII), свидетельствует очень резкое повышение второго предела с ростом температуры и, значит, сильное уменьшение эффективности тримолекулярного обрыва цепей.

Выше второго предела реакция, благодаря большой частоте столкновений, дезактивации радикалов  $\text{N}_2\text{Cl}_3$  превалирует над распадом, и воспламенение становится невозможным. Предлагаемый механизм второго предела аналогичен рассмотренному выше механизму второго предела самовоспламенения водорода с кислородом, определяемого конкуренцией дезактивации радикала  $\text{HO}_2$  и его гетерогенной гибели. Однако в отличие от радикала  $\text{HO}_2$ , непосредственно идентифицированного в пламени водорода [44], образование радикала  $\text{N}_2\text{Cl}_3$  в процессе распада  $\text{NCl}_3$  пока является лишь правдоподобной гипотезой.

Встречающаяся в литературе гипотетическая тримолекулярная реакция:



помимо нереальности молекулы  $\text{NCl}_4$ , не может играть роль обрыва цепей в формировании второго предела самовоспламенения, поскольку атом хлора не участвует в акте разветвления.

Представленные в этой и в предыдущих главах результаты показывают, что важнейшие закономерности воспламенения и горения газов в области низких давлений получают объяснение на основе теории цепных реакций Н.Н. Семенова. Теория с большой точностью описывает первый и второй пределы самовоспламенения. На базе теории были предсказаны и обнаружены гетерогенное развитие реакционных цепей, бимолекулярные реакции их нелинейного обрыва, а также изотермическое дополнительное гетерогенное самоускорение горения. Комбинированным использованием кинетических и спектроскопических методов были обнаружены и объяснены также новые критические явления при неизменной температуре, обусловленные гетерогенными реакциями гистерезисы. Очень низкие давления обеспечивали практическое отсутствие саморазогрева рассмотренных процессов горения, что во многом способствовало точности интерпретации механизмов.

## Литература к главе VII

1. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Ленинград.1934. Госхимтехиздат. 555 с .
2. Семенов Н.Н. Избранные труды. 2005. М.; Наука. Т. 1. Книга 1. С. 88. 3. 392с.
3. Семенов Н.Н. Избранные труды. 2005. М.; Наука. Т. 3. С. 405. 499с.
4. Зельдович Я.Б., Франк–Каменецкий Д.А. // Докл.АН СССР. 1938. Т. 19. с.693.
5. Воронков В.Г., Семенов Н.Н. // Журнал физической химии. 1939. Т.13. С.1695.
6. Горчаков Г., Лавров Ф.А. // Acta Pysicochim URSS.1934. V.1. N 1. P.139.
7. Азатян В.В., Айвазян Р.Г. Шавард А.А. и др. // Химическая физика. 1985. Т. 4., № 10. С. 1409.
8. Азатян В.В., Гагарин С.Г., Захарьин В.И. и др. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 26. № 1. С.225.
9. Конаев Э.Н. // Изв. АН Каз. ССР. 1972. №2. С.162.
- 10.Азатян В.В.,Бородулин Р.Р., Рубцов Н.М. // Физика горения и взрыва. 1979. Т.15. № 5. С. 34.
- 11.Азатян В.В., Сорока Л.Б. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 213. № 6. С.17.
- 12.Азатян В.В., Налбандян А.Б., Саркисян Э.Н. Докл А.Н. СССР. 1964. Т.158. №. 1. С.179.
- 13.Саркисян Э.Н., Азатян В.В., Налбандян А.Б., Докл А.Н. СССР. 1966. Т.168. №.6. С.1354.
- 14.Саркисян Э.Н., Азатян В.В., Налбандян А.Б., Докл А.Н. СССР. 1968. Т.178. №. 2. С.389.
15. Azatyan V.V., Gershenson U.M., Sarkisyan E N. at al. // Proc. of XI International Symp. Comb. 1968. P. 801.
- 16.Саркисян Э.Н., Азатян В.В., Налбандян А.Б., Докл А.Н. СССР. 1972. Т.203. №.4. С.888.
- 17.Tsuchya K., Kumiya K., Mutsui H. // Int.J. Chem Kinet. 1997. V.29. N1. P.57.

18. Азатян В.В., Новожилов Б.В., Посвянский В.С., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1976. Т.17. № 6. С.1386.
19. Новожилов Б.В., Посвянский В.С. // Физика горения и взрыва. 1978. Т.14. №1. С. 16.
20. De More W.R., Sender S.P., Golden D.M. at al. // Chem. Kinetic and Photochem. data for use in stratospheric modeling. 1997. N 12. P. 91.
21. Atkinson R., Baldwin D.L. Cox R.A. at al. // Evaluated kinetic and photochem. Data for atmospheric chemistry. Supplement IUPAC VI. J. phys. chem. data. Ref. 1997. V. 26. P. 1328.
21. Tsuchya K., Kamila K., Motsui H. // Int.J. Chem.n Kinet. 1997. V. 2. N 1. P.57.
22. G., Jusinsky S.E., Stanger I.G. // J. Chem.Phys. Letters. 1983. V. 12. N. 1. P. 64.
23. Саркисян Э.Н. Дисс. Канд. хим. наук. 1969. ИХФ РАН СССР.
24. Азатян В.В., Филиппов С.Б. // Докл. АН СССР. СССР, 1969. Т. 184. № 3. С. 625.
25. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 2. С. 165.
26. Davis D.D., Thrush B.A., Pulling M. // Intern. J. Chem Kinet. 1972. V. 4. N. 2. P.367
27. Singleton D.L., Cvetanovic R.J. // J. Phys.Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P.1377.
28. Азатян В.В., Шестаков А.Ф. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 1.
29. Graham P.E., Gutman D. // J. Chem. Phys. 1977. V. 81. P. 207.
30. Cooper W.F., Hershberger J.F. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 5405.
31. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 4. С. 505.
32. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. 1974. М.; Наука. 558 с.
33. Colin P., Jones W.E. // Canad. J. Phys. 1967. V.45. N2. P. 301.
34. Clark T.C., Clyne M.A.A. // Proc. Of 12-th Internat. Symp. On Combustion. 1968. P.333.
35. Азатян В.В., Бородулин Р.Р., Маркевич Е.А. // Кинетика и катализ. 1974. Т.16. № 5. С.1610.
36. Бородулин Р.Р., Азатян В.В., Маркевич Е.А., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1976. Т.17. № 5. С.834.
37. Азатян В.В., Бородулин Р.Р., Маркевич Е.А., Рубцов Н.М. // Физика горения и взрыва. 1978. Т.14. № 2. С.20.

38. *Азатян В.В., Бородулин Р.Р., Рубцов Н.М.* // Докл. АН СССР. 1979. Т.249. № 6. С.1375.
39. *Азатян В.В., Бородулин Р.Р., Маркевич Е.А., Рубцов Н.М., Семенов Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1975. Т.224. № 5. С.1096.
40. *Каганова З.И., Новожилов Б.И.* // Химическая физика 1982. Т.2. №8 . С.1110.
41. *Сивухин Д.И.* Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М.; 1979. Наука. 551 с.
42. *Ландау Л.Д., Ахеизер А.И., Лифшиц Е.М.* Общий курс физики. Механика и молекулярная физика. М.; 2011. Наука. 384 с.
43. *Азатян В.В., Бородулин Р.Р., Маркевич Е.А., Рубцов Н.М., Семенов Н.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. №7. С. 1451.
44. *Азатян В.В., Бородулин Р.Р.* // Кинетика и катализ. 2017. Т.58. № 6. С.683.
45. *Азатян В.В., Гаганидзе К.И., Колесников С.А., Трубников Г.Р.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 244

## ГЛАВА VIII

### ЦЕПНАЯ ПРИРОДА ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И РАСПРСТРАЕНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ОБЛАСТИ АТМОСФЕРНОГО И ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ

В силу экзотермичности и больших скоростей цепных реакций горения при давлениях, сколько-нибудь заметно превышающих первый предел самовоспламенения, процесс сопровождается значительным саморазогревом. Очевидно, что экстраполировать закономерности изотермического процесса в неизотермические режимы невозможно. Экстраполяция основных положений теории цепных реакций из области очень низких давлений к атмосферному давлению невозможна, даже если бы процесс не сопровождался саморазогревом, поскольку с изменением давления происходят коренные изменения химического механизма. Поэтому теория цепных реакций, базирующаяся на экспериментальных данных, относящихся только к очень низким давлениям и к постоянной температуре, является по существу теорией изотермических процессов в сильно разреженных газах. Вместе с тем, однако, основные положения теории Н.Н. Семенова, относящиеся к изотермическому протеканию процессов, являются базовыми и используются нами при выяснении особенностей процессов горения газов при более высоких давлениях, в условиях саморазогрева реакционной системы.

Совместное действие двух качественно разных факторов, определяющих самоускорение процесса: размножения активных промежуточных частиц и саморазогрева, определяет коренное отличие практически всех особенностей газофазного горения с саморазогревом от тех, которые присущи изотермическому цепному горению, так же, как и «чисто тепловому» горению. Представления о роли реакционных цепей в процессах горения претерпевали изменения по мере получения новых данных о закономерностях этих реакций.

#### §1. Развитие представлений о факторах, определяющих горение газов при атмосферном давлении

Теория теплового горения [1–7], учитывающая положительную обратную связь скорости реакции с температурой, ускорение реакции, вызванное саморазогревом, успешно объясняет основные закономерности процессов горения и взрыва конденсированных веществ, считая реакции межмолеку-

лярными. В газовой фазе, однако, концентрации реагентов в тысячи раз ниже и, соответственно, частота двойных столкновений на шесть порядков меньше. Уже только по этой причине скорости реакций между исходными реагентами, казалось бы, должны быть крайне малыми. Сильный саморазогрев, сопровождающий горение газов при атмосферном давлении и повышенных давлениях, а также быстрое самоускорение реакций при повышении температуры, явились основной причиной того, что процессы горения при давлениях выше сотых долей атмосферного давления считались результатом только саморазогрева. В теории теплового горения и взрыва, а также в работах, использующих основные положения этой теории, роль реакционных цепей в горении при атмосферном давлении не учитывалась, а в ряде работ даже отрицалась [2–19]. Например, в пользующейся заслуженной популярностью монографии [6] (с. 182) утверждается: «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. Последнее, по-видимому, является единственным механизмом ускорения в некоторых холодных пламенах, например, в холодных пламенах  $CS_2$  и  $O_2$ . Однако в так называемых горячих пламенах, с которыми обычно приходится иметь дело на практике, самоускорение происходит тепловым, а не цепным путем». Аналогичные утверждения приведены также в последнем издании этой монографии [7] и в других монографиях (например, [3] с. 259, [8] с. 227, [9] с. 26).

В монографии [2] отмечается, что тепловая теория распространения пламени относится лишь простым реакциям и применима лишь к исключительным системам. Вместе с тем, однако, широко распространенные процессы горения газов рассматриваются на основе модели одностадийной реакции. Разветвленно-цепному горению посвящен параграф 5.3, в котором механизм окисления водорода представлен лишь двумя стадиями: линейным разветвлением и квадратичным обрывом цепей. На с. 327 авторы [2] сами признают эту схему неочевидной. Публикации, игнорирующие цепной характер горения, встречаются и в настоящее время [19–29]. Температурной зависимости скорости реакции приписывают закон Аррениуса (например, [11,12,21–29]), относящийся, однако, к константе скорости. Делаются также попытки объяснить, например, концентрационные пределы только конкуренцией тепловыделения и теплопотерь, привлекаются концепции об «узкой зоне реакций»,  $\delta$ -функции и разложения экспоненты константы скорости (например, [30]). Между тем, эти представления принципиально не применимы к цепным процессам, в которых атомы и радикалы, благодаря малым энергиям активации реакций, быстро реагируют с исходными реагентами также при невысоких температурах, при которых исходные реагенты в значительной мере расходуются.

Основные представления и уравнения теории теплового горения газов относятся к модели гипотетической одноактной реакции. Поскольку такие

реакции могут самоускоряться только в результате повышения температуры, то принятие гипотетической одностадийной модели – одна из основных причин того, что саморазогрев считался и нередко считается в настоящее время единственным фактором самоускорения реакций горения при не очень низких давлениях. Вопрос о причинах протекания столь быстрых процессов, вопреки крайне малым скоростям реакций между валентно-насыщенными соединениями, не ставился. Это относится также к численным расчетам. Между тем, реакции только валентно-насыщенных соединений настолько медленны, что вопреки представлениям теории теплового горения не могут обеспечить саморазогрев, необходимый для горения (см. ниже в этой главе). Как было сказано также в предисловии, явления горения, взрыва и детонации сами по себе противоречат модели молекулярных реакций, учитывающей только молекулярные соединения. Кардинальный вопрос о причинах, о физико-химическом механизме наблюдаемых больших скоростей и резких ускорений реакций горения не находил ответа.

Экспериментальные данные по горению обрабатываются на базе гипотетической модели одностадийной реакции валентно-насыщенных соединений. При этом получают условные кинетические параметры, с использованием которых удастся описать отдельные характеристики горения в условиях, близких к тем, для которых эти величины получены с использованием одностадийной модели. Такой подход оказывается полезным в инженерных расчетах. Однако величины этих параметров обычно противостоят физическому смыслу. Например, эффективные предэкспоненциальные множители эффективных констант скорости реакций второго кинетического порядка во много тысячи раз превышают число двойных столкновений. Насколько же сильно превышают эффективные предэкспоненциальные множители реакций первого кинетического порядка частоту колебаний в молекулах. Эмпирические параметры брутто-реакций и, в том числе, «эффективные константы скорости», получающиеся при выражении температурной зависимости скорости реакции законом Аррениуса, относятся лишь к узкой области начальных условий. Такие параметры изменяются с изменением концентраций реагентов даже при постоянной температуре. Уравнения, решаемые аналитически в рамках представлений теории горения, в основном относятся к нулевому кинетическому порядку (например, [2–5, 11]). Между тем, в газофазном горении нулевой порядок не реализуется.

Отрицание роли реакционных цепей в горении при атмосферном давлении мотивируют тем, что скорость реакции зависит от температуры экспоненциально, а от концентрации лишь как степенная функция [4, 8, 31]. Однако в работах [32–34] на базе экспериментальных данных и теоретического анализа было показано что в силу специфики разветвленно-цепного механизма концентрации носителей цепей при повышении температуры возрастают даже значительно сильнее, чем это соответствует закону Аррениуса. Соответственно, намного сильнее, чем по закону Аррениуса, возрастает

и скорость реакции. Эта особенность рассматривается в главе IX. Было обращено внимание на то, что утверждение об экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры является результатом недопустимого отождествления температурных зависимостей скорости реакции и константы скорости.

В публикациях по численному моделированию газофазного горения при атмосферном давлении кинетические схемы обычно содержат много десятков элементарных реакций, константы скорости большинства которых известны крайне неточно. В таких расчетах не учитываются многие важные реакции, присущие цепным процессам, в том числе гетерогенные реакции атомов и радикалов (см. главу X). Большая неопределенность при моделировании горения органических соединений связана с ограниченной информацией о механизмах реакций и с образованием диспергированной сажи и с ее реакциями, не поддающимися учету. В основном ставится цель лишь описать те или иные частные закономерности. Различие вкладов разветвления цепей и саморазогрева в процесс горения не исследовалось. В тех же случаях, когда этот вопрос ставился, воспламенение интерпретировалось как не цепной, а тепловой взрыв (например, [35–37]), несмотря на то, в отсутствии реакционных цепей практически никакая реакция не протекает. Нередко производится варьирование величин части входных параметров для получения лучшего согласия с экспериментом. Такого типа расчеты не позволяют выяснить физико-химические особенности явлений. В ряде случаев авторы таких работ в своих последующих публикациях реакцию горения представляют одной стадией и единственным фактором самоускорения считают саморазогрев, игнорируя цепной характер горения.

Инженерные расчеты обычно используют кинетические уравнения гипотетических одностадийных реакций с эмпирическими параметрами, определенными из данных по изучению макроскопических характеристик горения с применением уравнений, относящихся к одностадийной реакции. В таких работах, однако, преследуется другая цель, и расчеты корректируются с более тщательным сопоставлением с экспериментом.

Даже в последние годы в центральных научных журналах встречаются работы, в которых цепной характер горения в воспламенении и горении газов при атмосферном давлении игнорируется или делаются попытки отрицания роли цепей в этих процессах. Анализ ряда более ранних таких публикаций проведен в работах [38–40]. Переход цепного горения в режим цепно-теплового взрыва (глава XI), не рассматривался даже после обнаружения этого явления в работах [32–34]. В ряде работ (например, [2,3]) имеются отдельные высказывания о цепном характере горения при атмосферном давлении. Однако в тех же или последующих работах авторов рассмотрение проводится на основе одностадийного механизма с использованием соответствующего этому математического аппарата, т.е. без учета цепного характера горения.

## §2. Проблема третьего предела самовоспламенения

Третье критическое давление самовоспламенения является одной из специфических закономерностей газофазного, наблюдаемой в смесях  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  (рис. 4.IV, глава IV) и  $\text{CH}_4$  с  $\text{O}_2$  [7,41,42]. Давление и температура пределов зависят от состава горючей смеси, от размеров реактора и химических свойств поверхности реакторов [43,44].

Поскольку третий предел охватывает атмосферное давление, то выяснение его физико-химической природы тесно связано также с явлением распространения пламени, с проблемами практически. Этим обусловлено интенсивное обсуждение в научной литературе в течение многих десятилетий вкладов саморазогрева и отдельно реакционных цепей в области третьего предела. Интерпретация этого предела сыграла важную роль в формировании прежних представлений о тепловом, нецепном характере горения в области атмосферного давления. Воспламенение  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  при атмосферном давлении интерпретировали как следствие только тепловой лавины в монографиях по горению и по химической кинетике (например, [1–4,6–8], в энциклопедии [11]). Указывали на то, что в отличие от второго предела самовоспламенения, определяемого, как было показано выше, равенством скоростей реакций:



при давлениях и температурах третьего предела скорость реакции обрыва цепей (VI) больше скорости реакции (I). Казалось бы, цепная лавина осуществиться не может. В качестве основного довода в пользу нецепной природы третьего предела в работах [3,4,8,41 с. 318] указывалось на согласие рассчитанных в работе [45] температур самовоспламенения на третьем пределе по формуле теплового взрыва с измеренными в работе [46] значениями.

В монографии [47] с учетом реакции:



на с. 545 третий предел объясняется с позиций цепного механизма. В то же время, однако, на с. 436 этой работы со ссылкой на указанные выше расчеты [45] утверждается: «...согласие между расчетом и опытом не оставляет сомнения в том, что третий предел смесей водорода с кислородом имеет тепловую природу». Н.Н. Семенов в последующих своих работах [48,49] также считает цепными пределами только два нижних предела, которые в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления. В монографиях [8,41,48] говорится, что кубическое уравнение, относящееся к пределам цепного самовоспламенения водорода, имеет только два положительных корня, и, значит, третий предел не относится к цепному воспламенению. Утверждения

о тепловой природе третьего предела и о лишь двух положительных корнях уравнения цепных пределов самовоспламенения приводятся также в курсах химической кинетики (например, [50]). В указанных выше работах анализ корней уравнений не приводится. В «Курсе физики горения газов» [51] роль цепей на третьем пределе признается невыясненной. Однако уравнения, приведенные в этой книге для описания распространения пламени, относятся только к модели гипотетической одностадийной реакции по нецепному механизму.

Вывод о тепловом характере третьего предела сделан также на основании численного решения системы кинетических уравнений совместно с уравнением теплового баланса [52] горения водорода над KCl. При этом предполагалось, что гетерогенной гибель носителей цепей лимитирована не диффузией, а кинетикой рекомбинации на стенках. Между тем, из величин коэффициента гибели атомов H на KCl и коэффициента диффузии ( $D_H$ ) следует, что при давлениях третьего предела гетерогенный обрыв цепей лимитируется диффузией. Поскольку  $D_H$  и, соответственно, «константа» гетерогенной гибели атомов обратно пропорциональны давлению, то степень уравнений по концентрации газа, в отличие от приведенных в [52], равна не двум, а трем. Поэтому решение не соответствует рассмотренному процессу.

В работе [38] было обращено внимание на то, что согласие расчета работ [3,45] с экспериментом не доказательно, поскольку оно достигнуто путем использования эмпирического уравнения, относящегося к гипотетической нецепной реакции и лишь формально описывающего изменение давления смеси при эмпирических входных параметрах, определенных из данных по изучению изменения давления в той же реакции окисления  $H_2$ . Кроме того, в режиме взрыва способна протекать реакция с любым механизмом, в том числе, цепным, если только выполняются условия, выражаемые соотношениями (2.II) и (3.II).

Путем численного моделирования воспламенения смеси 30%  $H_2$  с воздухом по общепринятой реакционной схеме, учитывающей реакции разветвления совместно с линейным и нелинейным обрывом цепей при атмосферном давлении, было установлено [53], что выше 900K самовоспламенение происходит даже без саморазогрева. Тем самым было показано, что при разветвленно-цепном механизме саморазогрев не является необходимым для воспламенения даже при атмосферном давлении.

Однозначное доказательство ошибочности представлений о тепловом, нецепном характере третьего предела было приведено в работах [54–57], в которых было показано, что в силу очень большой энергии активации реакций  $H_2$  и  $CH_4$  непосредственно с  $O_2$  эти реакции настолько медленны, что не могут обеспечить даже сколько-нибудь заметный саморазогрев. Результаты были подтверждены экспериментально [54–57]. В этих работах было указано также на коренные противоречия представлений, не учитывающих цепной характер механизмов горения, реальным закономерностям этих процессов. Ниже приводятся некоторые примеры.

### § 3. Коренные противоречия фундаментальных закономерностей горения газов представлениям, не учитывающим цепной характер реакций

1. Общепринятые до последнего времени представления, не учитывающие цепную природу реакций горения, взрыва и детонации газов, противостоят факту протекания этих процессов. Эти представления не могут объяснить реализацию этих процессов, поскольку реакции только молекулярных реагентов крайне медленны и не способны обеспечить даже заметный саморазогрев и, тем более, не способны обеспечить горение. Действительно, энергии активации реакций валентно-насыщенных соединений, например,  $H_2$  и  $CH_4$  непосредственно с  $O_2$  превышают 225 кДж/моль [58–60]. Предэкспоненциальный же множитель константы скорости, естественно, не может превышать частоту бинарных столкновений. Даже если не обращать внимания на то, что вопреки модели одностадийной реакции, конечные продукты не могут образоваться в одном акте из исходных молекул, то, например, при 900К и атмосферном давлении для реагирования по молекулярному пути лишь 2% стехиометрической смеси горючего с воздухом, потребуется более 350 секунд. Это в сотни раз больше, чем рассчитываемое по известной формуле Эйнштейна–Смолуховского [61] или с помощью ЭВМ характеристическое время теплоотвода из рассматриваемой смеси в реакторах обычного эксперимента. Учитывая количество выделившегося тепла от 2% выгоревшей смеси, ее теплоемкость, а также соотношение характеристических времен реакции и теплоотвода, убеждаемся, что саморазогрев меньше 0,2К. Между тем, смеси  $H_2$ ,  $CH_4$  с  $O_2$  при этой начальной температуре легко самовоспламеняются. Таким образом, действительно, реакция только между молекулярными реагентами не может обеспечить горение (см. также главу II). Очевидно, что межмолекулярные реакции не могут быть также лимитирующей стадией горения. Вывод о неспособности газофазных не цепных реакций обеспечить горение подтвержден экспериментами в широкой области температур и давлений (см. ниже).

Таким образом, фундаментальный вопрос о причинах наблюдаемых больших скоростей и резкого самоускорения реакций горения ранее не находил ответа. Этот вопрос и не ставился.

2. Явным противоречием модели нецепной реакции экспериментам является предотвращение и подавление горения, взрыва и детонации малыми примесями многих веществ [38,54–58], а также промотирование этих процессов [55,62,63]. Очевидно, что если бы горение осуществлялось только реакциями исходных молекул между собой, то влияние любых малых примесей сводилось бы лишь к слабому разбавлению смеси, но не к наблюдаемому предотвращению процесса.

3. Концепция о тепловом, нецепном характере горения не совместима с наличием двух сильно различающихся между собой режимов развившегося

ся горения, один из которых проявляет все характерные особенности взрыва, а также с наличием критических условий перехода между этими режимами [54–56,64–66].

4. Модель теплового горения противоречит фактам независимости концентрационных пределов распространения пламени от конкуренции теплопотерь и тепловыделения. В ряде случаев изменение этих пределов даже противоположно изменению соотношения скоростей теплоотвода и тепловыделения [54–57,67,68].

5. Теория теплового горения противоречит зависимости скорости и концентрационных пределов распространения пламени от химических свойств контактирующей твердой поверхности [69]. Теория, не учитывающая цепную природу горения, противоречит также отсутствию корреляции между теплотой сгорания веществ и их горючестью [70].

#### **§4. Вывод об определяющей роли реакционных цепей в газофазном горении в области атмосферного и повышенных давлений**

Перечисленные выше противоречия наблюдаемых закономерностей горения общепринятым представлениям, основанным на модели реакций только валентно-насыщенных молекул, привели к следующему выводу: все режимы газофазного горения протекают только при определяющем участии высокоактивных промежуточных частиц, которые образуются, регенерируются и размножаются в ходе процесса [38,54–56]. Частицами, намного более реакционноспособными, чем валентно-насыщенные молекулы, являются свободные атомы и радикалы. Свободные валентности этих частиц обеспечивают не только малые энергии активации их реакций, но также способность регенерироваться и размножаться. Энергии активации реакций свободных атомов и радикалов, таких, как атомы H, O, Cl, радикалов OH с валентно-насыщенными молекулами горючих веществ на много десятков кДж/моль меньше, чем энергии активации межмолекулярных реакций. Поэтому константы скорости реакций этих частиц при обычных температурах горения газов на несколько порядков величины больше констант скорости межмолекулярных реакций. Большие величины констант скорости обеспечивают также больший рост их абсолютной величины, как это было показано в работах [55,57]. Поэтому при саморазогреве скорость цепного горения возрастает сильнее скорости межмолекулярных реакций, даже если реакционные цепи являются неразветвленными.

Процессами, протекающими при участии таких частиц, при любых давлениях являются цепные процессы, протекающие по законам, принципиально отличным от законов нецепных реакций. Таким образом, вопреки

общепринятым ранее представлениям, в газофазных процессах горения цепные реакции играют определяющую роль не только при давлениях, в сотни и десятки раз ниже атмосферного давления, но также при более высоких давлениях.

Было выяснено, что в теории, основанной на модели одностадийных межмолекулярных реакций, использовались условные константы скорости, на много порядков превышающие реальные величины, соответствующие реакциям только валентно-насыщенных соединений. Причины использования нереальных величин констант скорости и энергий активации в теории, не учитывающей цепную природу реакций, объяснены в § 3. главы IX.

### **§ 5. Ингибирование как способ количественного изучения роли реакционных цепей в горении и как эффективный метод управления процессом**

Закономерности горения, указывающие на цепной его характер, такие, как наличие больших концентраций атомов и радикалов или неравновесный характер излучения, не дают информации о том, в какой мере цепная лавина определяет закономерности горения и взрыва. Такие закономерности не позволяют судить также о том, каковы относительные роли реакционных цепей и саморазогрева в том или ином режиме горения. С целью проверки необходимости лавинного развития реакционных цепей для протекания горения при высоких давлениях, во взрыве и в детонации следовало продемонстрировать невозможность реализации этих процессов при исключении цепной лавины, но при неизменных остальных условиях. Таким требованиям отвечают ингибирование и промотирование. Малые присадки ингибиторов и промоторов, практически не изменяя газокинетические характеристики реакционной системы, сильно влияют на скорости процессов, протекающих при участии активных промежуточных частиц, в том числе на скорости цепных процессов. Явление ингибирования воспламенения было известно задолго до открытия цепных реакций [71]. В качестве причины воздействия указывалось на большую теплоемкость большой добавки. Однако и после открытия цепных реакций при игнорировании и отрицании роли реакционных цепей в горении газов при атмосферном давлении факт ингибирования не принимали во внимание в своих статьях даже те авторы [10,29], которые ранее его наблюдали (например, [72,73]).

Ингибированием, как известно, является торможение химического процесса в результате реакций превращения активных промежуточных продуктов в неактивные компоненты в их реакциях с молекулярным реагентом – ингибитором. Константа скорости реакции ведущей активной частицы с ингибитором намного больше, чем константа скорости реакции этой частицы, приводящей к разветвлению цепей. Поэтому даже при небольших примесях ингибитора обрыв цепей оказывается быстрее разветвления. Тем

самым предотвращаются лавинное размножение активных частиц и, соответственно, ускоряющееся расходование исходных реагентов, протекающее в реакциях с этими частицами. Как было сказано в главе I, при объяснении воспламенения и горения газов моделью межмолекулярных реакций не учитывали тот факт, что в силу очень больших энергий активации скорости межмолекулярных реакций крайне малы и не могут обеспечить необходимый саморазогрев.

В серии работ (в том числе, [54,62,74,75]) ингибирование и промотирование были выбраны в качестве эффективного метода для выяснения роли реакционных цепей при атмосферном и повышенных давлениях. Предотвращение возгорания горючей смеси очень малым количеством ингибитора доказывает, что цепная лавина является необходимым условием реализации воспламенения и горения.

Механизм полного подавления реакции состоит в следующем. В присутствии необходимого количества ингибитора скорость обрыва реакционных цепей превышает скорость разветвления, и смесь оказывается вне области воспламенения. Исходные молекулярные реагенты, как было сказано выше, между собой практически не реагируют в силу очень больших энергий активации. Концентрации же активных промежуточных частиц, с которыми исходные молекулы способны реагировать, крайне низкие вне области воспламенения. Поэтому крайне малы также скорости реакций исходных реагентов с активными частицами. Предотвращение горения ингибитором проявляется в том, что после инициирования, например, запуска искры, практически не наблюдается расходование исходных реагентов с точностью сотых долей процента (см. ниже). Интерпретация предотвращения воспламенения, распространения пламени, взрыва и детонации, а также подавления этих процессов путем ингибирования приведено в работах [54–56,75].

## **§6. Невозможность воспламенения газов пламени при атмосферном давлении без цепной лавины**

Известные в литературе данные по влиянию примесей на воспламенение относятся к изучению воздействия на критические условия возгорания и к определению концентрационных пределов распространения пламени, т.е. к минимальному и максимальному процентному содержанию горючего в смеси. Определение указанных пределов в технических целях проводится обычно в реакторах с открытым концом при начальной температуре и давлении смесей, равных, соответственно, 293К и 100кПа. Вопрос о механизме и об относительной роли реакционных цепей и саморазогрева в этих работах не ставился или же высказывались предположения о возможности обоих факторов наряду с ролью ионизации [76].

С целью выяснения кинетических факторов, прежде всего, роли реакционных цепей и отдельно роли саморазогрева не только в концентрацион-

ных пределах распространении пламени, но также в кинетике развитии горения во времени реакции проводились в отсутствии и при наличии малых количеств ингибиторов, промоторов и инертных газов. Это позволяло при необходимости исключить цепную лавину или контролируемо варьировать ее интенсивность. Использовались современные методы изучения горения при высоких начальных температурах и давлениях, проводился хроматографический анализ. Исследовалось окисление водорода, метана, пропана, синтез газа, окисление и пиролиз гидразина, керосина.

### Методика эксперимента

Ввиду принципиального значения результатов установления определяющей роли цепного механизма в горении и взрыве в условиях, представляющих интерес для теории и практики, ниже методика экспериментов излагается с описанием также некоторых деталей процедуры измерений. На рис. 1.VIII представлена схема типового стенда, содержащего вакуумный пост и откачиваемый цилиндрический замкнутый реактор из нержавеющей стали объемом 3,2 л, снабженный пьезоэлектрическим датчиком давления и фотодиодом [77]. В разных сериях экспериментов диаметр реактора равнялся 8,5 и 12,6 см. Горючие смеси составлялись в реакторе по парциальным давлениям компонентов за 20 минут до зажигания, что обеспечивало полное перемешивание смеси. Горение инициировалось искрой (в разных экспериментах от 3,0 или 3,6 Дж) в нижней части реактора. С помощью пьезокварцевого датчика давления и фотодиода, соединенных через усилители с многоканальным осциллографом, с момента запуска искры прово-

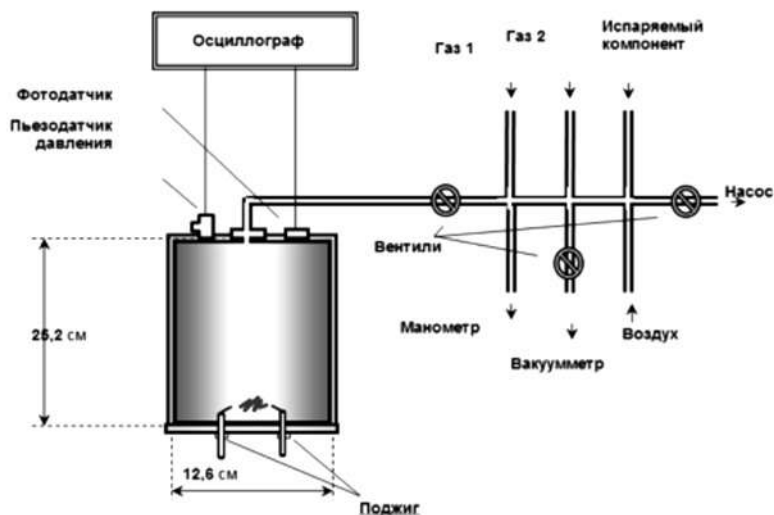


Рис.1.VIII. Экспериментальный стенд с реактором.

дилась одновременная скоростная регистрация давления смеси и хемилюминесценции. После каждого опыта до откачки реактора измерялось также остаточное давление смеси. Воспламенение регистрировалось по появлению пиков на осциллограммах давления и хемилюминесценции, а также по падению давления смеси после завершения горения. Отсутствие хемилюминесценции и изменения давления после инициирующей искры служили однозначным показателем отсутствия воспламенения.

Возникшее после запуска искры воспламенение сопровождается хемилюминесценцией – вспышкой – и кратковременным ростом давления. Пламя быстро поднимается по реактору. Поскольку реакция окисления водорода сопровождается монотонным уменьшением числа молей смеси, то кратковременный рост давления при воспламенении вызван только самоподогревом газа. В зоне продвигающегося пламени температура выше, чем в еще не сгоревшем газе. Однако в отсутствии взрыва давление по объему реактора устанавливается равномерно со скоростью звука, т.е. за доли миллисекунды. Если горение не переходит во взрыв, то рост давления ( $\Delta P$ ) в каждый данный момент времени характеризует среднее по объему реактора повышение температуры (и, значит, усредненную температуру). Рост температуры определяется соотношением скоростей тепловыделения, сопровождающего реакцию горения, и теплоотвода из реактора. Таким образом, в этом эксперименте кинетика роста давления является показателем интенсивности горения. Другим показателем кинетики процесса является изменение интенсивности хемилюминесценции. За исключением смесей, непосредственно близких к концентрационному пределу, после запуска инициирующей искры горение завершается практически полным выгоранием недостающего компонента смеси. Предельные концентрации воспламенения являются также концентрационными пределами распространения пламени (КПП), т.е. минимальным и максимальным содержанием горючего, между которыми возможно самоподдерживающееся распространение пламени.

Эксперименты проводились также со сферическим реактором несколько большего объема. Согласно общепринятой методике, верхний КПП определяется как среднее между соседними процентными содержаниями горючего, при меньшем из которых при инициировании смесь воспламеняется, а при большем воспламенение не происходит. Аналогично, нижний КПП определяется как среднее между процентными содержаниями горючего, при меньшем из которых воспламенение не наблюдается, а при большем оно регистрируется. В качестве ингибиторов горения водорода использовались низшие олефины, молекулы которых с большой скоростью присоединяют атомарный водород к  $\pi$  – связи с образованием алкильных радикалов. Эти радикалы и продукты их превращений не способны участвовать в развитии цепей горения водорода в силу малых величин констант скорости [78]. Высокая эффективность ингибиторов позволяет максимально уменьшить необходимое их количество и тем самым повысить однозначность интерпретации данных.

## §7. Цепная природа воспламенения смесей водорода с воздухом при атмосферном давлении

Из рис. 2.VIII видно, что 1,5% изобутена предотвращают воспламенение всех смесей, содержащих более 40% водорода при атмосферном давлении. Проявляется это в том, что после запуска искры хемилюминесценция и кратковременный рост давления, присущие саморазогреву, не регистрируются. Давление смеси остается неизменным. Хроматографический анализ продуктов показывает, что после опыта концентрация  $O_2$  оказывается уменьшенной менее, чем на 0,03%. Аналогичное влияние оказывают малые присадки других простейших олефинов – пропилена и гексена – 2. Из рисунка видно также, что в отличие от олефинов, при таких же по величине добавках  $N_2$  и  $CO_2$  смеси воспламеняются и горят так же, как и в их отсутствие, т.е. такие присадки инертных газов никакого влияния на воспламенение и горение не оказывают. Очевидно, что если бы реакция горения протекала непосредственно между молекулами  $H_2$  и  $O_2$ , как это принято считать в теории теплового горения, то малые примеси олефинов не влияли бы на воспламеняемость водорода так же, как не влияют инертные газы.

Поскольку в присутствии указанного количества ингибитора воспламенение не происходит, и концентрации всех исходных веществ, в том числе  $O_2$ , остаются неизменными, то объяснить предотвращение воспламенения расходом  $O_2$  непосредственно в реакции с ингибитором невозможно. Воспламенение смесей водорода с воздухом в отсутствие ингибитора и вместе с тем предотвращение воспламенения ингибитором означают, что горение происходит только при участии, активных промежуточных частиц: ато-

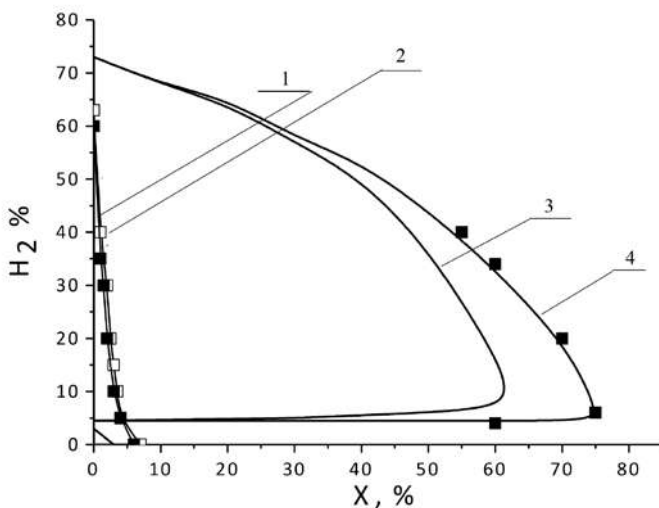
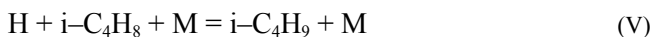


Рис.2.VIII. Влияние ингибиторов (1,2),  $CO_2$  (3) и азота (4) на концентрационные пределы водородо-воздушных смесей.

мов и радикалов, которые возникают в разряде и размножаются в реакциях с исходными реагентами и частично между собой. Прогрессирующее размножение активных частиц сопровождается таким же самоускорением расхода исходных реагентов, т.е. происходит самовоспламенение. Влияние ингибитора вызвано его быстрыми реакциями с активными промежуточными частицами с образованием продуктов, не способных участвовать в развитии цепей окисления водорода. Такие реакции приводят к обрыву реакционных цепей. В результате того, что скорость обрыва цепей оказывается больше скорости разветвления, лавинное размножение активных частиц и прогрессирующее самоускорение процесса становятся невозможными. Воспламенение и горение предотвращаются.

Из *рис. 2.VIII* видно также, что для такого же снижения верхнего концентрационного предела, которое наблюдается при добавке, например, 1,5% изобутена, требуется 55% N<sub>2</sub> или 50% CO<sub>2</sub>. Необходимость таких больших концентраций инертных газов для предотвращения воспламенения означает, что их влияние вызвано только сильным разбавлением горючей смеси.

Механизм предотвращения воспламенения водородо-воздушных смесей присадками олефинов заключается в следующем. Например, *i* – бутен вступает в реакцию:



Образующийся радикал *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> не может участвовать в цепном процессе горения водорода, поскольку энергия активации реакций алкильных радикалов с размножением свободных валентностей типа:



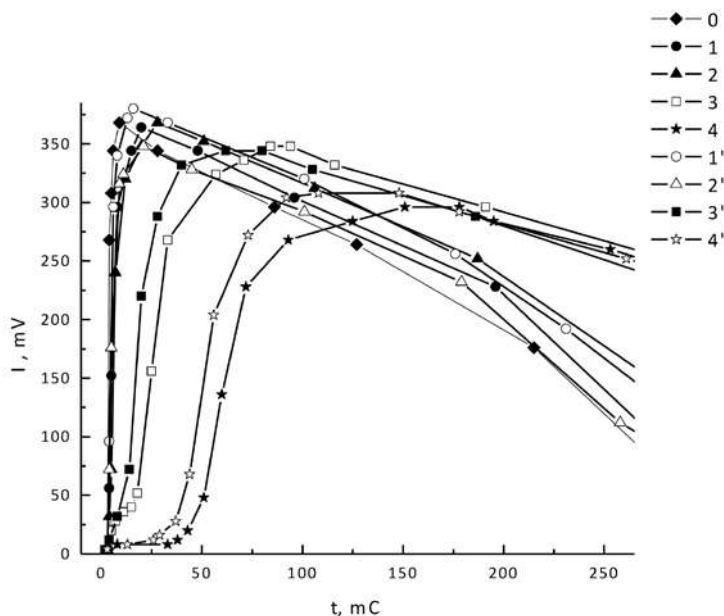
больше 120 кДж/моль [78], т.е. более, чем на 50кДж/моль превышает энергию активации даже самой медленной стадии развития цепей горения водорода – реакции (I). Таким образом, протекание реакции (V) равносильно обрыву цепей.

Константы скорости реакций типа (V) атомарного водорода с простыми олефинами очень велики, поскольку энергии активации не превышают 8,5 кДж/моль, и предэкспоненциальные множители близки к числу двойных столкновений [57,59,79,80]. Константы скорости реакций атомов O и радикалов OH с изобутином еще больше. Поскольку энергия активации реакции разветвления (I) равна 70кДж/моль, то при всех температурах, реальных для процессов горения, даже при учете различия предэкспоненциальных множителей константа скорости реакции (X) больше константы скорости реакции (I). Поэтому изобутен является эффективным ингибитором горения водородо-воздушных смесей, не бедных водородом. Аналогично влияют на воспламенение присадки, например, пропена и гексена [81]. Описанные выше данные находятся в согласии с результатами численного

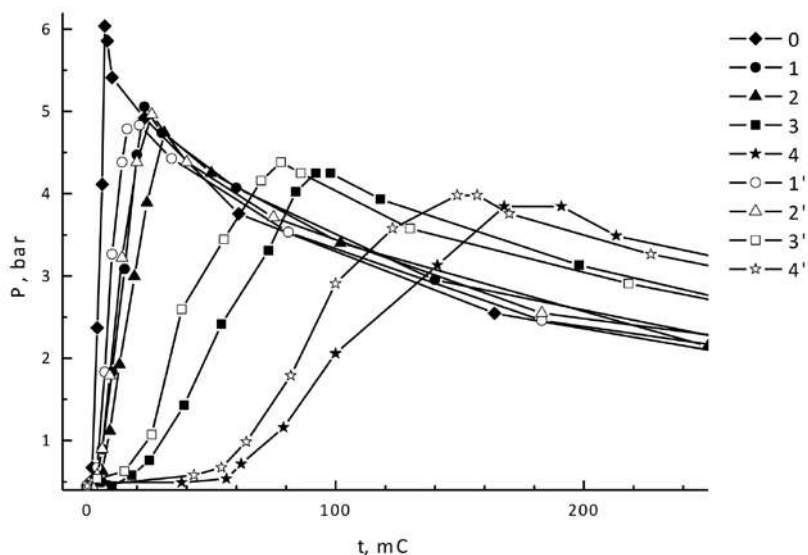
моделирования [82]. Роль изменения теплоемкости в воздействии примесей олефинов на воспламенение и горение водорода незначительна: при добавках 1,5–3% теплоемкость смеси фактически не изменяется.

Воздействие ингибиторов на воспламенение проявляется также в сильном увеличении минимальной энергии искры, необходимой для инициирования. Это показывает, что ингибитор оказывает тормозящее действие на процесс с самого начала инициирования. Специально подобранные присадки предотвращают воспламенение также смесей пропана (см. §5) и ацетилена с воздухом, свидетельствуя о цепной природе возгорания также этих газов.

Показателем цепного, нетеплового характера воспламенения и начальных стадий развития горения при атмосферном давлении являются данные, представленные на *рисунках 3а.VIII и 3б.VIII*, из которых видно, что после инициирования прогрессирующий рост хемилюминесценции, связанный с образованием и размножением активных промежуточных частиц, явно опережает рост давления, т.е. саморазогрев. Как это видно из времен минимального радиуса кривизны, после периода индукции свечение начинается и развивается раньше. Максимальная скорость роста интенсивности хемилюминесценции также наступает раньше максимального роста давления. Таким образом, горение начинается цепной лавиной, а саморазогрев следует за уже развившимся цепным горением. Это значит, что все характеристики начинающегося воспламенения определяются именно цепной лавиной, а не тепловой.



**Рис. 3а.VIII.** Кинетические кривые хемилюминесценции в ходе горения смеси 40%  $H_2$  в воздухе с присадками пропилена (2–5) и изопропилового спирта (2'–5'). Содержание присадок (%): 1–0; 1,2'–0.75; 3,3'–1.0; 4,4'–1.5; 5,4'–2.0.



**Рис. 36. VIII.** Кинетические кривые давления в ходе горения смеси 40%  $H_2$  в воздухе с присадками пропилена (2–5) и изопропилового спирта (2'–5').  
Содержание присадок (%%): 1 – 0; 1,2' – 0.75; 3,3' – 1.0; 4,4' – 1.5; 5,4' – 2.0

Различие концентраций  $N_2$  и  $CO_2$ , необходимых для предотвращения воспламенения, обусловлено, прежде всего, большей теплоемкостью углекислого газа по сравнению с азотом. Кроме того,  $CO_2$  лучше дезактивирует возбужденные радикалы  $HO_2^*$ , образованные в тримолекулярной реакции (VI), чем  $N_2$ , благодаря резонансу частот колебаний в молекуле  $CO_2$  и в радикале  $HO_2$  [83], т.е. более эффективно предотвращает распад этих частиц и, соответственно, сильнее блокирует регенерацию носителей цепей.

С целью выяснения зависимости эффективности ингибирования от способности присадок обрывать реакционные цепи наряду с олефинами в качестве ингибитора использовались пары изопропанола  $C_3H_8$  и пары  $i-C_3H_7OH$ . Эти соединения, обладая практически одинаковыми характеристиками горючести, близкими термическими параметрами, вместе с тем, реагируют с атомарным водородом по разным элементарным реакциям и с разной скоростью. Из величин констант скорости реакций (I) и (V) следует, что при наличии уже десятых долей процента пропилена реакция обрыва цепей (V) эффективно конкурирует с реакцией разветвления (I).

Замена атомарного водорода на радикал  $C_3H_7O$  в результате реакции:



также означает обрыв цепей. Однако поскольку в этой реакции происходит отрыв атома H с разрывом  $\sigma$ -связи, то для ее протекания требуется пре-

одоление значительно большего энергетического барьера ( $\approx 33 \text{ кДж/моль}$ ) [84,85], чем для протекания реакции (V), протекающей с раскрытием  $\pi$ -связи. При одинаковых величинах добавок пропилена и паров изопропанола реакция (Vб) значительно медленнее реакции (V), что и проявляется в наблюдаемой эффективности ингибирования. Из рис. 4.VIII видно, что зависимость критических условий воспламенения от молекулярных характеристик ингибиторов проявляется даже у соединений одного и того же гомологического ряда [81].

Предотвращение воспламенения водорода с воздухом при атмосферном давлении ингибиторами является дополнительной демонстрацией того, что скорости реакций исходных молекул между собой несравненно меньше, чем скорость реакций горения и, значит, горение протекает практически только по цепному пути. В этих условиях по ходу развивающегося горения возникают значительные градиенты температуры и концентраций. Однако градиенты не могут существенно влиять на относительные роли цепной лавины и саморазогрева. Входящие в уравнение (5) величины  $f$  и  $g$  соответствуют механизму реакции в условиях этих высоких концентраций. В полностью перемешанной газовой смеси, состоящей из реагентов  $a_i$ , химические взаимодействия задаются совокупностью реакций:

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} a_i \rightarrow \sum_{i=1}^N \beta_{ij} a_{ij} \quad j = 1, \dots, M \quad (1)$$

Изменение температуры и концентраций  $u_i$  веществ  $a_i$  во времени описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\sum_1^N c_i \rho_i \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M Q_i (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j - \alpha_T (T - T_0)$$

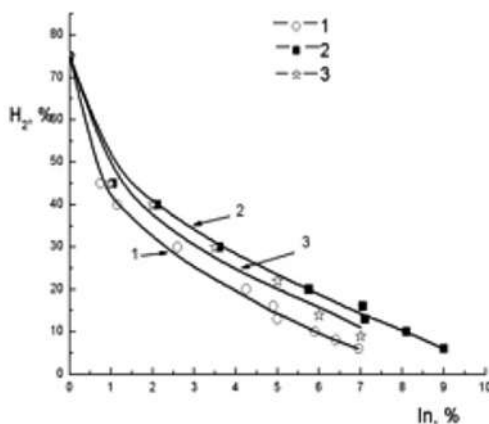


Рис. 4.VIII. Влияние изобутена (1), пропена (2) и гексена (3) на верхний концентрационный предел распространения пламени смесей водорода с воздухом.

$$\frac{du_i}{dt} = \sum_{j=1}^M (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j \quad (1.VIII)$$

с начальными условиями:  $t = 0$ ,  $T = T_0$ ,  $u_i = u_{i0}$ , где  $c_i$ ,  $\rho_i$  – удельные теплоемкости и плотности реагента с номером  $i$ ,  $Q_i$  – теплосодержание  $i$ -го вещества.

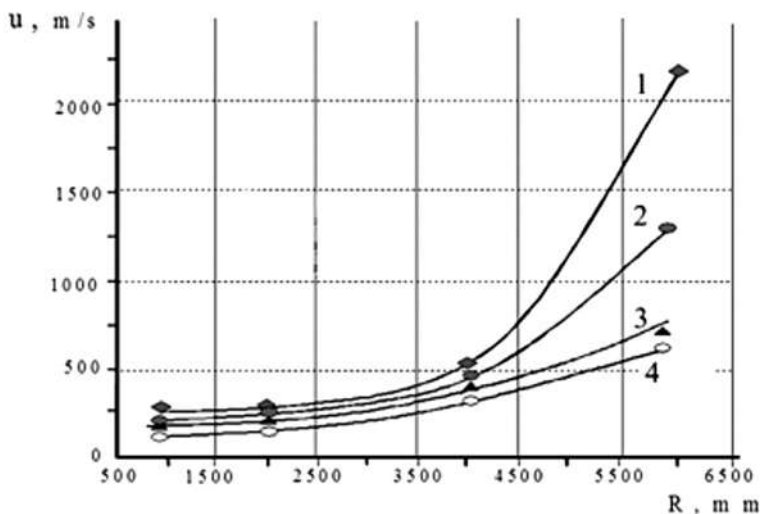
Поведение решения этой системы уравнений для начальных времен реакции определяется решением линеаризованной системы в предположении, что концентрации исходных реагентов и температура не изменяются [82]. В эти уравнения входят скорости образования и расходования активных частиц, пропорциональные их концентрациям, аналогично рассмотренному выше случаю одной активной частицы. Поэтому уравнения (1.VIII) также отражают экспоненциальную зависимость концентраций активных частиц от разности скоростей их образования и расходования при единичных их концентрациях. Соответственно, в показатели степени входят произведения констант скорости, в свою очередь зависящих от температуры экспоненциально, и концентраций исходных молекулярных компонентов. Математическая программа позволяет в нужный момент по ходу реакции варьировать величину константы скорости любой из стадий и тем самым выяснить ее роль в горении. Такой численный эксперимент показывает, что при уменьшении константы скорости разветвления, например, в двадцать раз развивающееся до высоких температур горение немедленно прекращается, т.е. высокие температуры без цепной лавины не способны поддерживать развившееся горение.

Поскольку олефины являются горючими веществами, то в смесях, очень богатых кислородом и при больших энергиях инициирования происходит также их возгорание. На *рис. 2.VIII* этому соответствует нижняя часть кривых 1 и 2 вблизи оси абсцисс [86]. Поэтому ингибирующее влияние олефинов ограничено смесями, не сильно обогащенными кислородом.

Доказательство цепной природы горения углеводородов приведено в главе X.

## §8. Невозможность распространения пламени без цепной лавины

Приведенные на *рис. 2.VIII* результаты относятся только к предотвращению воспламенения и показывают цепной характер процесса на стадии возгорания. В отличие от этих данных, результаты, приведенные на *рис. 3a.VIII* и *3б.VIII* демонстрируют также торможение распространения пламени с помощью ингибиторов. Из этих рисунков видно, что при добавках пропилена и паров пропанола, не превышающих 2%, горение подавляется лишь частично: оно протекает медленнее с самого начала и до своего завершения. Чем больше содержание присадки, тем медленнее протекает горение, несмотря на то, что ингибиторы являются горючими веществами. Произведение концентрации ингибитора и константы скорости реакции ингибирования



**Рис.5.** Изменение скорости пламени стехиометрической водородо-воздушной смеси вдоль трубы при содержаниях пропилен в %: 1–0; 2– 0,382; 3–0,764; 4–1,15.

ния входит в величину  $g$  выражения (5) как слагаемая в суммарной скорости обрыва цепей. Если это произведение настолько велико, что  $f - g < 0$ , то за исключением ближайшей окрестности инициатора (например, искры) горение не произойдет, т.е. ингибирование предотвратит воспламенение и распространение пламени. Если же скорость ингибирования не очень велика и величина  $f - g$  уменьшена, но положительна, то, как это видно из уравнений (20) и (5), обратная связь между  $n$  и  $\frac{dn}{dt}$  (гл. IV) ослаблена. В результате этого рост величины  $n$  во времени замедлится, что обусловит замедление роста скорости реакции и саморазогрева. Увеличится период индукции воспламенения в соответствии с выражением (7.VI). Увеличится также время, необходимое для повышения температуры и концентрации носителей цепей в прилегающем слое свежей смеси, до значений, необходимых для цепного воспламенения. Соответственно, уменьшится скорость распространения пламени. Приведенные на рисунках 3а.VIII и 3б.VIII данные подтверждают эти выводы теории: с увеличением содержания ингибиторов кинетические кривые становятся более пологими, период индукции возрастает. Из этих результатов очевидно, что реакция горения протекает по разветвленно-цепному механизму также в режиме распространения пламени. Результаты рис. 5.VIII из работы [39] показывают, что ингибитор уменьшает скорость распространения пламени также при сверхзвуковых скоростях, в преддетонационном режиме. Сильное влияние ингибиторов определяется тем, что скорость реакции зависит от скорости ингибирования экспоненциально, как это видно из формулы (10.IV). В этом выражении скорость ингибирования входит в величину  $\varphi$ , находящуюся в показателе степени. Это один из решающих

факторов, определяющих сильное влияние малых присадок на горение. Другой такой же важный фактор – чрезвычайно сильная температурная зависимость скорости, рассматривается в главах IX, X.

Предотвращение возгорания и распространения пламени, а также уменьшение скорости распространения пламени ингибиторами являются примерами принципиального отличия реальных закономерностей горения газов от тех, которые соответствуют общепринятым до последнего времени представлениям, игнорировавшим цепную природу этих процессов.

### **§9. Определяющая роль цепной лавины в условиях развившегося горения и взрыва**

Подавление воспламенения и торможение распространения пламени ингибиторами при использовании обычных методов изучения концентрационных пределов, однако, является показателем цепной природы горения только в смесях, находящихся первоначально при комнатной температуре. Такие данные не являются доказательством определяющей роли цепной лавины при высоких температурах и в уже развившихся процессах горения, взрыва и детонации. Между тем, количественное определение роли цепной лавины в указанных режимах горения представляет принципиальный интерес как для теории, так и в связи с задачами управления этими процессами путем варьирования скоростей размножения и гибели активных промежуточных частиц химическими методами.

Известно, что ламинарное распространение пламени представляет собой послойное самовоспламенение, вызванное поступлением из зоны инициирования или горения тепла и активных промежуточных части [1–6]. При ингибировании воспламенения и распространения пламени обычными методами горючая смесь вместе с ингибитором изначально находится при комнатной температуре. Воспламенение инициируется искрой или горячей проволокой. Реакции ингибитора с активными промежуточными частицами, благодаря малым энергиям активации, начинаются уже при температурах ненамного выше комнатной температуры, еще до наступления воспламенения. Для реализации распространения пламени необходимо, чтобы горючая смесь, находящаяся в слое газа, прилегающего к зоне горения, разогревалась не только теплопередачей из зоны горения, но также за счет тепловыделения начавшейся реакции. На месте инициирования, а затем в каждом сечении распространяющегося пламени, гибель носителей цепей в их реакциях с ингибитором замедляет развитие реакционных цепей и, соответственно, замедляет саморазогрев. Тем самым задерживается повышение температуры до того значения, которое необходимо для воспламенения. Таким образом, в каждом последующем слое ингибитор замедляет развитие процесса с самого его начала, препятствуя развитию процесса, повышению температуры и концентраций активных частиц. Поэтому предотвращение воспламенения

и последующего распространения пламени с помощью ингибитора может быть также результатом только подавления начинающегося горения в области инициирования. По той же причине уменьшение скорости распространения пламени может быть результатом частичного подавления реакции в каждом еще не совсем нагретом слое смеси, в котором начинается ослабленное под воздействием ингибитора воспламенение. Обратим внимание и на то, что благодаря малой энергии активации реакций ингибитора его влияние сильно также при невысоких температурах, когда горение еще не развилось.

Из сказанного следует, что данные по предотвращению воспламенения и распространения пламени, полученные традиционно путем инициирования воспламенения в смесях, находящихся при комнатной температуре, не являются убедительным опровержением традиционных представлений о незначительности роли цепей при высоких температурах развившегося горения и взрыва. Между тем, роль цепной лавины в указанных процессах именно в этих экстремальных условиях представляет принципиальный интерес для теории горения, поскольку относится к механизму самоускорения, принципиально отличному от тепловыделения и, значит, определяющему закономерности, отличные от закономерностей теплового самоускорения. Выяснение роли цепей в уже развившихся процессах горения и взрыва представляет также большой интерес для практики, поскольку цепной механизм создает возможность использовать химические методы управления этими процессами также в условиях наиболее интенсивного их протекания.

Для доказательства цепной природы возгорания при высоких температурах, характерных для развившихся процессов горения при атмосферном давлении, необходимо демонстрировать невозможность воспламенения и горения смеси, находящейся изначально при заданной высокой температуре. Предотвращение воспламенения в этих условиях должно означать также отсутствие реакции между исходными реагентами при повышенных температурах. Строгим доказательством определяющей роли цепного механизма при высоких температурах в развившихся процессах горения, взрыва и детонации может являться только быстрое прекращение этих реакций при прерывании цепной лавины с помощью ингибиторов, эффективно обрывающих реакционные цепи.

Для выяснения роли цепной лавины в горении и взрыве в указанных условиях были разработаны методы, позволяющие скачкообразно повышать температуру, этим инициировать горение и следить за развитием процесса при наличии и в отсутствие ингибитора [67]. Для проверки согласия эксперимента с расчетами работ [38,87], показывающими цепную природу реакций в детонационной волне был разработан также метод разрушения стационарной детонационной волны с помощью ингибиторов [88].

С использованием этих методов выяснялись следующие вопросы:

1. Могут ли реализоваться воспламенение, горение и взрыв в отсутствие реакционных цепей при высоких давлениях и температурах, присущих развившемуся горению и взрыву?

2. Какова роль цепной лавины в распространении пламени при уже достигнутом сильном саморазогреве и в переходе горения во взрыв?

3. Каковы роли тепловыделения и теплоотвода, а также цепной лавины в формировании критических условиях распространения пламени при высоких начальных температурах?

Под высокими температурами подразумевалась температура пламени развившегося горения и взрыва водорода и углеводородов при атмосферном давлении. Ответам на эти вопросы посвящены следующие разделы.

### §10. Метод изучения роли реакционных цепей в горении при высоких начальных температурах

Указанным выше условиям реакций горения и взрыва соответствует разработанный в работе [67] и использованный также в [67,89] метод, позволяющий осуществить самовоспламенение и горение при заданных высоких начальных температурах, однородных по объему реактора. Эксперименты проводились на стенде с ударной трубой (рис. 6.VIII). Установка снабжена аппаратурой для измерения скорости ударной волны, регистрации профиля давления, а также методиками эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. Ударная труба состоит из камеры высокого давления (КВД) длиной 1 м и камеры низкого давления (КНД) длиной 3,9 м, разделенных диафрагмой. КНД служил реактором. КВД – заполнялся толкающим газом – водородом

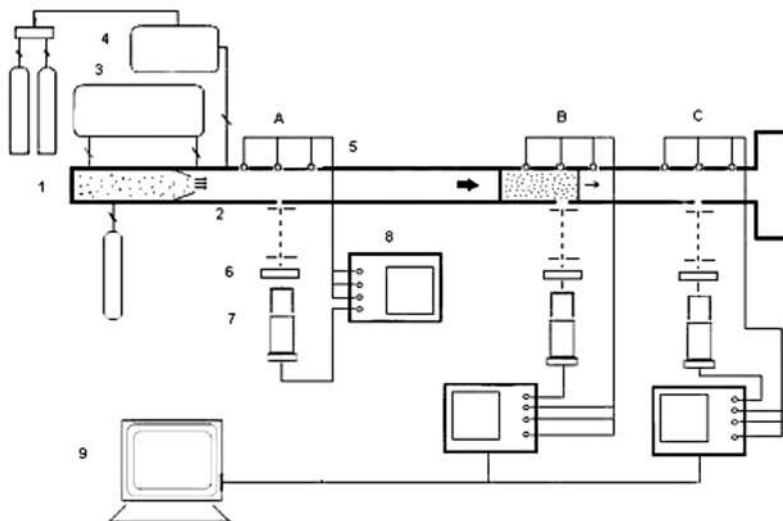


Рис. 6.VIII. Стенд изучения горения при высоких начальных температурах. КВД, 2-КНД,

1, 2 – секции высокого и низкого давления, 3 – система отсечки, 4 – смеситель, 5 – пьезодатчики, 6 – интерференционный фильтр, 7 – фотоумножитель, 8 – осциллограф, 9 – компьютер. А, В, С – сечения наблюдения 2,4, 4,2м. от диафрагмы, соответственно.

(30–55 атм.). Разогрев смеси до заданной температуры осуществляется за малые доли микросекунды с помощью падающей ударной волны (УВ), возникающей при разрыве диафрагмы. Методика позволяет следить за возникновением горения в нагретый таким образом смеси, регистрировать переход распространения пламени в детонацию, а также изучить влияние примесей. Заданные высокие начальные температуры и давления исследуемого газа устанавливались путем контролируемого варьирования скорости, инициирующей УВ. На 6.VIII приведена схема стенда с ударной трубой. Заданные высокие начальные температуры и давления исследуемого газа устанавливались путем контролируемого варьирования скорости, инициирующей УВ.

Смеси приготавливались заранее по парциальным давлениям компонентов в смесителе. Скорость инициирующей УВ варьировалась в диапазоне 2,3–3,5 км/с. При этом заданные значения начальных температур и давлений во фронте УВ находились в пределах 900–1750°K и 0,6–1,2 атм., соответственно. Падающей ударной волной реакционная смесь разогревается однородно во всем реакционном объеме. Поэтому, воспламенение вызвано не точечным источником и является самовоспламенением, следующим за падающей ударной волной. Параметры газа во фронте инициирующей УВ рассчитывались для каждого конкретного эксперимента с использованием программы «Gaseg» по измеренной скорости ударной волны и начальным параметрам исследуемой смеси. Программа позволяет рассчитывать также детонацию по модели Чепмена-Жуге.

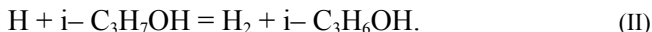
Измерения скорости УВ и давления в ней проводятся с помощью пьезо-керамических датчиков. В сечениях наблюдения расположены кварцевые окна для ввода и вывода оптического излучения, и пьезодатчик, регистрирующий изменение давления в этом сечении. Сигналы с пьезодатчиков регистрируются четырехлучевым цифровым осциллографом с полосой пропускания 100 МГц, имеющим связь с персональным компьютером. Реакция развивалась внутри «пробки», ударно сжатой и нагретой реакционной смеси, ограниченной толкающим газом и фронтом инициирующей ударной волны. Погрешность измерения скорости УВ составляла менее 1%. Излучение газа за фронтом УВ в сечении наблюдения фокусируется на входную щель дифракционного спектрографа и регистрируется с помощью фотоумножителя, установленного в выходной фокальной плоскости спектрографа. Хемиллюминесценция воспламенения регистрируется на длине волны 306,4 нм соответствующей головной части полосы излучения электронно-возбужденных радикалов ОН ( $A^2S^+$ ). Более подробно методика описана в работе [67].

С целью получения возможно полной информации о роли реакционных цепей в горении и о зависимости эффективности ингибирования от способности присадки обрывать реакционные цепи в работах [67,77,81], были подобраны очень эффективные ингибиторы с близкими характеристиками горючести, но различной способности обрывать реакционные цепи. В качестве таких ингибиторов были использованы пропилен и изопропанол. Мо-

лекула пропилена, благодаря наличию  $\pi$  – связи, может почти без энергии активации присоединить к себе атомарный водород:

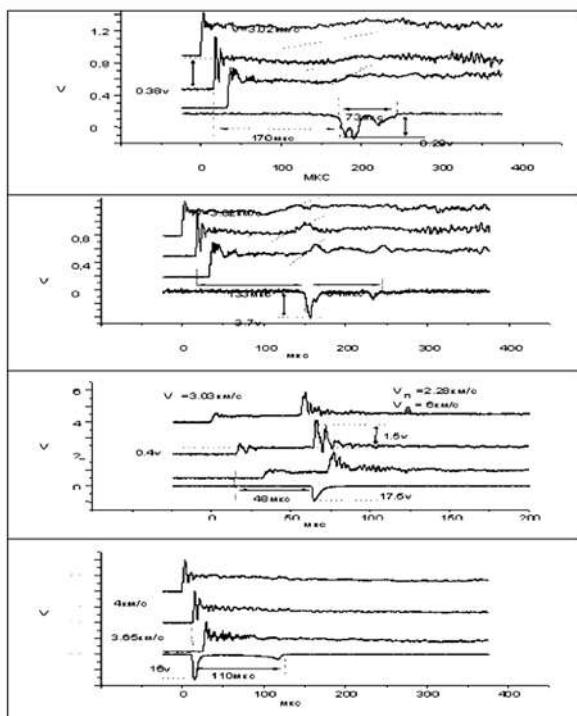


и тем самым обрывать реакцию цепь. В отличие от пропилена изопропанол может реагировать с атомарным водородом только по пути отрыва атома H:



Энергия активации этой реакции значительно больше энергии активации реакции (I). Поэтому цепей эффективность влияния пропилена на развитие должна быть больше. Изучалось горение стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$ , разбавленной гелием в отсутствие и при наличии 0,7 – 2,5% указанных ингибиторов в разных опытах.

На *рис. 7.VIII* для примера приведены осциллограммы давления и в том же сечении излучения радикалов OH при инициировании воспламенения ударной волной скоростью 2,4 км/с. Каждый кадр соответствует одному



**Рис. 7.VIII.** 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.

опыту– «выстрелу» в ударной трубе. Различные режимы горения (в том числе переход горения в детонацию), регистрируемые в сечении наблюдения, осуществлялись с небольшим варьированием скорости инициирующей УВ. На осциллограммах пьезодатчика 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. Видно также, что по мере приближения к фронту УВ профиль давления в зоне реакции становится более резким, показывая повышение интенсивности горения. При сильном инициировании сверхзвуковое горение переходит в детонацию (рис. 7.VIII).

### §11. Цепной характер самовоспламенения водорода с кислородом в области повышенных температур и атмосферного давления

Исследования, проведенные по описанному в предыдущем параграфе методу, показывают, что даже при начальных температурах, значительно превышающих 1000К, самовоспламенение водорода с воздухом в области атмосферного давления происходит только при реализации цепной лавины. Например, из рис. 8.VIII видно, что, смесь, самовоспламеняющаяся в отсутствии ингибиторов при 930К и 60 кПа, не самовоспламеняется даже при 1130К и давлении 84 кПа в отсутствии цепной лавины, исключенной присутствием 0,7% пропилена. Не регистрируются ни свечение гидроксильно-

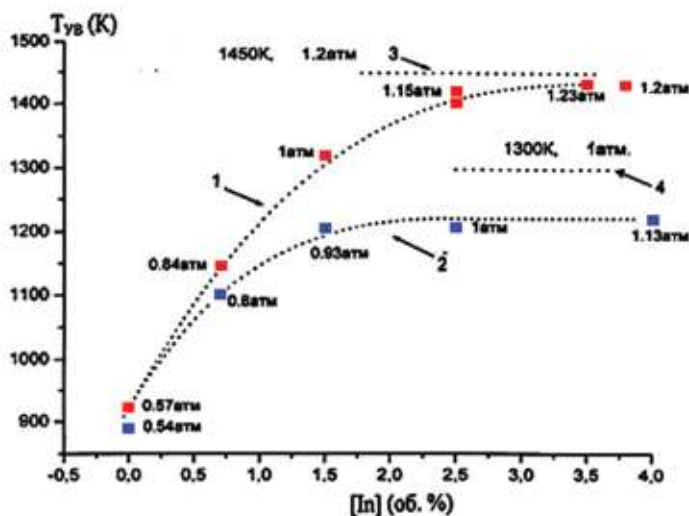


Рис. 8.VIII. Влияние пропилена (1) и паров изопропанола (2) на минимальную температуру воспламенения смесей водорода с воздухом. 3,4 – температуры воспламенения пропана и изопропанола в воздухе.

го радикала, 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 во фронте волны в реакционной соответственно 1140 К и 0,85 атм соответственно. При увеличении содержания ингибитора минимальная температура самовоспламенения становится еще выше. Например, при концентрациях  $C_3H_6$  1,5% и 2,5% воспламенение наступает лишь выше температур, соответственно, 1320 К и 1415 К, как это видно из рис. 8.VIII. Критическое же давление смеси при этих концентрациях ингибитора повышается до 1,00 атм. и 1,15 атм. Таким образом, даже при указанных высоких температурах молекулярные реагенты непосредственно между собой практически не реагируют и, значит, в хорошем согласии с выводом работ [38, 55], высокие температуры в отсутствие цепной лавины не обеспечивают условия самовоспламенения.

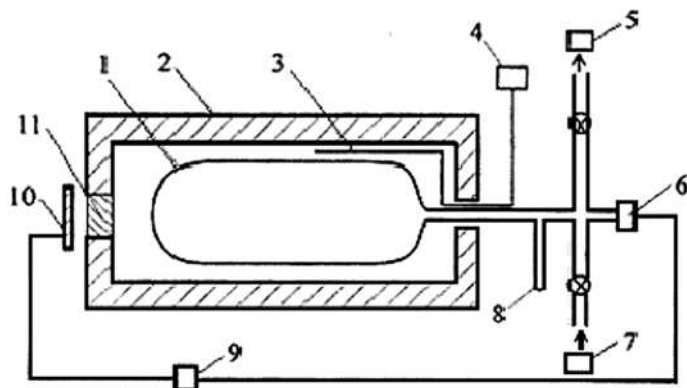
Использованные малые примеси не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на термические и газокинетические характеристики смеси. Это подтверждают эксперименты показывающие, что при добавках аргона, введенных в смесь вместо ингибиторов в тех же количествах, воспламенение и горение протекают с той же интенсивностью, что и без аргона.

Из рис. 8.VIII видно, что горение эффективно ингибируется также парами изопропанола. Различная эффективность влияния взятых двух ингибиторов, вызванная указанным выше различием констант скорости реакций (I) и (II), показывает, что даже при высоких начальных температурах определяющая роль конкуренции разветвления и обрыва цепей определяет такие специфические эффекты, как зависимость условий воспламенения от химической природы функциональных групп в молекуле ингибитора. При очень малых концентрациях ингибитора, при которых воспламенение не предотвращается, происходит увеличение периода индукции самовоспламенения в согласии с уравнением (5) главы VI.

Поскольку самовоспламенение ингибируется при давлениях в области атмосферного давления и при высоких начальных температурах, то цепной характер возникающего горения является экспериментальным доказательством цепной природы третьего предела.

## §12. Самоторможение развившегося горения как показатель определяющей роли цепной лавины в пламени

Одним из непосредственных показателей определяющей роли цепной лавины в развившемся горении являются результаты по обнаружению и изучению прекращения горения в нагретом реакторе в результате образования ингибитора в пламени [90]. Откачанный кварцевый реактор диаметром 4,6 см и длиной 12 см находился в термостате – в печи (рис. 9.VIII). Необходимая температура поддерживалась терморегулятором. Длина зоны равно-



**Рис. 9.VIII.** Схема экспериментальной установки для изучения самоторможения.

- 1 – кварцевый реактор, 2 – электрическая печь-термостат, 3 – термопара,  
4 – цифровой милливольтметр, 5 – вакуумный насос, 6 – датчик давления,  
7 – перепускной объем, 8 – отросток для вымораживания воды,  
9 – осциллограф, 10 – фотоэлектронный умножитель, 11 – кварцевое окно

мерной температуры в печи составляла 15 см, что больше длины реактора. Стенки реактора предварительно обрабатывались плавиковой кислотой для уменьшения эффективности гетерогенного обрыва цепей. Это обеспечивало очень низкую величину первого предела самовоспламенения ( $\approx 13$  Па) и однородное распределение концентраций активных частиц по объему реактора до момента перехода горения во взрыв. Начальная температура варьировалась в интервале 700 – 740 К.

Отмеренная порция предварительно составленной смеси из перепускного объема быстро напускалась в откачанный, нагретый до заданной температуры реактор. С момента напуска проводилась скоростная синхронная регистрация хемилюминесценции с помощью фотоумножителя ФЭУ 39 и давления с помощью чувствительного мембранного манометра, а при относительно высоких начальных давлениях – с помощью пьезокварцевого датчика. Показания ФЭУ и датчиков давления записывались на осциллографе. После каждого опыта реактор откачивался до давления  $1,5 \cdot 10^{-2}$  Па.

Изучались конечная степень превращения исходных реагентов и кинетика горения. Проверялось соответствие эксперимента традиционным представлениям, по которым в горячем термостате стехиометрическая смесь при начальных давлениях, значительно превышающих первый предел самовоспламенения, должна выгореть полностью. Расходование  $O_2$  к концу реакции определялось по конечному падению давления смеси, как и в главе V:

$$\eta_{\infty} = \frac{[O_2]_o - [O_2]_{\infty}}{[O_2]_o} = 3 \frac{P_o - P_{\infty}}{P_o} \quad (15.V)$$

В ряде опытов пары образовавшейся воды после завершения реакции вымораживались в пальцевидном отростке (рис. 9.VIII).

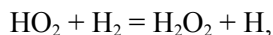
$$\eta_{\infty}^B = \frac{P_0 - P_{\infty}^B}{P_0} \quad (15a.V)$$

Измерения показывают, что в результате гетерогенного развития цепей, рассмотренного в главе V, при начальных давлениях, превышающих первый предел на 5–10%, стехиометрическая смесь практически полностью выгорает. Однако при дальнейшем повышении начального давления величина  $\eta_{\infty}$  плавно уменьшается, как это видно из рис. 10.VIII. В области давлений 8–30 Тор (1 – 4 кПа), намного превышающих первый предел самовоспламенения, после завершения горения десятки процентов исходных реагентов остаются непрореагировавшими.

Самоторможение горения в нагретом термостате может быть результатом только самоингибирования, происходящего в силу цепного механизма горения. Благодаря очень низкой эффективности гетерогенной гибели атомов и радикалов и относительно высоким давлениям, превышающим 1.3 кПа, обрыв реакционных цепей протекает не путем гетерогенной рекомбинации атомов H, а в основном по тримолекулярной реакции



В силу большой энергии активации (около 110 кДж/моль) реакции



радикалы  $HO_2$  по этому пути не реагируют и в основном погибают на поверхности.

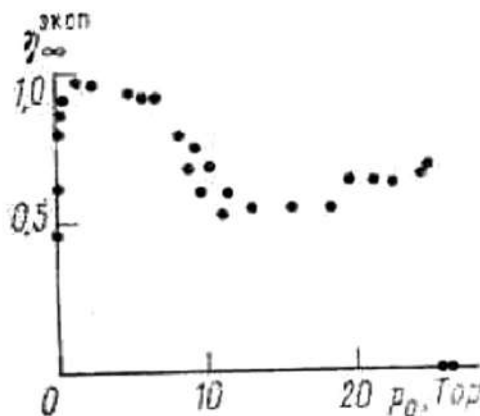
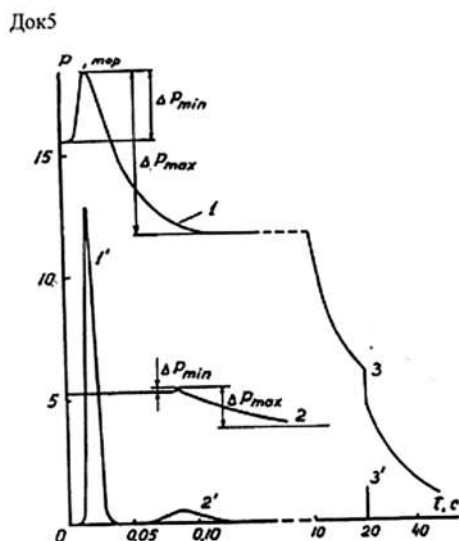


Рис. 10. Недогорание гремучей смеси в нагретом реакторе.

Как было сказано ранее, молекула воды в качестве третьего тела в реакции (VI) намного эффективнее молекул  $O_2$  и  $H_2$ . Следовало ожидать, что по мере накопления образующихся паров воды эффективная величина константы скорости реакции (VI) возрастает и увеличивается скорость обрыва цепей. Это должно приводить к прекращению горения. Действительно, в опытах, в которых после прекращения горения пальцевидный отросток охлаждали жидким азотом, после удаления паров воды оставшаяся смесь самовоспламенялась и догорала. Например, из *рис. 11.VIII* видно, что при вымораживании паров воды, проведенном после прекращения горения, происходит самовоспламенение, регистрируемое по скачкообразному падению давления (осциллограмма 3) и по возникающей хемилюминесценции (осциллограмма 3'). Таким образом, образующиеся пары воды, обуславливают самопогашение развившегося горения. Температура паров воды не отличается от температуры горящего газа. Его тушащее действие обусловлено только увеличением скорости реакции (VI) тримолекулярного обрыва цепей.

Поскольку горение протекает с монотонным уменьшением числа молей смеси, то временный рост давления вызван повышением температуры. Например, в опыте с  $P_0$ , равном 2030 Па, саморазогрев, рассчитанный с использованием уравнения состояния идеальных газов и балансовых соотношений, составляет  $\approx 300K$ , и температура повышается до 1000K. Осциллограммы же давления на *рис. 11.VIII* показывают, что, несмотря на такое повышение температуры, самоторможение гасит пламя и 15–20% смеси остаются не реагировавшими.



**Рис.11.VIII.** Осциллограммы давления (1-3) и хемилюминесценции (1'-3') при воспламенении стехиометрической смеси в замкнутом реакторе. 3,3' – регистрация самовоспламенения оставшихся реагентов после вымораживания паров воды после первичного воспламенения.

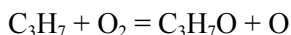
Прекращение развившегося горения, вызванное прерыванием цепной лавины путем ингибирования, показано также в работе [91] на примере гашения пламени керосина при атмосферном давлении очень малой присадкой ингибитора АОС. Присадки тех же количеств АОС не влияют на горение паров натрия, поскольку эта реакция окисления не является цепной. Ингибирование развившегося горения доказывает не только определяющую роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в горении, но также неспособность высоких температур поддержать горение в отсутствии цепной лавины.

Экспериментальные данные, показывающие цепной характер воспламенения при атмосферном давлении, находятся в хорошем согласии с результатами математического моделирования воспламенения, показывающими, что выше 900К самовоспламенение смеси 29,9%Н<sub>2</sub> в воздухе происходит даже без учета тепловыделения в ходе реакции [53,92]. Само-разогрев и его влияние становятся заметными лишь в развивающемся цепном горении.

В работе [67] показано также, что при малых концентрациях ингибиторов, при которых воспламенение не предотвращается, тем не менее, цепная лавина подавляется настолько, что становится невозможным переход горения во взрыв даже при начальных температурах 900 – 1450К. Как известно, (например, [94,95]), детонация представляет собой совместное продвижение волны взрывного горения и созданной ею ударной волны, которая адиабатическим сжатием прилегающего слоя свежей смеси инициирует в ней такую же взрывную реакцию. Определяющая роль цепной лавины в закономерностях детонации рассматривается в главе XII.

Тормозящее действие ингибиторов на горение Н<sub>2</sub> невозможно объяснить гипотезой о расходовании О<sub>2</sub> в его реакции с ингибитором без участия носителей цепей горения водорода. Действительно, результаты данного эксперимента, а также данные главы XIV, показывают, что при предотвращении воспламенения исходные компоненты вовсе не расходуются и дефицита окислителя не возникает с точностью сотых долей процента. Это демонстрируют также результаты серии опытов, в которых при замене водорода на гелий, т.е. в смеси 6%О<sub>2</sub> + 3,5% С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> + 90,5% Не, воспламенение не происходит, по крайней мере, до 1750°К. Кроме того, если бы О<sub>2</sub> наряду с реакцией с атомами Н с заметной скоростью расходовался бы также в реакции с ингибитором, то ингибитор тем самым интенсифицировал бы горение. Между тем, ингибитор, наоборот, с самого начала предотвращает ценную лавину, подавляет горение.

В отличие от рассмотренных в главе V низких давлений, в области атмосферного давления радикалы, образующиеся в актах ингибирования, например, пропильные радикалы, не погибают на стенках. Однако реакция разветвления



фактически исключена в силу очень большой энергии активации (более 120 кДж/моль) [59]. Вместо этой реакции радикалы  $C_3H_7$  с  $O_2$  быстро образуют радикал  $C_3H_7OO$ , дальнейшие превращения которого не сопровождаются регенерацией носителей цепей окисления водорода. Реакция (V) является актом обрыва цепей и блокирует цепную лавину. При этом  $O_2$  расходуется не с молекулой ингибитора, а с радикалом  $C_3H_7$ .

Рассмотрим теперь специфику механизма влияния повышения начальной температуры на воспламеняемость. Поскольку энергия активации разветвления цепей больше, чем энергия активации обрыва, то при повышении температуры величина  $f$  возрастает сильнее, чем  $g$ , и рассмотренное в главе IV условие цепного воспламенения

$$\delta ah \geq \beta, \quad (38.IV)$$

нарушенное присутствием ингибитора, восстанавливается. Кроме того, повышение начальной температуры, увеличивая  $f$ , тем самым увеличивает  $W$  и  $dW/dT$ , как это следует из уравнения (10.IV) главы IV, т.е. усиливает температурную зависимость скорости процесса. Соответственно, облегчается выполнение соотношения (3.II), т.е. условия теплового воспламенения. Все это должно способствовать переходу горения в режим цепно-теплового взрыва и возникновению детонации, что и наблюдается в экспериментах.

Наблюдаемое на *рис. 8.VIII* ослабление зависимости температуры воспламенения от содержания ингибитора при очень высоких температурах вызвано тем, что в этих условиях сказывается горение самих ингибиторов в пламени водорода.

Представленные данные, таким образом, показывают, что без цепной лавины самовоспламенение и развитие горения газов не происходят и что конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей является определяющим фактором в этих процессах даже при высоких начальных температурах, при которых горение сопровождается сильным саморазогревом. Благодаря доказательству цепной природы горения в условиях, важных для практики, получили объяснение также фундаментальные особенности реакций горения газов: очень большие скорости, чувствительность к ингибированию и промотированию. Стало возможным путем варьирования указанной выше конкуренции с помощью химически активных присадок эффективно управлять кинетикой, макрокинетикой и газодинамикой горения.

### §13. Действительность всех корней кубического уравнения пределов самовоспламенения водорода с кислородом

Цепная природа воспламенения в области атмосферного давления определяется крайне малыми скоростями межмолекулярных реакций и проявляется в отмеченной выше зависимости третьего предела от химических

свойств поверхности. Различием свойств поверхности обусловлено также тем, что наряду с величинами критической температурой воспламенения, измеренными в [46] и согласующимися с проведенным в [45] расчетом, известны также результаты других измерений (например, [44,96–98]), которые, наоборот значительно отличающиеся от расчетов работы [45].

Учет цепного характера процесса позволяет с использованием известных констант скорости описать все три предела самовоспламенения приведенным в предыдущем параграфе уравнением (38.IV). Поскольку на пределе концентрации носителей цепей крайне невелики, то в первом приближении можем пренебречь реакциями этих частиц между собой и учесть их реакции только с исходными реагентами, наряду с гетерогенной гибелью атомов Н и радикалов  $\text{HO}_2$ :



Индексы «s» указывают на адсорбированное состояние частицы. Адсорбция атомов О и радикалов ОН не учтена, поскольку в силу больших констант скорости реакций (II) и (III) роль адсорбции этих частиц в стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  незначительна.

Выразив входящие в уравнение (38.IV) вероятности соответствующими отношениями скоростей реакций (I), (IV), (VI), (VII) и (VIII), получаем следующее уравнение трех пределов самовоспламенения:

$$2k_1 = k_6[M] \frac{k_8}{k_8 + k_7[\text{H}_2]} + k_4, \quad (2.\text{VIII})$$

аналогичное полученному в [99] путем решения системы уравнений для стационарных концентраций носителей цепей. Как было сказано выше, при рассматриваемых давлениях скорости реакций (IV) и (VIII) лимитированы скоростью диффузии. Поэтому константы скорости этих реакций обратно пропорциональны концентрации смеси:

$$k_4 = \frac{k_4^o}{[M]} \quad \text{и} \quad k_8 = \frac{k_8^o}{[M]}.$$

Подставив эти выражения в уравнение (2.VIII), получаем условие самовоспламенения:

$$2k_2[O_2] = k_6[M][O_2] \frac{k_8^o}{k_8^o + k_7[H_2][M]} + \frac{k_4^o}{[M]} \quad (3.VIII)$$

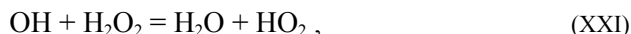
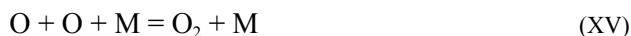
Выражения, связывающие величины  $k_4^o$  и  $k_8^o$  с коэффициентами диффузии, приведены в главе 4. Уравнение (3.VIII) описывает все три предела воспламенения. Параметры, соответствующие гетерогенному развитию цепей и связанным с этим гистерезисам, могут быть учтены в виде множителей к  $k_4^o$  и  $k_8^o$ . В области давлений, соответствующих первому и второму пределам, уравнение сводится к рассмотренным в главах 4 и 5 критическим условиям самовоспламенения, описывающим эти пределы с большой точностью.

Аналитическое выражение, описывающее все три предела с учетом реакций радикалов  $HO_2$  с носителями цепей получено в работе [100], в которой воспламенение и развивающееся горение, как и в [1,3,101,102], определялось как область в параметрическом пространстве, соответствующая прогрессивно усиливающемуся самоускорению реакции. Эта область определяется условием существования положительного собственного значения матрицы Якоби (J) системы уравнений при начальных условиях процесса. Результаты согласуются с численным решением системы уравнений.

#### **§14. Численное моделирование кинетики окисления водорода в области атмосферного давления, проверка согласия с экспериментом**

Наряду с экспериментальными данными по закономерностям воспламенения и горения водорода при атмосферном давлении дополнительная информация получена в работе [93] путем численного решения системы кинетических уравнений и уравнения теплового баланса, относящихся к реакции в стехиометрической смеси водорода с кислородом. Проверялась роль саморазогрева на критическом условии воспламенения, а также способность цепного механизма привести к воспламенению без саморазогрева. Проверялось также точность данного в работе [103] и в главе VI определения периода индукции как время минимального радиуса кривизны на кинетической кривой исходного реагента. Было рассмотрено протекание реакции при 100 кПа в реакторе диаметром 7,4 см, стенки которого промыты раствором KCl. Эти условия соответствуют измеренным пределам самовоспламенения указанной смеси [1,6,7].

Наряду с приведенными выше реакциями (0) –(VIII) в кинетическую схему реакции включены также следующие:



В соответствии с этим механизм решалась следующая система кинетических уравнений и уравнения теплового баланса:

$$\sum_i^N c_i n_i \frac{dT}{dt} = \sum_i^N \sum_j^M Q_i (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j - \frac{s}{V} \alpha (T - T_0) \quad (4.\text{VIII})$$

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j^M (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j$$

по неявной разностной схеме Эйлера с ньютоновскими итерациями на каждом временном слое и автоматическим выбором шага по времени, исходя из оценки погрешности аппроксимации разностной схемы. В этой системе уравнений  $n_i$  – концентрации компонентов,  $W_j$  – скорости элементарных реакций,  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты,  $Q_i$  – теплосодержание

$i$ -го вещества,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи,  $C_j$  – теплоемкости компонентов,  $S$  и  $V$  – поверхность и объем реактора, соответственно.

Тепловые эффекты и константы скорости реакций взяты из работы [59]. Константы скорости представлены в виде:  $k_i = k_i^0 T^n \exp(-E/RT)$ , где  $T$  – температура,  $E$  – энергия активации в единицах ккал/моль. Величина  $a$ , рассчитанная по формуле, приведенной в работах [3,4], равна  $0,503 \cdot 10^{-3}$  кал/(см<sup>3</sup>·град·с.) при 830К. Поскольку рассматривалось самовоспламенение, то использовалась теплоемкость смеси при постоянном объеме, равная 5,7 кал/град при 840К. Процедура численного счета описана в работах [89,93,102].

Изучались критические условия самовоспламенения и в основном начальные стадии горения до достижения 2000К. Поэтому изменение  $C_v$  с температурой, возбуждение частиц, ионизация, диссоциация прочных молекул не учитывались. Самовоспламенение определялось как кинетический режим прогрессирующего самоускорения расходования исходных веществ. Предельная начальная температура ( $T_0$ ) определялась как значение, выше которого указанные выше признаки воспламенения наблюдаются, а ниже этого значения их нет.

Решение системы уравнений показало, что при начальных температурах ниже 824К как при учете, так и без учета саморазогрева молекулы  $H_2$  и  $O_2$  расходуются крайне медленно с монотонно уменьшающейся скоростью. Наблюдается лишь очень небольшой максимум концентраций активных частиц, достигаемый без прогрессирующего самоускорения т.е. с кинетическими кривыми, направленными вогнутостью вниз (рис.12.VIII) в хорошем

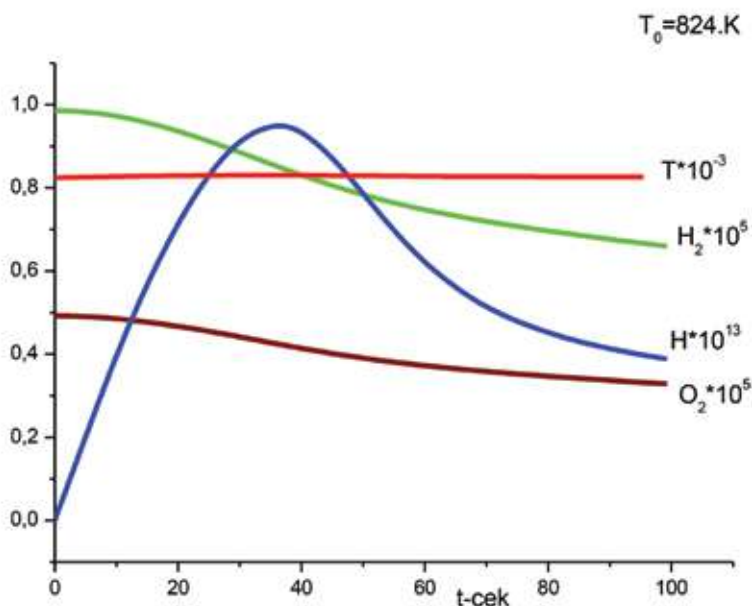


Рис. 12.VIII. Кинетические кривые концентраций  $H_2$ ,  $O_2$ , атомарного водорода (моль/см<sup>3</sup>) и температуры при подкритической температуре  $T_0=824$  К.

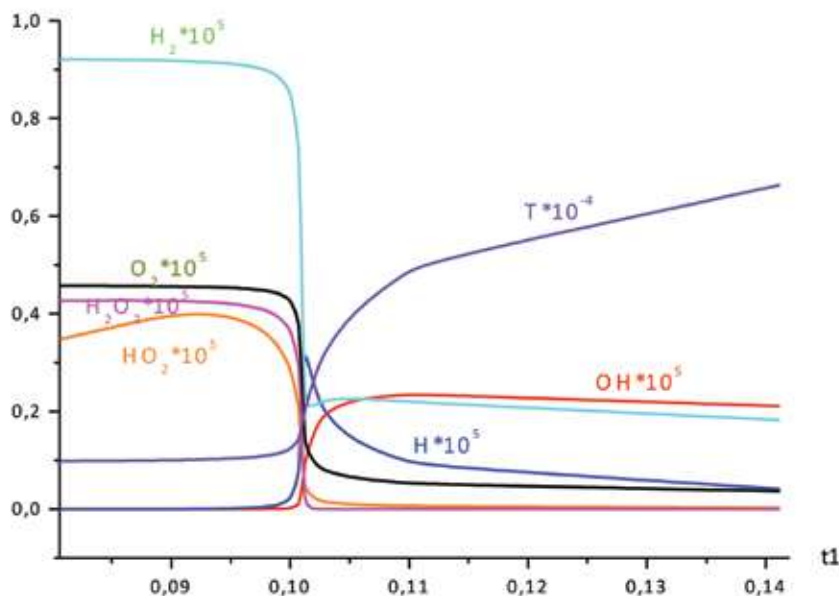


Рис.13.VIII. Кинетические кривые концентраций  $H_2$ ,  $O_2$ , атомарного водорода (моль/см<sup>3</sup>) и температуры при начальной температуре  $T_0=825K$ .

согласии с приведенным в главе 3 определением стационарного режима РЦП. При  $T_0 = 823K$  максимальная концентрация атомов  $H$  составляет лишь  $0,96 \cdot 10^{-13}$  моль/см<sup>3</sup>, т.е.  $1,0 \cdot 10^{-6} \%$  от  $H_2$ . Максимальный рост температуры меньше 6,3K. Если же  $T_0 = 825K$ , то происходит самовоспламенение: расходование  $H_2$  и  $O_2$ , так же, как и накопление атомов и радикалов, начинаются с прогрессирующим самоускорением, максимальная температура превышает 2000K (рис. 13.VIII). Максимальная концентрация атомов  $H$  достигает  $0,3 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>, что близко к 20% от исходной концентрации  $H_2$ . Температура при этом близка к 1980K. Таким образом, рассчитанная критическая температура при 100кПа находится между 823K и 825K. Уточнение показало, что она равна 824,3K.

Из последних двух рисунков видно, что переход процесса в режим горения очень резкий: при температурах, лишь на несколько градусов превышающих критическое значение, начавшееся горение резко самоускоряется и после периода индукции реакция завершается за доли миллисекунды. Период индукции соответствует времени достижения минимального радиуса кривизны кинетических кривых в соответствии с определением, данным в работе [103] и в главе VI.

Из величины максимального саморазогрева (8K) при  $T_0 = 824,3K$  очевидно, что самовоспламенение при этой температуре не является тепловым, а вызвано слабой цепной лавиной. Показателем этого является также то, что

без учета реакций разветвления (I) и (X), несмотря на эндотермичность этих актов, воспламенение ни при этой, ни при значительно более высоких температурах не происходит. Как и следовало ожидать, температура третьего предела, рассчитанная без учета саморазогрева, близка к 840К. Это выше температуры, рассчитанной с учетом саморазогрева, менее чем на 2%. Выше этой начальной температуры исходные реагенты расходуются с прогрессирующим самоускорением (рис. 13.VIII). Измеренная температура предела, равная 830К [1,7] отличается от расчетной величины без учета саморазогрева меньше, чем разброс данных по использованным константам скорости и чем погрешность эксперимента.

На рис. 14.VIII представлены кинетические кривые компонентов смеси водорода с кислородом, рассчитанные при температуре 840К без учета саморазогрева. Мы видим, что при этой температуре смесь самовоспламеняется также без учета саморазогрева. Таким образом, температуры третьего предела, рассчитанные с учетом и без учета саморазогрева, находятся в количественном согласии между собой и с измеренной величиной, еще раз доказывая цепной характер предела. При моделировании прерывание цепной лавины путем уменьшения константы скорости разветвления в 20 раз на любой стадии развивающегося горения процесс прекращается. Таким образом, достигнутые в ходе горения высокие температуры не способны поддерживать горение без цепной лавины.

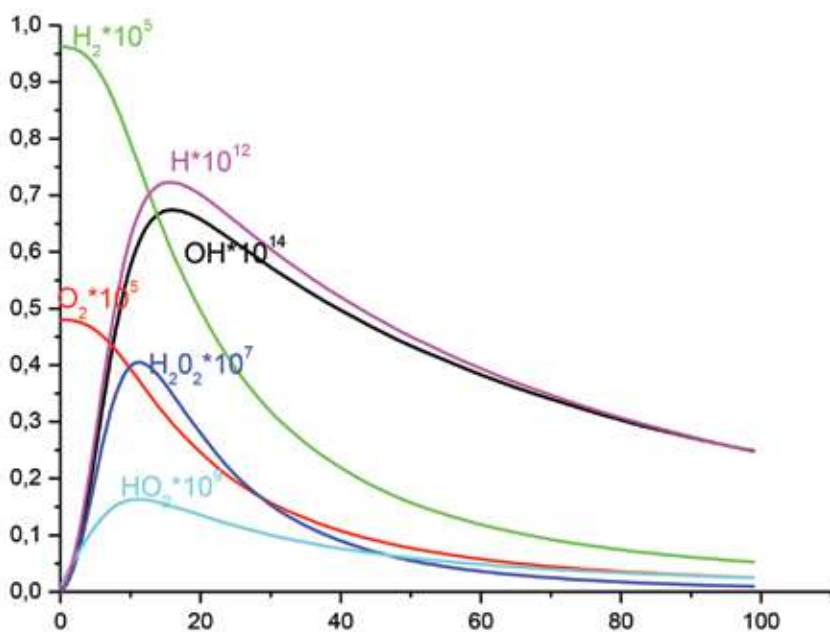


Рис.14.VIII. Горение  $H_2$  без учета саморазогрева при  $T_0 = 845K$ .

В развившемся горении реакция (XII) уменьшает скорость обрыва цепей, вызванного реакцией (V), и во многом определяет кинетику цепного процесса. Реакция (XII) способствует распространению пламени в смесях, содержащих, например, лишь 6–7%  $\text{H}_2$ . Несмотря на то, что в зоне горения таких смесей адиабатическая температура ниже 780K, разветвление превалирует над обрывом, поскольку из зоны пламени атомы H, диффундируя в свежую смесь, вступают в реакцию (XII). Сказываются известная ячеистая структура пламени и диффузия  $\text{H}_2$  в эти ячейки [2,104–106].

Вне области воспламенения даже вблизи предела саморазогрев без цепей не может привести к самовоспламенению. Действительно, в этих условиях цепная реакция может протекать со сколько-нибудь заметной скоростью только если скорость разветвления цепей меньше скорости обрыва лишь очень мало, т.е. если при единичных концентрациях активных частиц скорость разветвления  $f$ , лишь ненамного меньше скорости обрыва  $g$ . При разогреве величина  $f$  экспоненциально возрастает, в то время как  $g$ , относящееся при этих давлениях к тримолекулярному обрыву, уменьшается. В результате даже небольшого саморазогрева, несравненно меньшего, чем это необходимо для теплового воспламенения, величина  $f$  становится больше  $g$ , т.е. выполняется условие (38.IV), смесь входит в область цепного воспламенения и воспламеняется.

При варьировании константы скорости реакции (0) в десять раз критическая температура, рассчитанная с учетом и без учета саморазогрева, изменяется лишь незначительно. Небольшое снижение предельной температуры при увеличении скорости зарождения вызвано небольшим ускорением подпредельной реакции, сопровождающимся таким же малым увеличением саморазогрева, составляющего, как было сказано, несколько градусов. Вместе с тем даже такой слабый саморазогрев облегчает вхождение смеси в область цепного самовоспламенения. Без учета разветвления цепей в области третьего предела воспламенение не происходит даже при величине  $k_0$ , завышенной до  $6 \cdot 10^5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , что на три порядка больше, чем это соответствует реальной кинетике процесса окисления  $\text{H}_2$ . При  $T_0$ , выше критического значения воспламенение приводит к горению, завершающемуся за  $\approx 10^{-5} \text{ с}$ . Это означает, что цепное воспламенение переходит в цепно-тепловой взрыв, т.е. в тепловой взрыв, вызванный и поддерживаемой цепной лавиной [32–34].

### § 15. Теория самовоспламенения газов в области атмосферного давления

В главе было показано, что тепловая теория горения не объясняет воспламенение газов при нагревании, поскольку скорости межмолекулярных реакций чрезвычайно малы и при нагревании реagentов даже до 4000K их

абсолютные величины остаются незначительными по сравнению с наблюдаемыми величинами скоростей горения газов. Тепловая теория горения гипотетически считает наблюдаемый процесс воспламенения реакцией первого или второго кинетического порядка и также условно приписывает этой реакции эффективную константу скорости [5].

### **§16. Роль радикалов $\text{HO}_2$ в горении водорода при атмосферном давлении**

Показателями большого вклада реакций радикалов  $\text{HO}_2$  в горение водорода при атмосферном давлении являются следующие закономерности, выясненные путем численного моделирования. Температура воспламенения, рассчитанная без учета реакции продолжения цепей (VI) и следующих за ней реакций (X) и (XI), оказывается более чем на 160K выше, чем наблюдаемая в эксперименте температура третьего предела. Это значит, что при 830K и 100кПа далеко не все акты (V) приводят к обрыву цепей, поскольку радикалы  $\text{HO}_2$  вступают также в реакции (VI) и (XII), регенерируя активные носители цепей: атомы H и радикалы OH. Кроме того, реакция (X) распада пероксида водорода, образованного в реакции (VI), приводит к размножению активных частиц, т.е. к дополнительному разветвлению.

Численное моделирование [106] показало также, что роль квадратичных реакций тримолекулярной рекомбинации (XIV) – (XVI) в кинетике реакции и в ее тепловом балансе незначительна вопреки встречающимся в литературе утверждениям (например, [12,30]). Хорошо известные константы скорости показывают, что эти тримолекулярные реакции в развившемся горении в сотни и тысячи раз медленнее разветвления. Обратим внимание, что Н.Н. Семенов, говоря о рекомбинации как основном источнике тепловыделения [1], подразумевал гетерогенную рекомбинацию, поскольку рассматривал цепное горение при очень низких давлениях, при которых рекомбинация протекает на стенках реактора. При атмосферном давлении тепло выделяется в основном в быстрых реакциях продолжения цепей в звене цепи и в стадиях диспропорционирования [1]. Предположение же о реакции тримолекулярной рекомбинации атомов H как о фактически единственном источнике тепловыделения противоречит факту выделения тепла при образовании воды.

### **§16. Основные особенности кинетического механизма, определяющего горение и взрыв газов**

Представленные в настоящей главе данные, таким образом, показывают, что вопреки прежним представлениям, реализация цепной лавины является

необходимым условием горения также при атмосферном давлении и повышенных давлениях, в любом температурном режиме. Все закономерности горения газов соответствуют законам цепных процессов, принципиально отличным от законов рассматриваемых ранее в теории горения гипотетических реакций простых типов.

Приведенные выше результаты показывают следующий кинетический механизм отвечающий на кардинальный вопрос о причине самовоспламенения и больших скоростей реакций горения газов при атмосферном и повышенных давлениях. При повышении температуры внешним источником скорости образования свободных атомов и радикалов возрастают сильнее, чем скорости реакций их гибели, поскольку у последних температурная зависимость слабее. Но пока разветвление медленнее обрыва скорость цепного процесса настолько мала, что саморазогрев практически отсутствует. При каждой температуре устанавливается соответствующая стационарная скорость процесса. При достижении определенной температуры скорость разветвления цепей становится больше скорости обрыва. Размножение носителей цепей приобретает лавинный характер, таким же становится самоускорение цепного процесса. Происходит цепное воспламенение. Саморазогрев становится заметным и ускоряет процесс начавшегося цепного горения, т.е. прогрессирующего самоускорения расходования исходных реагентов. Но это еще не взрыв, а цепное горение с саморазогревом. Лишь при достижении определенного критического значения скорости цепной реакции (и скорости тепловыделения) наряду с условием саморазогрева выполняется также условие прогрессирующего характера накопления тепла. Тогда происходит взрыв (гл. XI).

Таким образом, благодаря выявлению и доказательству цепной природы горения газов при атмосферном и повышенных давлениях, получил объяснение фундаментальный факт протекания этих процессов, не объяснимый при ранее принимавшемся молекулярном механизме. Получили объяснение также основные закономерности, не объяснимые на базе прежних представлений, в том числе:

- самовоспламенение, вызванное нагреванием внешним источником тепла;
- распространение пламени как послышное цепное воспламенение, вызванное потоком тепла и активных частиц из зоны горения и сопровождаемое саморазогревом;
- большие скорости реакций горения, обеспечивающие выгорание недостающего исходного реагента за считанные доли миллисекунды;
- чрезвычайно сильная температурная зависимость скорости реакций, не соответствующая закону Аррениуса и обеспечивающая необходимую для горения положительную обратную связь между скоростью реакции и температурой;

- предотвращение воспламенения и, соответственно, последующего распространения пламени малыми примесями ингибиторов;
- физико-химическая природа концентрационных пределов распространения пламени, не определяемых только скоростями тепловыделения и теплоотвода, в том числе их сильная зависимость от химически активных малых примесей, расширяющих и сужающих эти пределы, от химических свойств контактирующей с газом твердой поверхности;
- отсутствие корреляции между горючестью веществ и теплотой их сгорания.

Стало возможным эффективно управлять кинетикой, макрокинетикой и газодинамикой процессов горения газов, в том числе концентрационными пределами и скоростью распространения пламени с помощью химически активных присадок, а также химическим составом контактирующей поверхности.

## Литература к главе VIII

1. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 1–3. М.; 2005. Наука.
2. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. 1980. М.; Наука. 478 с.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. 2008. Долгопрудный. «Интеллект». 407с.
5. Вильямс Ф.А. Теория горения. М.; Наука. 1971. 615 с.
6. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968. 604с.
7. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
8. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
9. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Наука, 1960. 422 с.
10. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. 1984. М.; Высшая школа. 464 с.
11. Химическая Энциклопедия. М.; Сов. энциклопедия. 1988. 1. С. 1164.
12. Мерджанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка. Изд-во ОИХФ РАН. 1992.
13. Sani P., Rota R., Carra S. // Combust. Flame. 1990. Vol. 80. №1. P. 49.
14. Buckmaster J., Giovangly YJ., Dujm NJ. // Combust. Fame. 1993. V. 94. № 1. P. 113.
15. Lozinsky D., Buckmaster J., Accjnny P. // Combust. Fame. 1994. V. 97. № 2. P. 301.
16. Hernandez Z., Grespo A., Dujm NJ. II Combust. Flame. 1995. V. 101. № I. P. 113.
17. Сеначин У.К., Бабкин В.С., Борисенко А.В. // Физика горения и взрыва. 1997. V. 33.№ 6. P. 3.

18. Longning H.E. // *Combust. Flame*. 1997. V. 108. № 4. P. 401.
19. Kislov V.M., Salgansky E.A., Manelis G.B. // *Proc. International Seminar on Nonequilibrium Processes*. М.; Torus Press. 2005. P.247.
20. Dou H.S., Tsai H.U., Khoo B. Ch. // *Comb. Flame*. 2008. V. 154. P. 644.
21. Лаевский Ю.М., Бабкин В.С. // *Физика горения и взрыва*. 2008. Т. 44. № 5. С.8.
19. Kislov V.M., Salgansky E.A., Manelis G.B. // *Proc. International Seminar on Nonequilibrium Processes*. М.; Torus Press. 2005. P.247.
20. Dou H.S., Tsai H.U., Khoo B. Ch. // *Comb. Flame*. 2008. V. 154. P. 644.
21. Лаевский Ю.М., Бабкин В.С. // *Физика горения и взрыва*. 2008. Т. 44. № 5. С.8.
22. Wen J.X., B.R. Xu, V.H.Y. Tam // *Comb. Flame*. 2009. Vol. 156. P. 2173–2189.
23. Kim N.J. // *Comb. Flame*. 2009. Vol. 156. P. 132–138.
24. Tang S., Chernovsky M.K., Jen H.J. // *Comb. Flame*. 2010. Vol. 157. P. 118–126.
25. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. // *Теория горения и взрыва*. 2012. М.; Изд-во «Юрайт». 435 с.
26. Девисилов В.А., Дроздов Г.И., Тимофеева С.С. *Теория горения и взрыва*. М.; 2012. «Форум». 351с.
27. Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С. // *Физика горения и взрыва*. 2014. Т. 50. № 6. С.3.
28. Сабденов К.И. *Химическая физика*. 2017. Т.36. № 11. С. 39.
29. Бабкин В.С., Сеначин П.К. *Процессы горения газов в ограниченных объемах*. 2017. Изд-во Алт. ГТУ. 143с.
22. Wen J.X., B.R. Xu, V.H.Y. Tam // *Comb. Flame*. 2009. Vol. 156. P. 2173–2189.
23. Kim N.J. // *Comb. Flame*. 2009. Vol. 156. P. 132–138.
24. Tang S., Chernovsky M.K., Jen H.J. // *Comb. Flame*. 2010. Vol. 157. P. 118–126.
25. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. // *Теория горения и взрыва*. 2012. М.; Изд-во «Юрайт». 435 с.
26. Девисилов В.А., Дроздов Г.И., Тимофеева С.С. *Теория горения и взрыва*. М.; 2012. «Форум». 351с.
27. Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С. // *Физика горения и взрыва*. 2014. Т. 50. № 6. С.3.

28. Сабденов К.И. Химическая физика. 2017. Т.36. № 11. С. 39.
29. Бабкин В.С., Сеначин П.К. Процессы горения газов в ограниченных объемах. 2017. Изд-во Алт. ГТУ. 143с.
30. Rubtsov N.M., Seplyarski B.S., Chernish V.I, Tsvetkov G.I. // Mend. Comm. 2009. V.19. P. 227.
31. Новожилов Б.В. // Химическая физика. 1995. Т. 14. № 1. С. 35.
32. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 533.
33. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 282.
34. Азатян В.В., Шавард А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 2460.
35. Гонтковская В.Т., Гордополова И.С., Озерковская Н.И. II Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 1. С. 53.
36. Варнатц Ю., Маас У., Дибба Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. 2003. М.; Физмат лит. 351 с.
37. Frassoldaty, A.; Couci, A.; Furavelly T. // Comb. Flame V. 2010, 157, 2-10.
38. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
39. Азатян В.В., Борисов А. Г., Калачев В.И., Маилков А.Е., Масалова В.В., А.А. Мержанов, Трошин К.Я. // Физика горения и взрыва. 2005. Т.41. № 1. С. 3.
40. Азатян В.В., Мержанов А.Г. // Химическая физика. 2009. Т.27. № 11. С. 93.
41. Семенов Н.Н. Избранные труды. М.; 2005. Т. 3. Наука. 704 С.
42. Neumann M.B., Serbinov A. // Physik. Z. Sovetunion. 1932. В 1. 536.
43. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.; 1969. Наука. 414 с.
44. Oldenberg O., Sommers H.S. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 432; 1942. V. 10. P. 193.
45. Франк–Каменецкий Д.А. Журнал физической химии. 1939. Т. 13. С. 738.
46. Зискин М.С. // Докл. АН СССР. 1941. Т. 34. № 2. С. 279.
47. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
48. Семенов. Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.; 1969. Издательство «Знание». 95с.
49. Семенов. Н.Н. Большая советская энциклопедия. 1978. Т. Статья Цепные реакции.

50. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. // Кинетика химических реакций. 1995. М.; Изд-во Московского университета. 351 с.
51. Щетинков Е.С. Физика горения газов. 1965. М.; Наука. 414 с.
52. Warnats J., Maas U. // Comb. Flame. 1988. V. 74. P. 53.
53. Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н. и др. Сб. Горение и взрыв. 1977. М.; Наука. С. 625.
54. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 8. С.1405.
55. Азатян В.В. // Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. 2017. М.; Изд. РАН. 448 с.
56. Azatyan V.V. // J. Chem. Chem. Eng. 2013. V. 7 577.
57. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С.1.
58. Michael J.V., Sutherland J.W., Harding L.B., Wagner A.F. // Proc. Comb. Inst. 2000. Vol. 28. P. 1471.
59. Baulch D.L., C.T. Bowman, Cobos C.J. at al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3. P. 757.
60. Srinivan N.K., Michael J.V. // Comb. Flame 2007. V. 149. N1/2. P. 104.
61. Ландау Л.Д., Ахеизер, Лифшиц Механика, Молекулярная физика. 2014. М.; 379 с.
62. Азатян В.В., Андреева Н.В., Эльнатанов А.И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 821.
63. Azatyan V.V., Vedeshkin G.K., Sverdlov E.D. // Proc. International Gas Turbine Congress. 2003. Tokyo. P.1
64. Азатян В.В., Гонтковская В.Т., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. 1973. Т. №
65. Азатян В.В., Калканов В.А., Шавард А.А. // Химическая физика 1987. Т.6. № 12. С. 1696.
66. Azatyan V.V. // Transient Comb. and Detonation Phenomena. 2014. М.; Топус Пресс. М.; 2014. С. 227.
67. Азатян В.В., Павлов В.А. Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
68. Azatyan V.V., Andryanova Z.S., Ivanova A.N., Karnauch A.A. // Proc. Of Europ. Comb. Meeting. 2013. Lund (Sweden).P. 1.
69. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К. // Журнал физической химии. 2019. Т. 92. № 4. С.000.

70. Пожаробезопасность веществ и материалов и средства пожаротушения. Справочник. Под ред. Корольченко А.Я. и Баратова А.Н. М.; 1990. Химия. Т. 1.
71. *Devy H.* // Phil. Trans. 1817. P. 45.
72. *Блюмберг Э.А., Васильев В.И., Эмануэль Н.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1957. №10. С. 1172.
73. *Бабкин В.С., Вьюн А.В.* Сб. Материалов совещания по механизму ингибирования цепных газофазных реакций. 1971. Алма-Ата. Изд. Каз. ГУ. С. 172.
74. *Азатян В.В.* // Пожаровзрывобезопасность. 1994. Т. 3. № 4. С. 13.
75. *Азатян В.В.* // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 791.
73. *Азатян В.В., Абрамов С.К., Балаян Г.И., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 56. №1. С.
74. *Азатян В.В., Абрамов С.К., Балаян Г.И., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В.* // Докл. РАН
75. *Азатян В.В., Болодьян И.А., Навценя В.Ю., Шебеко Ю.Н., Шебеко Н. Ю.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 4. С. 651.
76. *Баратов А.Н., Пчелинцев В.А.* Пожарная безопасность. М.: Ассоциация строительных вузов, 1997.
77. *Азатян В.В., Калачев В.И., Масалова В.В.* // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1432.
78. *Yu C.L., Wang C., Frenclach M.* // Journ. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1437.
79. *Intern. J. Chem. Kinetics.* 1981. V. 13. №3. P. 295.
80. *Tzang W.* // Ind. Eng. Chem. 1992. V. 31. P. 3.
81. *Аветисян А.А., Азатян В.В., Калачев В.И., Масалова В.В., Пилюян А.А.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 12.
82. *Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 483.
83. *Jones J.W., Kellar A.R / W., Reggin M.* // J. Chem Phys. 1978. V. 68. P. 3957.
84. Сб. Химия горения. под ред. У. Гардинера. М.; 1988. 461 с.
85. *Оганесян К.Т., Налбандян А.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. Т. 18. С. 237.
86. *Azatyany V.V., Shebeko Y.N., Navtsenya V.Yu., Kopylov S.N., Shebeko D.Y., Zamyshovski E.D.* // Syngapur. 1998. P. 131.
87. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 512.

88. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г., Лагутов Ю.П. // Доклады РАН. 2001. Т. 176. № 1. С. 55.
89. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. и др. // Журнал физической химии. 2015. Т.89. № 10 . С. 1553.
90. Азатян В.В., Шавард А.А. // Кинетика и катализ. 1981. Т.22. № 1. С.101.
91. Азатян В.В., Болодьян И.А., Шебеко Ю.Н., Навцены В.Ю. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 27. № 3. С. 449.
92. Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н. и др. Сб. Горение и взрыв. 1977. М.; Наука. С. 625
93. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 358.
94. Зельдович Я.Б., Компанеев А.С. Теория детонации. М.; 1955. Гос. изд. Техничко-теоретической литературы. 268 с.
95. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск. Изд-во Новосибирского государственного университета. 2003. 200 с.
96. Wellborn A.H., Hinshelwood C.N. // Proc. Royal Soc. London. A Math. Pys. Sci. 1946. V. 185. P. 369.
97. Elbe G, Lewis B. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. N. 2. P. 366.
98. Полторак В.А., Воеводский В.В. // Журнал физической химии. 1950. Т. 24. № 2. С. 229.
99. Семенов Н.Н. // Докл. АН СССР. 1951
100. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1194.
101. Иванова А.Н., Андрианова З.С., Азатян В.В. // Химическая физика. 1998. Т. 17. № 8. С.91.
102. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 483.
103. Азатян В.В., Вагнер Г.Г. // Журнал физической химии. 1998. Т.72. № 3. С. 391.
104. Абрамов С.К., Азатян В.В., Баймуратова Г.Р. и др. // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 11. С. 58.
105. Азатян В.В., Абрамов С.К., Борисов А.А., Прокопенко В.М. // Журнал физической химии. 2012. Т. 6. № 3. С. 423.

106. Азатян В.В., Андрианова З.С., Борисов А.А., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ, 2012. Т. 53. № 6. С. 683.
107. Бабкин В.С. Дисс. д. ф.–м.н. 1993. М.; ИХФ РАН СССР.
108. Чумаков Ю.А., Клязева А.Г. // Физика горения и взрыва. 2010. Т.46. № 5. С. 20
109. Азатян В.В., Ведешкин Г.К., Филатов Ю.М. // Вестник РАН. 2019. №1.
110. Азатян В.В., Сайкова Г.Р. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1640
111. Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М. // Горение и врыв. 2016. Т.8.
112. Азатян В.В., Шебеко Ю.М. // Пожарная безопасность 2008. № 1. С. 54.
113. Азатян В.В., Тимербулатов Т.Р., Трубицын А.А. и др. // Вестник научно-го центра по безопасности работ в горной промышленности. 2012. №2. С.38.
114. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakiv A G. at al. // Proc Comb Institute. 2007. V. 31. P. 2741.
115. Yu C.L., Wang C., Frenklach M. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1437.
116. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. at al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. P.411
117. Азатян В.В., Панкратов М., Сайкова Г.Р. // Доклады РАН. 2012. Т. 446, № 4. С.416.
118. Shebeko Y.N., Shebeko Y.N., Azatyan V.V., Navtsenya V.Y. // Proc. of Sixth International Seminar on Fire and Explosion Hazards. Leeds UK. 2010. P. 621.
119. Takashi K., Yamatory J., Yamamota T. // J. Phys. Chem. A 1997. Vol. 101. P. 9105.
120. Азатян В.В., Болодьян И.А., Шебеко Ю.Н., Навценя В.Ю. // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 449.
121. Тимербулатов Т.Р., Азатян В.В., Баймуратова Г.Р. и др. // Патент РФ
122. Азатян В.В., Абрамов С.К., Балаян Г.В. Прокопенко В.М., Чанышева Н.В. // Доклады РАН. 2016.
123. Шебеко Ю.Н., Шебеко А.Ю. // Пожарная безопасность. 2014. №2. С.106

# ГЛАВА IX

## ОСОБЕННОСТИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ

Выше было показано, что при очень низких давлениях в условиях гетерогенной гибели носителей цепей, отводящей энергию рекомбинации в материал твердого тела, а также интенсивного кондуктивного теплоотвода из реактора саморазогрев практически отсутствует. Теория цепных реакций учитывала, что при таких давлениях температура практически неизменна. При более высоких давлениях, даже в области первого предела самовоспламенения в диффузионной области гетерогенного обрыва цепей, саморазогрев, сопровождающий горение, оказывается значительным. Одновременная реализация двух взаимно усиливающих факторов, цепной лавины и саморазогрева, обуславливает особенности неизотермического цепного горения. Одной из важнейших характеристик процесса в неизотермических условиях, в том числе, в режимах горения, взрыва и детонации, является зависимость скорости реакции от температуры. Эта зависимость определяет характер самоускорения реакций, сопровождающихся саморазогревом. Из рассмотренных в главе II соотношений:

$$q_+ \geq q_- , \quad (2.II)$$

$$dq_+ / dT \geq dq_- / dT, \quad (3.II).$$

$$q_+ = W\bar{Q} \quad (4.II)$$

относящихся к тепловому воспламенению [1], следует, что величиной скорости реакции и ее температурной зависимостью определяются также скорость тепловыделения ( $q_+$ ) и условия теплового воспламенения. Таким образом, температурная зависимость скорости определяет также особенности перехода от одного кинетического режима в другой. Характер зависимости скорости реакции от температуры определяется особенностями химического механизма. Поэтому, рассмотрим сначала роль кинетического закона реакции в температурной зависимости скорости.

## §1. Определяющая роль кинетического закона изменения концентраций в температурной зависимости скорости реакции

В традиционной теории теплового горения и в работах, выполненных в рамках этой теории, зависимость скорости газофазной реакции от температуры, как было отмечено в главе I, отождествляется с температурной зависимостью константы скорости (например, [1–17]). Описанный в ряде работ (например, [4,5]) учет изменения в ходе реакции только плотности газа, вызванного изменением температуры, не отражает важную роль кинетических особенностей расходования и образования реагентов в кинетике реакции и температурной зависимости скорости. Зависимостью концентраций от температуры можно пренебречь только в начальный момент реакции, когда концентрации пока не начали изменяться с температурой. Даже в одностадийных реакциях характер температурной зависимости скорости реакции качественно различен при разных кинетических порядках. Это вызвано тем, что с изменением температуры по ходу реакции изменяется не только константа скорости, но также скорость расходования реагента, концентрация которого пропорциональна скорости реакции. Поскольку согласно закону действующих масс, скорость реакции равна произведению константы скорости и изменяющейся с температурой концентрации реагентов, то одинаковая температурная зависимость скорости реакции и константы скорости возможна только при неизменной концентрации реагентов. Таким образом, отождествление температурных зависимостей скорости реакции и ее константы означает принятие нулевого кинетического порядка реакции. Такие газофазные реакции не реализуются.

Рассмотрим сначала простейший случай реакции, протекающей при участии одного и того же компонента. Скорость процесса равна:

$$-\frac{dc}{dt} = W = k(T, t) \cdot C^n(T, t) \quad (1.IX)$$

где  $k$ ,  $C$ ,  $T$ ,  $t$ ,  $n$  – константа скорости, концентрация, температура, время,  $n$  – кинетический порядок реакции. Из уравнения (1.IX) следует, что изменение скорости реакции, например, первого порядка, вызванное изменением температуры, равно:

$$\frac{\partial W}{\partial T} = C(T, t) \frac{\partial k(T, t)}{\partial T} + k(T, t) \frac{\partial C(T, t)}{\partial T} \quad (2.IX)$$

Отождествление зависимости скорости реакции от температуры с температурной зависимостью константы скорости, означает необоснованное игнорирование второго слагаемого в уравнении (2.IX). Такой подход нередко встречается и в настоящее время [10–17]. Между тем, в ходе реакции концентрация исходного реагента не изменяется только при нулевом кинетическом порядке, который в газофазных реакциях горения не реализуется.

Очевидно, что принятая, например, в работах [3,5,11] модель реакции, протекающей с выделением тепла, но без расходования реагента, противоречит также закону сохранения энергии.

Роль кинетического закона реакции в температурной зависимости ее скорости, аналогично работе [18], рассмотрим сначала на примере одностадийной реакции первого порядка в постоянном объеме. Из уравнения (1.IX) следует, что при постоянной температуре изменениям концентрации реагента и скорости реакции соответствуют следующие выражения:

$$C(T, t) = C_0 e^{-k(T, t)t} \quad (3.IX)$$

$$W = k(T, t)C_0 e^{-k(T, t)t} \quad (4.IX)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация.

Мы видим, что в выражении (4.IX) константа скорости со своей температурной зависимостью входит не только как множитель перед  $C_0$ , но также в показатель степени. Отсюда тоже очевидно, что отождествление зависимости скорости от температуры с температурной зависимостью  $k(T, t)$  неправильно. Из уравнений (3.IX) и (4.IX) следует, что протеканию реакции при двух постоянных температурах и при одинаковой начальной концентрации реагента соответствуют уравнения:

$$C_1(t) = C_0 e^{-k_1 t}, \quad (3a.IX)$$

$$C_2(t) = C_0 e^{-k_2 t}, \quad (36.IX)$$

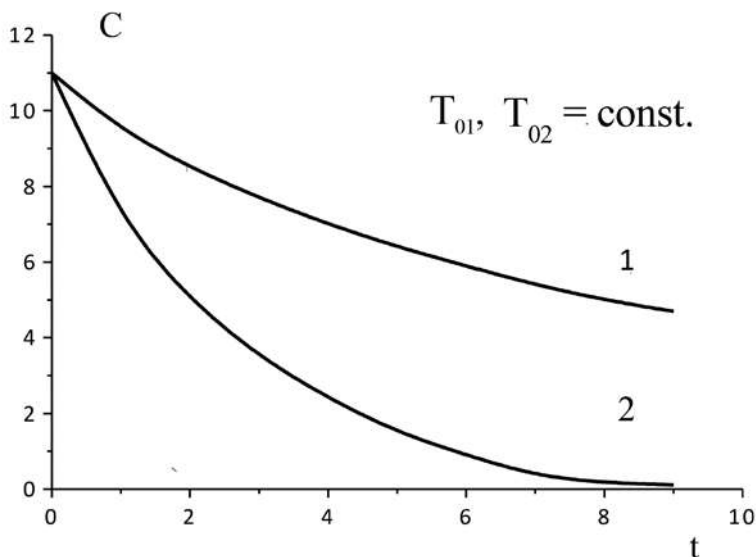
$$W_1 = k_1 C_0 e^{-k_1 t}, \quad (4a.IX)$$

$$W_2 = k_2 C_0 e^{-k_2 t}. \quad (46.IX)$$

Индексы 1 и 2 относятся к рассматриваемым двум температурам. Отношение скоростей при этих температурах в один и тот же момент времени после начала реакции равно:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{k_2}{k_1} e^{(k_1 - k_2)t} \quad (5.IX)$$

Скорость реакции зависела бы от температуры по закону Аррениуса, если бы с изменением температуры отношение  $\frac{W_2}{W_1}$  было бы равным  $\frac{k_2}{k_1}$ . Мы видим, однако, что  $\frac{W_2}{W_1}$  не равно  $\frac{k_2}{k_1}$  даже спустя одно и то же время после начала реакции, поскольку в силу различия температур  $k_1$  не равно  $k_2$ .



**Рис. 1.IX.** Кинетические кривые расходования исходного реагента при двух постоянных температурах.

Роль кинетики изменения концентрации  $C(T,t)$  в характере изменения скорости процесса во времени на примере простой реакции иллюстрируется на *рис.1.IX*, где приведены кинетические кривые исходного реагента в постоянном объеме при двух разных, но постоянных температурах. На координатных осях приведены условные величины времени и концентраций. Из рисунка видно, что спустя одинаковое время после начала реакции при заданных двух температурах концентрации становятся разными в соответствии с различием значений константы скорости, т.е. концентрация изменяется не только вследствие изменения времени, но также в результате изменения температуры, вызывающего различие скоростей расходования вещества. При этом изменение концентрации с температурой определяется величиной константы скорости и характером зависимости концентрации от этой константы. Например, как видно из *рис.1.IX*, к девятой секунде при высокой начальной температуре  $T_2$  (большее значение константы скорости) исходного вещества уже нет и скорость практически равна нулю. Скорость же реакции при более низкой температуре  $T_1$  еще значительна, поскольку реагент пока не израсходован. Несмотря на то, что при низкой температуре константа скорости меньше, к девятой секунде, скорость реакции при этой температуре больше, поскольку реагент расходовался медленнее, и реакция еще продолжается. Таким образом, изменение скорости реакции с температурой определяется как изменением константы скорости, так и изменением скорости расходования реагента, по ходу реакции в соответствии с ее кинетическим законом. Соотношение наклонов кинетических кривых 1 и 2, характеризующее различие скоростей изотермической реакции при данных

двух температурах, зависит от времени в силу разных величин концентрации даже при неизменном соотношении констант скорости.

В отличие от рассмотренного выше изменения  $W(t)$  и  $C(t)$  при фиксированной температуре, изменению концентрации реагента и скорости при изменяющейся температуре вместо уравнений (3.IX) и (4.IX) соответствуют выражения:

$$C(T, t) = C_o \exp \left[ - \int k(T) dt \right], \quad (6.IX)$$

$$W(T, t) = k(T) C_o \exp \left[ - \int_{t_o}^t k(T) dt \right]. \quad (7.IX)$$

Очевидно, что функция  $C(T, t)$  во многом определяет температурную зависимость скорости также реакций других кинетических порядков за исключением реакции нулевого порядка. Нетрудно показать, что концентрация реагента, например, в реакции второго порядка в стехиометрической смеси, описывается уравнением:

$$C(T, t) = \frac{C_o}{1 + C_o \int_0^t k(T, t) dt}. \quad (8.IX)$$

Соответственно, скорость реакции второго порядка равна:

$$W(T, t) = k(T) \frac{C_o^2}{[1 + C_o \int_0^t k(T) dt]^2} \quad (9.IX)$$

Таким образом, вклад функции  $C(T, t)$  в температурную зависимость скорости очень большой и различный в зависимости от механизма (в данном случае от кинетического порядка) реакции.

Игнорирование второй слагаемой в уравнении (2.IX) оказалось одной из основных причин того, что наблюдаемые большие скорости реакций горения газов и их сильная температурная зависимость до недавнего времени не находили объяснения. Для анализа температурной зависимости скорости реакций целесообразно рассмотреть сначала особенности зависимости констант скорости бимолекулярных реакций от температуры.

## §2. Особенности температурной зависимости констант скорости бимолекулярных реакций

В процессах горения и взрыва газов наиболее важную роль играют реакции второго и первого кинетических порядков. Температурную зависимость констант скорости таких реакций принято представлять в виде аррениусовской функции:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (10.IX)$$

отражающую очевидную закономерность: чем больше энергия активации, тем меньше величина константы скорости при данной температуре. Наряду с зависимостью величины  $k(T)$  от энергии активации важной характеристикой константы скорости и, значит, скорости реакции, является изменение абсолютной величины константы при единичном изменении температуры, т.е. величина  $\beta = \frac{\partial k}{\partial T}$ . Эта величина, примененная к климитурующей стадии процесса, во многом определяет кинетику реакций, особенно в процессах горения и взрыва. Функция  $\beta$  определяет также изменение конкуренции различных стадий сложного процесса при изменяющейся температуре. Из выражения (10.IX) следует, что температурной зависимости константы скорости соответствует следующее выражение:

$$\beta = \frac{\partial k}{\partial T} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2} = k \frac{E}{RT^2}. \quad (11.IX)$$

Очевидно, что при больших энергиях активации, присущих межмолекулярным реакциям, экспоненциальный множитель в выражении (10.IX) крайне мал. Поскольку, кроме того, величина  $k_0$  не может превышать частоту двойных столкновений, то константы скорости реакций между валентно-насыщенными молекулами также чрезвычайно малы. Поэтому величина  $\beta$ , входящая в выражение (11.IX), в межмолекулярных реакциях является очень малой величиной, т.е. константа скорости таких реакций от температуры зависит крайне слабо. 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.

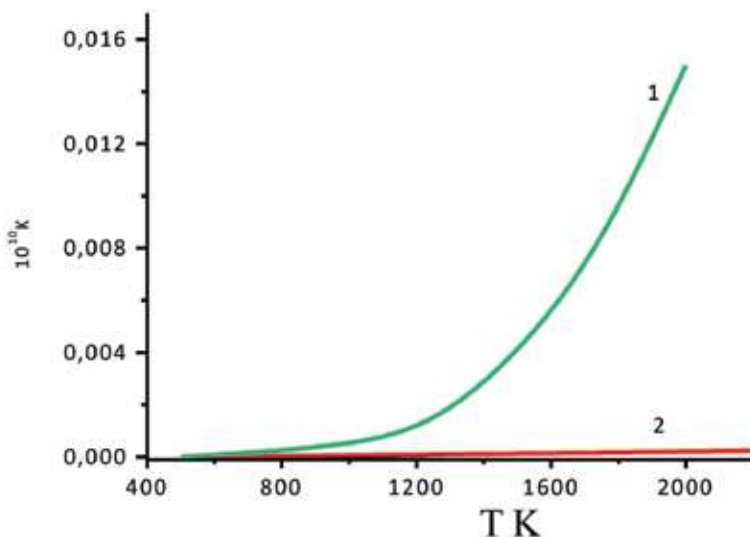
Из формулы (11.IX) видно, что  $\beta$  зависит также от  $k_0$  и  $T$ . Для выяснения зависимости  $\beta$  от энергии активации, разной в разных реакциях, рассмотрим величину  $\frac{\partial \beta}{\partial E}$ . Из выражения (11.IX) получается:

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{1}{RT^2} \left(1 - \frac{E}{RT}\right), \quad (12.IX)$$

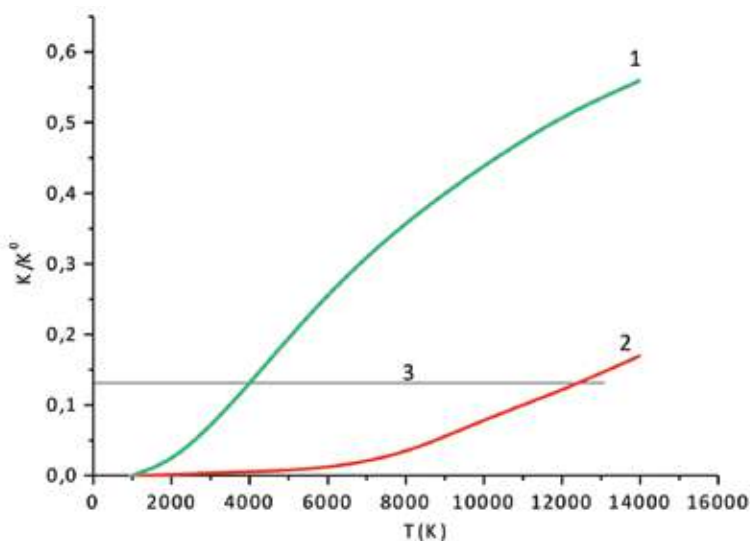
показывающее, что характер изменения температурной зависимости константы скорости при переходе от одной реакции к другой с различными энергиями активации определяется знаком круглой скобки в выражении (12.IX). Если в данном температурном интервале  $E > RT$ , то величина  $\frac{\partial \beta}{\partial E}$  от-

рицательна и, значит, чем больше энергия активации, тем меньше  $\beta$ , т.е. тем слабее зависит  $k(T)$  от температуры. В процессах горения подавляющего большинства газов и в том числе смесей водорода и углеводородов с воздухом, энергии активации лимитирующих стадий, представляющих собой реакции атомов и радикалов, превышают 25 кДж/моль [19]. Температура же горения газов обычно не превышает 3000К. Поскольку, таким образом, в этих процессах  $E$  больше  $RT$ , то, чем больше энергия активации реакции, тем слабее зависит константа скорости от температуры, вопреки встречающимся обычно в литературе утверждениям. Из сказанного выше и из *рис. 2.I, 2.IX* и *3.IX* следует, что межмолекулярным реакциям, энергия активации которых превышают 160 кДж/моль, присущи не только очень малые константы скорости, но также крайне малый рост величин этих констант при повышении температуры. Поэтому так же незначительно возрастает скорости таких реакций.

Константы скорости реакций свободных атомов и радикалов, благодаря малым энергиям активации, намного больше констант скорости межмолекулярных реакций. Поэтому, при обычных температурах горения константы скорости реакций атомов и радикалов от температуры зависят намного сильнее, чем константы скорости межмолекулярных реакций в хорошем согласии с уравнениями (11.IX) и (12.IX). Это различие иллюстрируют *рис. 2.I, 2.IX* и *3.IX*. Соответственно, при повышении температуры рост абсолютных величин скоростей реакций атомов и радикалов с молекулами возрастает намного сильнее, чем скорость межмолекулярных реакций. В цепных процессах возрастание скорости с температурой



**Рис. 2.IX.** Зависимость константы скорости от температуры при энергиях активации, равных: 1 – 67 и 2 – 210 кДж/моль.



**Рис.3. IX.** Зависимость температуры перегиба функции  $k(T)$  и величины  $\beta_{max}$  от энергии активации (кДж/моль): 1– 67; 2 –210. Прямая 3 – значение  $k/k^0$  в точке перегиба.

намного усиливается в силу описанной в следующем параграфе специфической зависимости концентраций активных промежуточных частиц от температуры.

Рассмотрим теперь характер зависимости  $\beta$  от  $T$  и  $k^0$ . Очевидно, что при данной энергии активации температурная зависимость константы скорости наиболее сильная при температуре, соответствующей перегибу на графике функции  $k(T)$ , как это видно на *рис. 2.IX* и *3.IX*. Температура перегиба соответствует нулевой величине производной функции (11.IX) по температуре и равна [18,20,22]:

$$T_{\text{пер}} = \frac{E}{2R}. \quad (13.IX)$$

Энергии активации реакций свободных атомов и радикалов, определяющих основные закономерности горения газов, лежат в основном в интервале 25–70 кДж/моль. Поскольку  $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ , то из выражения (13.IX) следует, что перегиб кривой  $k(T)$ , т.е. прогрессивный рост функции  $k(T)$  с температурой, даже для весьма активных атомов и радикалов, характеризующихся малыми энергиями активации, наступает лишь выше 1500 К, причем после перегиба наклон кривой уменьшается не сильно. Например, при энергии активации, равной 25 кДж/моль повышение температуры на 500 К выше температуры перегиба (1500 К) приводит к уменьшению  $\beta$  менее, чем на 10%.

Из выражений (10.IX) и (13.IX), следует, что независимо от энергии активации величина константы скорости при температуре перегиба равна [18,20,22]:

$$k_{\text{пер}} = \frac{k^0}{e^2} = \frac{k^0}{7,4} \quad (14.IX)$$

Подставив в уравнение (11.IX) выражение для  $T_{\text{пер}}$  из (13.IX) и величину  $k_{\text{пер}}$  из (14.IX), получаем связь максимальной температурной зависимости константы скорости с энергией активации:

$$\beta_{\text{max}} = \frac{4k^0 R}{e^2 E} \quad (15.IX)$$

которая показывает, что при одинаковых величинах предэкспоненциальных множителей наиболее сильная зависимость константы скорости от температуры, т.е. величина  $(\frac{\partial k}{\partial T})_{\text{max}}$ , также как и  $\frac{\partial k}{\partial T}$ , тем больше, чем меньше энергия активации.

Из уравнений (11.IX) и (12.IX) следует еще один важный вывод: при данном  $E$  величина  $\beta$  тем больше, чем больше  $k^0$ . Это значит, что большой эффективный предэкспоненциальный множитель, определенный из данных по изучению брутто-реакции, обуславливает сильную температурную зависимость эффективной константы скорости. Но такой множитель не является характеристикой элементарной реакции и не соответствует физическому смыслу предэкспоненциального множителя константы скорости.

### §3. Температурная зависимость эффективных величин констант скорости

Как было сказано также в главе I, многие положения и методы теорий горения и химической кинетики основаны на необоснованных представлениях о сильной температурной зависимости константы скорости обеспечивается при большой энергии активации (например, [3], с. 289, [5], с. 25, [2] с. 90). В работах [18,21,22], однако, показано, что эти представления справедливы по отношению не к абсолютной величине изменения константы, а только к относительной величине ее изменения, т.е. к величине  $\frac{\Delta k}{k}$ . Между тем, скорость реакции определяется не относительной, а абсолютной величиной константы скорости. Изменение скорости с температурой также определяется изменением именно абсолютной величины константы скорости.

Бытующее представление о сильной температурной зависимости константы скорости при большой энергии активации связано с использованием эмпирических величин констант скорости ( $k_{\text{эмп}}$ ) и энергий активаций ( $E_{\text{эмп}}$ ),

определенных изданных по изучению брутто-реакции. При определении этих величин химический процесс необоснованно представляют в виде одностадийной реакции второго или первого кинетического порядка. Эмпирические величины  $E_{\text{эмп}}$  и предэкспоненциального множителя ( $k_{\text{эмп}}^0$ ) константы определяют из логарифмической зависимости измеренной скорости или пропорциональной ей величины от обратной величины температуры, также необоснованно допуская, что температурная зависимость скорости соответствует закону Аррениуса. Поскольку скорости реакций горения большие и от температуры зависят сильно, то получающиеся условные величины  $k_{\text{эмп}}^0$  и  $E_{\text{эмп}}$  оказываются тоже очень большими и противоречат физическому смыслу указанных кинетических параметров. В частности, величины  $k_{\text{эмп}}^0$  оказываются в тысячи раз больше числа бинарных столкновений. Сильно завышенными оказываются также «энергии активации». Значения этих параметров, приписываемые данной реакции, являются лишь эмпирическими и условными, поэтому изменяются с изменением условий реакций.

Из правил дифференцирования следует, что изменение величины  $\ln k$ , т.е.  $\Delta \ln k$ , используемое при определении эмпирических величин энергий активации, равносильно изменению относительной величины изменения константы скорости. Это создает неправильное представление о более сильной температурной зависимости констант скорости с большой энергией активации. На этом представлении основан метод учета реакции только в узкой зоне вблизи максимальной температуры, использования « $\delta$ -функции», разложения экспоненты константы скорости (например, [2,3,5]). Между тем, как это следует из сказанного выше и из рисунков 2.IX, 3.IX, 2.I глав IX и I, константы скорости реакций исходных молекул между собой с температурой изменяются крайне слабо и узкая зона роста самих констант скорости не образуется. В реальных процессах горения узкая зона реакции не реализуется, поскольку в силу малых энергий активации атомы и радикалы с большой скоростью реагируют с исходными реагентами также при невысоких температурах.

Наблюдаемое на практике резкое ускорение реакций горения с температурой происходит не в результате большой энергии активации межмолекулярных реакций, а в силу специфического, принципиально другого характера зависимости скорости цепной реакции от температуры (см. §5).

#### §4. О некоторых попытках описания температурной зависимости скорости цепного горения

Как было сказано выше, до последнего времени для описания температурной зависимости скорости реакции горения газов использовали закон Аррениуса, пренебрегая температурой зависимости концентрации расходуемых вещества и цепным характером процесса. Нередко закон Аррениуса приписывали также к скорости цепных процессов. Например, в рабо-

те [24] говорится, что температурная зависимость скорости ряда разветвленно-цепных процессов «очевидно, должна следовать закону Аррениуса». Из сказанного же в §1 следует, что какими бы не были не уточненные в этом предположении цепные процессы, скорость реакции не может соответствовать закону Аррениуса. В работе же [25] утверждается что температурные зависимости скоростей лимитирующей стадии и саморазогрева и цепного процесса в целом одинаковы. Но не сказано, каковы эти зависимости.

В главе VIII было отмечено, что утверждения о несравненно более сильном влиянии температуры на скорость по сравнению с влиянием размножения носителей цепей, а также пренебрежение температурной зависимостью кинетики изменения концентрации носителей цепей, мотивируются высказыванием о зависимости скорости от температуры экспоненциально, а от концентраций активных частиц лишь по степенному закону [3,11,26]. Между тем, концентрации активных промежуточных продуктов зависят от температуры несравненно сильнее, чем экспоненциальная функция  $e^{-\frac{E}{RT}}$  (например, [18,20,27]). При попытках же описать зависимость измеренных величин скорости реакции горения от температуры аррениусовской функцией «энергия активации» одной и той же реакции оказывается разной в зависимости от условий протекания горения. [28–32]. Такие «энергии активации», оказывающиеся обычно чрезмерно большими и превышающими иногда 700 кДж/моль, не соответствуют реальным энергетическим барьерам реакций и являются результатом того, что характер температурной зависимости скорости реакций горения качественно отличается от закона Аррениуса. Кроме того, функция Аррениуса не описывает наблюдаемое в экспериментах скачкообразное изменение скорости при переходе во взрыв.

В монографиях [33,34] приводится следующее выражение для температурной зависимости скорости разветвленно-цепного процесса в условиях превышения скорости обрыва цепей над скоростью разветвления т.е. в отсутствии горения:

$$W = \frac{A \exp(-\frac{E}{RT})}{1 - B \exp(-\frac{E_1}{RT})}, \quad (16.IX)$$

где  $E$  и  $E_1$  – эффективные энергии активации,  $A$  и  $B$  – некоторые независимые от температуры величины.  $R$  – газовая постоянная. Физический смысл величин  $A$  и  $B$  не объяснен. Зависимость концентрации реагента от температуры не учтена. Выражение относится к режиму, в котором скорость реакции в явном виде не зависит от времени. Это выражение получено на основе следующей формулы для стационарной длины реакционных цепей, полученной в [33,34]:

$$\nu = \frac{\alpha}{\beta - \delta}, \quad (17.IX)$$

где  $\alpha, \beta, \delta$  – соответственно, вероятности продолжения, обрыва и разветвления цепей.

Формула (17.IX), использованная также в работах некоторых других авторов, не соответствует режиму горения, так как при  $\delta > \beta$ , длина цепи оказывается отрицательной, т.е. не имеющей физического смысла.

## §5. Закон экспоненты в положительной экспоненте

Пример крайне сильной температурной зависимости скорости газозных реакций горения был приведен в главе VIII. Закономерность заключается в том, что, скорость реакции в стехиометрической смеси  $H_2$  с  $O_2$  при 1 атм. с 823К крайне мала и практически не поддается измерению. При нагревании до 853К скорость реакции (0) непосредственно между этими молекулами возрастает лишь на 5%. Между тем, в эксперименте смесь воспламеняется и выгорает за малые доли миллисекунды, т.е. скорость от температуры зависит несравненно сильнее, чем экспоненциальная функция. Из этого примера очевидно, что характер температурной зависимости скорости принципиально отличается от используемого традиционно экспоненциального закона. Другие примеры рассматриваются ниже в настоящей главе и в разделе, относящемся к детонации.

Анализ уравнений цепного горения [35] и экспериментальные исследования [18,36,37] показали, что зависимость скорости горения от температуры обусловлена в основном чрезвычайно сильной температурной зависимостью концентраций носителей цепей. Функциональный характер этой зависимости следует из приведенного ниже рассмотрения кинетики изменения концентраций носителей цепей и исходных реагентов.

Как было показано в предыдущей главе, при атмосферном давлении и повышенных давлениях так же, как и при крайне низких давлениях, в пламени исходные реагенты расходуются практически только по цепному пути. Суммарная скорость изменения концентраций носителей цепей в химических реакциях равна:

$$dn/dt = w_o + (f - g)n = w_o + \varphi n. \quad (19.IX)$$

Смысл величин  $w_o$ ,  $f$  и  $g$  аналогичен тому смыслу, который был объяснен в предыдущих главах. Из уравнения (19.IX) видно, что в каждый момент времени и при любых данных величинах  $f$  и  $g$  скорость изменения концентрации НЦ находится в обратной связи с самой концентрацией  $n$ . При этом, если  $f > g$ , то обратная связь положительная, и, значит, величина  $n$  экспоненциально зависит от разности  $f - g$  и возрастает во времени с прогрессирующим ускорением даже при постоянной температуре. В величину  $f$  входит эффективная величина константы скорости разветвления  $k_p$  цепей со своим фактором Больцмана:

$$f = 2k_1[B] = 2k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}}[B], \quad (20.IX)$$

Поскольку величина  $n$  и, согласно уравнению (18.IX) также  $W$ , экспоненциально зависят от  $f$ , которая в свою очередь экспоненциально зависит от температуры, то зависимость  $n$  и  $W$  от температуры при  $f > g$  представляет собой экспоненту, в положительном показателе степени которого находится аррениусовская функция с энергией активации лимитирующей стадии. И поскольку такая зависимость в виде «фактора Больцмана в положительном показателе степени экспоненты» осуществляется при каждой данной температуре, то она выполняется также в ходе горения. Этот специфический характер функциональной зависимости скорости реакции, количественно подтвержденный экспериментом [18,36,37], определяет наблюдаемый чрезвычайно сильный рост скорости реакций цепного горения от температуры.

Таким образом, получила объяснение также наблюдаемая крайне сильная температурная зависимость скорости реакции горения, принципиально отличная от закона Аррениуса.

После начальных стадий воспламенения, т.е. при  $t > t_0 \approx 2.5/j$ , когда уже в уравнениях (18.IX) и (18.IX) можно пренебречь величиной  $\omega_0$ , интегрирование уравнения (19.IX) с учетом выражения  $f$  по формуле (4) и температурной зависимости  $k_p$  приводит к выражению [35,37]:

$$n = n_0 \exp \int_{t_0}^t \left[ f_0 \exp \left( -\frac{E_p}{RT} \right) - g \right] dt. \quad (21.IX)$$

Здесь  $n_0$  – концентрация НЦ при  $t_0$ ,  $E_p$  – энергия активации разветвления,  $f_0$  равна  $2k_p^0[B]$ , где  $k_p^0$  – предэкспоненциальный множитель константы скорости  $k_p$ .

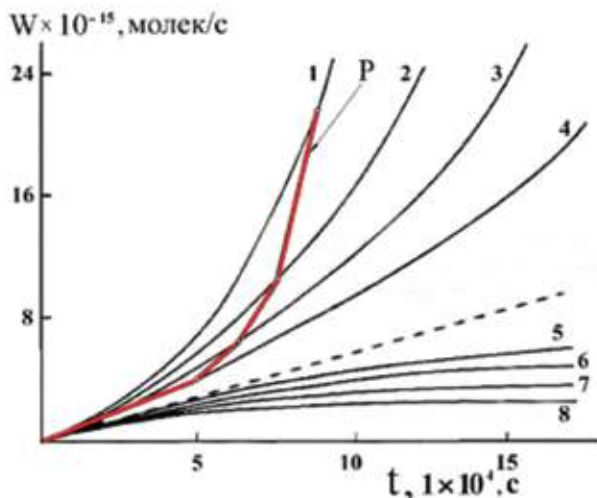
Подставив выражение (21.IX) в уравнение скорости цепного процесса (18.IX) получаем:

$$\frac{W}{[B]} = k_p n_0 \exp \int_{t_0}^t \left[ f_0 \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) - g \right] dt. \quad (22.IX)$$

Количественная проверка этого выражения экспериментом приведена в §7.

Поскольку по разветвленно-цепному пути протекает большинство реакций горения газов, то этот закон относится к большинству газофазных процессов горения.

Из выражения (22.IX) видно, что в режиме цепного горения рост удельной скорости разветвленно-цепного процесса с температурой вызван не только увеличением константы скорости  $k_p$ , стоящей перед  $n_0$ , но в еще



**Рис. 4.IX.** Изменение скорости процесса во времени при постоянных значениях фактора разветвления  $\phi \cdot 10^{-4}$  ( $\text{с}^{-1}$ ), равных: 1 – 0,514; 2 – 0,367; 3 – 220; 4 – 0,147; 5 – (–0,147); 6 – (–0,22); 7 – (–0,367); 8 – (–0,514), а также в ходе саморазогрева

большей мере сильным ростом концентрации носителей цепей, согласно экспоненциальному множителю, который содержит в положительном показателе степени величину  $f$  и, значит, константу  $k_p$  с ее фактором Больцмана. Скорость развивающегося цепного процесса возрастает под воздействием одновременно двух ускоряющих факторов: развивающейся цепной лавины и повышения температуры. При повышении температуры подынтегральная функция в (22.IX) экспоненциально возрастает. Еще сильнее возрастает экспоненциальный множитель величины  $n_0$ , тем интенсивнее развивается цепная лавина и сильнее ускоряется цепной процесс. Такой характер самоускорения реакции представлен на *рис. 4.IX*. Номера 1–5 соответствуют кривым роста скорости на начальных стадиях разветвленно-цепной реакции при постоянных температурах:  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$ . С переходом от температуры к температуре происходит возрастание величины  $j$ . Красная кривая же на *рис. 4.IX* соответствует росту скорости в ходе повышающейся температуры.

В общем виде обратная связь между  $n_i$  и  $\frac{\partial n_i}{\partial t}$  следует из системы уравнений, учитывающих разного типа реакций активных частиц, в том числе между собой [38]. Произведения концентраций активных частиц, молекулярных реагентов, а также констант скорости реакций входят в величины скоростей  $W_j$  элементарных реакций, стоящие в правой части уравнений, относящихся ко всем компонентам. Наличие диффузионного члена не устраняет указанную обратную связь. Система уравнений, учитывающая реакции всех компонентов, так же, как и относящаяся к одной активной частице, вообще говоря, не линейна. Но в каждой точке пространства и в каж-

дый момент времени поведение ее решений определяется свойствами линеаризованной системы, куда входит и вклад диффузионных членов. Концентрации всех активных частиц изменяются по закону  $\exp(\Phi t)$ , где  $\Phi$  играет роль критерия  $\phi$  в формуле (19.IX) и равна разности величин  $f_i$  и  $g_i$ , являющихся аналогами  $f$  и  $g$ . Произведения констант скорости на концентрации, относящиеся к разветвлению и к обрыву цепей, входят в  $\Phi$ , соответственно, с положительным и с отрицательным знаком. Положительная величина  $\Phi$  соответствует превышению скорости разветвления над обрывом. Отрицательная же  $\Phi$  относится к превышению скорости обрыва над разветвлением. Очевидно, что входящие в  $\Phi$  константы скорости и, значит, величина  $\Phi$  с изменением температуры изменяются. Однако экспоненциальный характер зависимости концентраций активных частиц от  $\Phi t$  сохраняется. Скорость разветвления и, значит, величина  $f_i$  со своими факторами Больцмана зависят от температуры намного сильнее, чем скорость обрыва и, значит,  $g_i$ . Поэтому при  $f_i > g_i$  с повышением температуры скорость цепной реакции возрастает фактически по «двойной экспоненте», аналогично показанному уравнением (21.IX).

Таким образом, благодаря установлению цепной природы реакций горения в области атмосферного давления, получили объяснение такие фундаментальные особенности этих процессов, как: очень большие скорости, скачкообразное самоускорение при взрыве, очень сильная зависимость от температуры, от ингибиторов и промоторов.

## §6. Теория воспламенения газов при нагревании

Воспламенение, вызванное повышением температуры, широко распространено в технике и в быту, является также необходимой стадией распространения пламени и детонации. Актуальность выявления самовоспламенения газов при разогреве определяется также проблемой взрывобезопасности. Объяснение воспламенения газов при нагревании, приводимое в теории теплового горения и в работах, использующих положения этой теории, основано на модели одностадийной реакции валентно-насыщенных соединений [1–17]. Между тем, как было показано выше, газофазные межмолекулярные газофазные реакции крайне медленны, выделяющееся тепло практически полностью отводится теплопроводностью, и саморазогрев фактически отсутствует. Такие 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 главе VIII, вследствие крайне малых скоростей межмолекулярных реакций также малы абсолютные величины роста их скорости при нагревании внешним источником даже до 4000K (см. также *рис. 2.IX*). Таким обра-

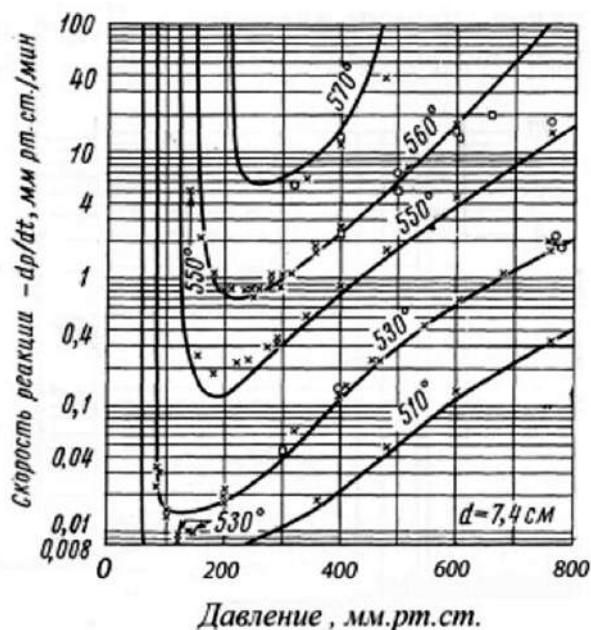


Рис.5.IX. Начальные скорости реакции вне области самовоспламенения при различных начальных температурах и давлениях

зом, 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 экспериментальному изучению наблюдаемого брутто процесса при том же допущении об одностадийности. Причины горения, протекающего вопреки очень большим энергиям активации, ранее не рассматривались. Оставались без объяснения также закономерности, перечисленные в главе VIII.

Воспламенение, вызванное нагреванием в области атмосферного давления, получило объяснение в работах [37,39], в которых было установлено, что крайне медленная реакция между  $H_2$  и  $O_2$ , протекающая при таких давлениях в нагретом газе вне области воспламенения, является цепным процессом. На основании экспериментальных данных, приведенных в монографии [40] (рис. 5.IX), было показано, что даже непосредственно под третьим пределом, лишь на 0,2% ниже критической температуры, характеристическое время реакции и, значит, тепловыделения, более 700 раз превышает время теплоотвода. Поэтому, саморазогрев не регистрируется. Вместе с тем, в этих условиях измеренные скорости расходования  $O_2$  во много

десятков раз больше, чем скорость реакции (0) непосредственно между молекулами  $H_2$  и  $O_2$ . При каждой данной температуре скорость этой медленной реакции возрастает, достигая стационарного значения. При повышении же начальной температуры, величина этой скорости, стационарной при каждой температуре, прогрессивно возрастает. Поскольку в этих условиях  $g > f$ , то скорости реакции соответствует выражение:

$$W_{ст} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \omega_o \left\{ 1 + \frac{k_1[O_2]}{g-f} [1 - e^{-(g-f)t}] \right\}, \quad (23. IX)$$

формально аналогичное известному из теории цепных реакций [1], однако с другим функциональным характером величины  $g$ . Из этой формулы видно, что при временах  $t$ , превышающих величину  $4/(g-f)$ , второй член квадратной скобки намного меньше единицы, и реакция при каждой данной температуре стационарная. Абсолютный рост величины  $\omega_o$ , вызванный нагреванием, крайне мал, поскольку мала сама  $\omega_o$ . Величины же  $k_1$  и, значит,  $f$ , благодаря своим большим величинам, возрастают сильно. При этом, поскольку скорость обрыва и, значит,  $g$ , от температуры зависят слабо, то при повышении температуры возрастающая величина  $f$  приближается к  $g$ , знаменатель дроби уменьшается, и величина  $W_{ст}$  гиперболически возрастает. При дальнейшем нагревании и приближении величины  $f$  к  $g$  второй член квадратной скобки приближается к единице и сказывается уменьшение квадратной скобки. В итоге отношение скобки к знаменателю стремится к величине  $t$ , согласно правилу Лопиталя.

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

$$n = n_o \left[ e^{(f-g)(t-t_o)} - 1 \right], \quad (24. IX).$$

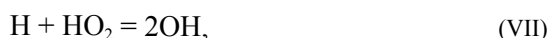
Начинает прогрессивно возрастать также скорость цепного процесса. В этом режиме реакции удобнее заменить знаки числителя и знаменателя в фигурной скобке уравнения (20) на обратные. Тогда это уравнение запишется в виде:

$$W = -\frac{d[O_2]}{dt} = \omega_o \left\{ 1 + \frac{k_b[O_2]}{f-g} [e^{(f-g)t} - 1] \right\}. \quad (25. IX)$$

Непосредственно над критическим условием и в самые начальные времена, когда величина квадратной скобки пока близка к нулю, скорость цепной реакции лишь очень мало превышает скорость подпредельной реакции. 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 процесса развивается при совместном 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 [41,42].

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  $\text{HO}_2$  заменяется на активный радикал  $\text{OH}$ .

По механизму, описанному в [37,39,42], 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 и детонации [43].

## §6. Цепной характер начала воспламенения при переходе через предельную температуру

В превышения скорости обрыва цепей над разветвлением, т.е. при  $f < g$ , протекание процессов горения газов и следующие их закономерности, также не находившие ранее объяснения величина  $n$  согласно (19.IX) достигает стационарного значения:

$$n_{\text{ст}} = \frac{\omega_o}{g - f}. \quad (26.\text{IX})$$

Поскольку константа скорости реакции (0) крайне мала [44,45] и, значит, крайне мала также  $\omega_o$  то концентрация  $n_{\text{ст}}$  очень низка, даже если обрыв быстрее разветвления лишь ненамного. Соответственно, крайне мала скорость цепного процесса, как это видно из выражения (18.IX). Показателем того, что в этом режиме скорость процесса крайне мала, является, как было сказано в главе VIII, предотвращение реакции полностью малыми присадками ингибиторов, блокирующих цепной путь.

Прежде чем сопоставить вывод теории о характере функциональной зависимости скорости реакции от температуры, соответствующей уравнению

(22.IX), обратим внимание также на следующие особенности этой зависимости. От температуры величина  $f$  зависит сильнее, чем эффективная константа скорости обрыва цепей  $g$ . Поэтому, с повышением температуры обратная связь между  $dn/dt$  и  $n$  при  $f > g$  экспоненциально усиливается. Соответственно, во времени экспоненциально повышается темп прогрессирующего роста концентраций активных частиц и скорости реакции. Другая особенность заключается в том, что скорость, так же, как и характер ее изменений во времени и с температурой качественно разный в зависимости от знака фактора  $\varphi = f - g$ . Это определяет рассматриваемые ниже критические явления.

В реакторе диаметром 7,5 см при 100 кПа и температурах выше 830 К стехиометрическая смесь  $H_2$  с  $O_2$  самовоспламеняется [40]. Ниже этой температуры реакция несравненно медленнее и нет прогрессирующего самоускорения. Для выяснения роли изменения кинетики концентрации НЦ в температурной зависимости скорости рассмотрим реакцию сначала при 829 К, при которой самовоспламенения нет. Выберем такие условия, при которых  $f/g = 0,99$ , т.е. обрыв быстрее разветвления на 1%. Выше было показано, что если  $f < g$ , то величина  $n$ , т.е. в данном случае концентрация атомов Н, достигает стационарного значения, определяемого выражением (23.IX). При подстановке этого значения  $n$  в формулу (12) получается следующее уравнение для стационарной скорости:

$$W_{ст} = - \frac{d[O_2]}{dt} = w_o \left\{ 1 + \frac{k_b[O_2]}{g-f} \right\} \quad (27.IX)$$

Для удобства представим разность  $\varphi = f - g$  в виде:

$$\varphi = f \left( 1 - \frac{g}{f} \right) \quad (28.IX)$$

С учетом значения  $f$ , согласно выражениям (23.IX) и (25.IX), получаем более удобный вид уравнения (24.IX):

$$W_{ст} = w_o \left[ 1 + \frac{1}{2 \left( \frac{g}{f} - 1 \right)} \right]. \quad (24a.IX)$$

Вследствие очень малой величины  $w_o$  также крайне мала скорость процесса  $W_{ст}$  даже если  $f$  меньше  $g$  лишь на 1%. Действительно, в этих условиях  $[O_2] = 4,92 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>. Константа скорости  $k_o$  равна  $6 \cdot 10^{13} \exp(-26800 K/T)$  см<sup>3</sup>моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> [44,45]. При этих значениях  $[H_2]$ ,  $[O_2]$  и  $k_o$  величина  $w_o$  близка к  $10^{-11}$  моль. см<sup>-3</sup>.с<sup>-1</sup>. Соответственно, величина  $W_{ст}$ , рассчитанная по выражению (23a.IX), равна лишь  $\approx 5 \cdot 10^{-10}$  моль.см<sup>-3</sup>.с<sup>-1</sup>. При такой скорости для расходования хотя бы 1%  $O_2$  потребуются около ста секунд, что в 250 раз больше характеристического времени теплоотвода, рассчитываемого по известной формуле Эйнштейна–Смолуховского. Поэтому саморазогрева фактически нет.

Рассмотрим теперь кинетику этого процесса при том же давлении 100кПа, но при такой постоянной температуре  $T_0$ , при которой разветвление превалирует над обрывом, причем лишь на 1%, т.е.  $f/g = 1,01$ . Поскольку константа скорости реакции (I) равна  $1,9 \cdot 10^{14} \exp(-8350\text{K}/T)$  [23], то для этого требуется повысить температуру на  $2^\circ$  над прежним значением. Интегрирование уравнения (19.IX) в начальных стадиях процесса в замкнутом объеме приводит к выражению, по форме аналогичному приведенному в [32]:

$$(H) = \frac{\omega_o}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1), \quad (26.IX)$$

но, как было сказано, с другой зависимостью  $\varphi$  от концентраций и от температуры. Из выражений (18.IX) в (22.IX) получается следующее уравнение скорости ( $W_b$ ) в режиме горения, аналогичное приведенному в [1]:

$$W_b = - \frac{d[O_2]}{dt} = \omega_o \left[ 1 + \frac{k_p [O_2]}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \right]. \quad (27.IX)$$

В условиях  $f > g$  величина  $n$  и скорость  $W_b$  в начале реакции прогрессивно возрастают даже при постоянной температуре, пока не сказывается расхождение исходных реагентов. Это цепное воспламенение. Как мы видим, для реализации такого воспламенения повышение температуры не является необходимым, что и подтверждает экспериментальные данные, например, рисунков 3а.VIII и 3б.VIII главы VIII.

При учете приведенных выше значений  $k_b$ ,  $[O_2]$  и  $\omega_o$  выражение (27.IX) можно записать в виде:

$$W_b = 10^{-11} [1 + 50(e^{\varphi t} - 1)]. \quad (27a.IX)$$

Величина  $f$ , рассчитанная по уравнению (20.IX), равна  $7,48 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ . Согласно формуле (25.IX), этому значению  $f$  и величине  $f/g = 1,01$  соответствует  $\varphi = 748 \text{ c}^{-1}$ . Поэтому при 831К спустя лишь 0.004с после начала цепной реакции, ее скорость возрастает фактически пропорционально  $e^{748t}$ . К этому моменту времени величина  $W_b$ , рассчитанная по выражению (25a.IX), равна  $9,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , что в 19 раз больше, стационарной скорости  $W_{cm}$ , т.е. максимальной скорости, достижимой вне области воспламенения. Через еще одну миллисекунду скорость процесса достигает величины  $2 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и превышает стационарную скорость  $W_{cm}$ , более, чем в 40 раз и величину  $\omega_o$  более 2000 раз. Описанное изменение кинетики реакции находится в согласии с численным расчетом, учитывающим ключевые реакции и общепринятые константы скорости [42].

Мы видим, что повышение начальной температуры  $T_0$  лишь на 2К над 829К с переходом через значение, соответствующее изменению знака раз-

ности  $f - g$ , переводит кинетику изменения концентрации НЦ и развития процесса из стационарного режима в качественно другой режим: в режим прогрессирующего самоускорения, обеспечивая большие скорости. Это и есть критическое явление. Поскольку новая температура также принята неизменной, то быстрый рост скорости вызван только цепной лавиной. В указанных начальных стадиях самоускорение реакции, действительно, фактически не сопровождается саморазогревом, поскольку ко времени 0,005 с успевают расходоваться лишь  $2 \cdot 10^{-5}$  доли  $H_2$  и  $O_2$ . Кроме того, на этих стадиях характеристическое время реакции пока намного больше соответствующего времени теплоотвода. Саморазогрев начинает сказываться только при дальнейшем развитии цепной лавины, дополнительно усиливая ее.

Рассмотрим теперь рост скорости реакции, протекающей уже в режиме цепной лавины при повышении температуры, например, с 831К до 833К. При этом величина  $f$ , согласно выражению (20.IX), в силу экспоненциального роста  $k_p$  возрастает в 1,024 раза. Даже если не учитывать некоторое уменьшение величины  $g$ , то в результате повышения температуры на эти  $2^\circ$  величина  $\varphi$  возрастет почти в 3,5 раза и станет равной  $\approx 2600 \text{ с}^{-1}$ . Значит, спустя, например, 0,003 с после повышения температуры с 831К до 833К скорость процесса только за счет цепной лавины согласно формуле (27а.IX) станет равной  $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Это в 20 с лишним раз больше, чем значение скорости, достигаемое за такое же время после установления температуры 331К.

В отличие от цепного механизма модель реакции между исходными реагентами, используемая в тепловой теории горения, не способна объяснить наблюдаемую резкость изменения скорости процесса при изменении температуры на несколько градусов. Например, при энергии активации 220 кДж/моль повышение  $T_0$  с 829К на те же 2К увеличивает скорость реакции лишь на 3,6%. Это в тысячи раз меньше, чем рост скорости при цепном механизме за первые 0,005 с. Кроме того, при энергии активации, равной 220 кДж/моль скорость одностадийной реакции в несколько тысяч раз меньше наблюдаемой скорости. Как было сказано выше, при рассматриваемых в данном примере температурах характеристическое время реакции непосредственно между  $O_2$  и  $H_2$ , в сотни раз больше времени теплоотвода. Увеличение ее скорости на 3–4% не может привести к выполнению условия теплового воспламенения (3.II).

В горючих смесях, подобных водородо-воздушной смеси, разогрев в отсутствии цепной лавины не может привести к тепловому воспламенению. Действительно, из приведенного примера видно, что вне области воспламенения цепная реакция может протекать со сколько-нибудь заметной скоростью если скорость разветвления цепей меньше скорости обрыва лишь очень мала, т.е. если  $f$  меньше  $g$  ненамного. При разогреве величина  $f$  экспоненциально возрастает, в то время как  $g$  слабо уменьшается. Как было показано выше, уже в результате небольшого саморазогрева, несравненно меньшего, чем это необходимо для теплового вос-

пламенения, величина  $f$  становится больше  $g$ , смесь входит в область цепного воспламенения и воспламеняется в результате возникновения цепной лавины.

Рассмотренная выше зависимость кинетики горения водорода является примером того, что правильная интерпретация закономерностей процессов, в том числе горения, возможна только при учете температурной зависимости изменения концентраций.

Высокая химическая активность атомов и радикалов обеспечивает большие скорости реакции и тепловыделения, сильную температурную зависимость этих скоростей также при неразветвленно-цепном механизме [37]. Примерами цепно-теплого взрыва в неразветвленно-цепных процессах являются взрывы при хлорировании водорода и распаде гидразина (глава XIV).

Таким образом, теория неизотермических цепных процессов объясняет следующие закономерности, не находившие ранее объяснения: наблюдаемые большие скорости реакций горения; очень сильную температурную зависимость скорости реакций горения, качественно отличную от закона Аррениуса; скачкообразный характер изменения скорости при варьировании начальной температуры в окрестности значения, соответствующего равенству скоростей разветвления и обрыва цепей.

## §7. Проверка теории температурной зависимости скорости реакции цепного горения экспериментом

Зависимость (27.IX) была экспериментально проверена на примере модельного РЦП – горения  $H_2$  с  $O_2$  вблизи первого предела воспламенения [36]. Реакция проводилась при разных температурах, поддерживаемых постоянными в каждом опыте с помощью термостата. Проводилась скоростная регистрация давления, хемилюминесценции и температуры (рис. 6.IX). Время достижения максимальной скорости реакции, отсчитанное после периода индукции, составляло 0,36–0,5 с, что в тысячи раз превышало время теплоотвода. Рассматривались небольшие глубины превращения, при которых можно пренебречь расходом  $O_2$ , т.е. считать подинтегральную функцию в выражении (26.IX) при каждой заданной температуре постоянной. Благодаря низким давлениям смеси, лишь ненамного превышающим  $P_1$ , гетерогенному обрыву цепей, отводящему энергию рекомбинации, и большой скорости кондуктивного теплоотвода обеспечивалась практическая изотермичность процесса при каждой заданной температуре. Поскольку, таким образом, саморазогрев весьма невелик и практически одинаков при заданных начальных температурах, как это видно также из осциллограмм, то при рассмотрении отношения скоростей с большой точностью можно было пренебречь его вкладом. Это позволило представить уравнение (27.IX) в виде:

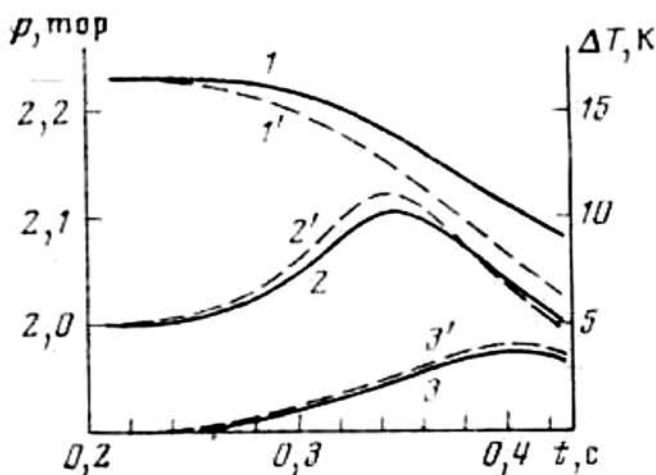


Рис. 6.IX. Осциллограммы давления (1,1'), хемилюминесценции (2,2') и температуры (3,3') при 768 К (1,2,3) и 773 К (1',2',3').

$$W/[O_2]_0 = \frac{k_1[H_2]_0}{2(1 - \frac{1}{P_0})} \exp \left\{ [2k_1^0 [O_2]_0 \exp \left( -\frac{E_1}{RT} \right) - k_{\text{гет}}] (t - t_0) \right\}. \quad (28.IX).$$

В этом выражении  $E_1$  — энергия активации лимитирующей стадии — акта разветвления, равная 70 кДж/моль, а  $k_{\text{гет}}$  — константа скорости гетерогенной гибели атомов Н, равная  $2k_1[O_2]_1$ , где  $[O_2]_1$  — концентрация  $O_2$  на первом пределе воспламенения, измеряемая в этих же опытах, как это было показано в главе 5. По этой формуле определялось отношение скоростей цепной реакции, протекающей при указанных двух разных температурах. В таблице 2 в качестве примера приведены результаты эксперимента и результаты расчетов по формуле (28.IX). В последнем столбце представлен рассчитанный рост скорости, который имел бы место, если бы ее температурная зависимость была бы выражена законом Аррениуса.

Как видно из табл. 2, наблюдаемое увеличение скорости, вызванное повышением температуры, находится в хорошем согласии с рассчитанным по уравнению (28.IX) и намного превышает то увеличение, которое следовало ожидать по закону Аррениуса. Небольшой рост во времени расчетного отношения скоростей во втором столбце обусловлен тем, что расходование  $O_2$  в расчетах не учитывалось, и, соответственно, расчетная скорость во времени несколько возрастала.

Таблица 1.IX

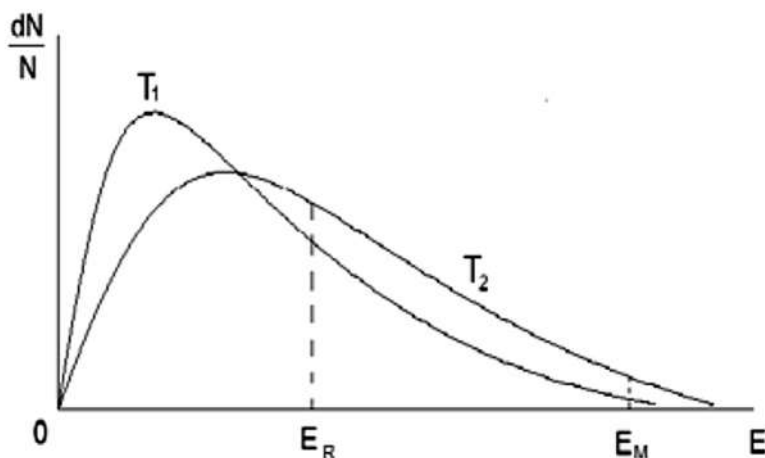
$t - t_0, \text{с}$	Отношение скоростей реакции при температурах 773К и 768 К		
	Эксперимент	Расчет по формуле (28.IX)	Расчет по формуле Аррениуса
0,06	1,60	1,45	1,05
0,08	1,70	1,62	
0,10	1,62	1,75	

Наблюдаемому росту скорости, вызванному данным повышением температуры, формально соответствует энергия активации, равная 460 кДж/моль. Между тем, константа скорости лимитирующей стадии процесса: реакции (1), равна лишь 70 кДж/моль. Скорость процесса равна скорости лимитирующей реакции (I), равной  $k_1[\text{O}_2][\text{H}]$ . Поэтому, разность этих двух величин равную 390 кДж/моль, является эффективной энергией активации роста концентрации атомов H. Мы видим, что в согласии с законом экспоненты в положительной экспоненте (22.IX) рост атомов H значительно более сильный чем рост константы скорости разветвления цепей.

### §8. Особенности энергетики цепного горения в условиях саморазогрева

Различия закономерностей реакций, протекающих по тепловому пути от особенностей цепных процессов, определяются, прежде всего, различием физико-химических механизмов использования системой химической энергии реагентов для самоускорения реакции. На *рис. 7.IX*, приведенном из работы [46] где это различие рассматривается с точки зрения молекулярно-кинетической теории, приведена функция распределения молекул по энергиям (распределение Больцмана) при двух температурах. На оси абсцисс значению  $E_M$  соответствует энергия активации реакции исходных молекул между собой. Значение же  $E_R$  – энергия активации лимитирующей реакции исходных молекул с носителями цепей, осуществляющими цепной механизм.

В ходе развивающегося цепного воспламенения даже при неизменной температуре, т.е. без смещения кривой распределения частиц по энергиям, происходит прогрессирующий рост концентраций активных частиц – носителей цепей. Соответственно, если скорость размножения НЦ преобладает



**Рис. 7.IX.** Равновесное распределение частиц по энергиям при двух температурах.  $E_R$  и  $E_M$  – энергии активации реакций радикала с молекулой и молекул между собой, соответственно.

над скоростью их гибели, то прогрессирующим образом возрастает также количество молекулярных реагентов, вступающих в реакцию с этими активными частицами, т.е. происходит усиливающееся самоускорение цепного процесса, не требующее саморазогрева. Это значит, что даже если температура неизменна и неизменна доля молекулярных реагентов, соответствующая площади между кривой 1, осью абсцисс и вертикальной штриховой линией  $E_R$ , скорость цепного процесса возрастает в силу разmultiplication НЦ.

Из *рис. 6.IX* видно, что доле молекулярных реагентов, способных реагировать между собой при температуре  $T_1$ , соответствует очень малая область, заключенная между кривой 1, осью абсцисс и вертикальной штриховой линией  $E_M$ . При реальных энергиях активации межмолекулярных реакции эта доля намного меньше, чем изображена на рисунке.

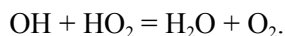
Различия особенностей самоускорения реакции при цепном и нецепном механизмах крайне существенны в неізотермических условиях. При саморазогреве до температуры  $T_2$  функция распределения смещается вправо и количеству исходных молекул, способных вступить в реакцию между собой, соответствует уже несколько большая область, ограниченная кривой 2, осью абсцисс и той же вертикальной штриховой линией  $E_M$ . Увеличением доли исходных молекул, способных реагировать между собой, обусловлено самоускорение межмолекулярной реакции, т.е. тепловое самоускорение. На рисунке видно также, что площадь, ограниченная кривой 2, осью абсцисс и той же вертикальной штриховой линией намного меньше площади, за-

ключенной между кривыми 1 и 2 правее от точки их пересечения. Это значит, что вызванное саморазогревом увеличение числа частиц, способных вступить в межмолекулярную реакцию, несравнимо меньше числа всех нагретых молекул, т.е. энергия, выделившаяся в виде тепла, в основном рассеивается непроизводительно с точки зрения самоускорения реакции. Действительно, это тепло разогревает все компоненты, в том числе, продукты. При этом энергии огромного большинства нагретых исходных молекул все же не хватает для преодоления энергетического барьера и вступления в реакцию. Таким образом, выделившееся тепло отдается окружающей среде, рассеивается. И скорость молекулярной реакции при саморазогреве возрастает крайне мало.

В отличие от доли молекул, вступающих в межмолекулярные реакции, доле молекул, способных реагировать с атомами и радикалами, на *рис. 7.IX* соответствует площадь, ограниченная теми же кривыми распределения частиц по энергиям, осью абсцисс, но вертикальной штриховой линией  $E_R$ , а не  $E_M$ . Видно, что при каждой данной температуре вероятность реакции молекулы исходного реагента при столкновении с активной частицей, благодаря малой энергии активации намного больше, чем вероятность реакции при столкновении с валентно-насыщенной молекулой другого исходного реагента, для которой требуется преодоления значительно большего энергетического барьера.

На *рис. 6.IX* видно также, что при повышении температуры от  $T_1$  до  $T_2$  увеличение количества молекул, способных реагировать с активными частицами, намного больше, чем рост числа молекул, способных реагировать между собой. Эта закономерность была рассмотрена в параграфе 1, посвященном влиянию повышения температуры на константу скорости реакции при различных энергиях активации, присущих свободных радикалов и межмолекулярным реакциям (см. также *рисунки 2.IX, 3.IX* и *рис. 2.I главы I*). Но в разветвленно-цепном процессе происходит также размножение активных частиц, реагирующих с малыми энергиями активации.

При атмосферном и повышенных давлениях так же, как и в области очень низких давлений в развивающемся горении, тепло выделяется в основном в циклах развития цепей, благодаря большим скоростям реакций. Обрыв цепей и, соответственно, тепловыделение происходят также в реакциях диспропорционирования в газовой фазе, например,



Эти реакции с малыми энергиями активации протекают с уменьшением числа свободных валентностей [47,48]. Тепловыделение в этих экзотермических реакциях не компенсирует замедляющее действие обрыва цепей.

### §9. Связь эффективных энергий активации реакций горения с кинетическими характеристиками цепного механизма

Выявленным характером функциональной зависимости скорости РЦП от температуры получают

объяснение также приведенные во многих публикациях неестественно большие значения эффективных энергий активации, разные для одной и той же реакции в зависимости от условий эксперимента. В традиционной форме представления константы скорости в виде:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (29.IX)$$

предполагается что  $A$  и  $E$  постоянные. Следует, однако, учитывать, что величина  $A$  в общем случае является функцией температуры, и константа скорости реакции имеет вид:

$$k = A_o f(T) \exp\left(-\frac{E_o}{RT}\right), \quad (30.IX)$$

где  $E_o$  – истинная энергия активации, равная разности нулевых энергий активированного комплекса и исходных реагентов.

В небольшом интервале температур функцию  $f(T)$ , аналогично [49] можно формально представить в виде аррениусовской функции:

$$f(T) = b \exp(-a/RT), \quad (31.IX)$$

где величины  $a$ , и  $b$  – постоянные выступающие как энергия активации и предэкспоненциальный множитель, соответственно.

Обозначив через  $T_o$  температуру касания функций  $f(T)$  и  $b \exp(-a/RT)$ , из уравнения (31.IX) получаем следующие выражения, связывающие величины  $a$  и  $b$  с функцией  $f(T)$ :

$$a = RT_o^2 [(d \ln f(T)/dT)]_{T_o} \quad (32.IX)$$

$$b = f(T_o) \exp\{T_o [d \ln f(T)/dT]_{T_o}\}. \quad (33.IX)$$

С учетом этих величин в выражении (31.IX) функция  $f(T)$  получается в виде:

$$f(T) = f(T_o) \exp\left\{T_o \left[\frac{d \ln f(T)}{dT}\right]_{T_o} \left(1 - \frac{T_o}{T}\right)\right\}. \quad (34.IX)$$

Это значит, что входящие в выражение (29.IX) величины А и Е равны:

$$A = A_o f(T_o) \exp \left\{ T_o \left[ \frac{\ln f(T)}{dT} \right]_{T_o} \right\}, \quad (35.IX)$$

$$E = E_o + RT_o^2 \left[ \frac{d \ln f(T)}{dT} \right]_{T_o} \quad (36.IX)$$

Поскольку скорость РЦП зависит от температуры очень сильно, то при представлении зависимости в аррениусовской форме величина производной, стоящей в квадратной скобке и, значит, эффективная энергия активации оказываются очень большими. Неестественно большой, сильно превышающей частоту двойных столкновений оказывается также величина А.

Использование описанной аппроксимации при обработке данных по изучению процессов горения и взрыва имеет формальный характер и связано со значительными погрешностями при интерпретации данных в связи с очень сильно изменяющейся в ходе горения температурной зависимостью скорости реакции.

## Литература к главе IX

1. Семенов Н.Н. Избранные произведения. М.; 2005. Наука. Т.3.
2. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980. 478 с.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.; Наука. 1987. 491 с.; Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. 2008. Долгопрудный. «Интеллект». 407с.
4. Химическая энциклопедия. М.; Советская энциклопедия, 1988. Т.1. Статья «Горение». С.1164.
5. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. 1992. Черноголовка. Изд. ОИХФ РАН. 160 с.
6. Бабкин В.С. Диссертация на соискание ученой степени доктора ф.–м.н. 1993. М.; ИХФ РАН.
7. Семиохин И.А., Страхов В.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995. 342 с.
8. Замашников В.В., Минаев С.С. // Физика горения и взрыва. 2001. Т.37. № 1. С. 25.
9. Kislov V.M., Salgansky E.A., Manelis G.B. // Proc. International Seminar on Nonequilibrium Processes. М.; Torus Press. 2005. P.247.
10. Dou H.S., Tsai H.U., Khoo B. Ch. // Comb. Flame. 2008. V. 154. P. 644.
11. Франк–Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. 2008. Долгопрудный. «Интеллект». 407с.
12. Лаевский Ю.М., Бабкин В.С. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 5. С.8.
13. Чумаков Ю.А., Клязева А.Г. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 5. С.20.
14. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. // Теория горения и взрыва. 2012. М.; Изд-во «Юрайт». 435 с.
15. Какуткина Н.А., Коржавин А.А., Манжос Е.В., Рычков А.Д. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С.3.

16. Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С.43.
17. Бабкин В.С., Сеначин П.К. Процессы горения газов в ограниченных объемах. 2017. Изд-во Алт. ГТУ. 143с.
18. Азатян В.В. // Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. М.; 2017. 448с.
19. Франк-Каменецкий Д.А. // Журнал физической химии. 1939. Т. 13. № 3. С. 738.
20. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1731.
21. Азатян В.В., Болодьян И.А., Копылов Н.П. и др. // Пожаробезопасность. 2015. Т. 23. № 1. С.18.
22. Еремин В.В., Борщевский А.Я. Основы общей и физической химии. М.; 2012. Изд. «Интеллект». 848 с.
23. Baulch D.L., T. Bowman, Cobos C.J. at al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3. P. 757..
24. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика газовых химических реакций. 1974. М; Наука. 558с.
25. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. 1981. М; Наука. 262с.
26. Новожилов Б.В. // Химическая физика. 1995. Т. 14. № 1. С. 35.
27. Азатян В.В., Болодьян И.А., Копылов Н.П. и др. // Пожаробезопасность. 2016. Т.23. № 1. С. 28.
28. Oldenberg O., Sommers H.S. // J. Chem. Phys. 1941. V.9. P. 114.
29. Willibourn A.H., Hinshelwood C.N. // Proc. Roy Soc. A. Math. Phys. Sci. 1946. V. 186.
30. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. 1948. М.; Изд-во АН СССР. 128 с.
31. Соколик А.С. Воспламенение, пламя и детонация в газах. 1960. М.; Изд-во АН СССР. 422 с.
32. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.Б., Либрович В.Н., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. 1980. М.; Наука. 478 с.
33. Семенов Н.Н. Цепные реакции. 1934. Ленинград. Госхимтехиздат. 555 с.
34. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. 1958. М.; Изд-во АН СССР. 686 с.
35. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. №. 2. С.533.

36. Азатян В.В., Шавард А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. Т. 42. № 11. С. 2460.
37. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2020 Т. 61. №. 3. С.291.
38. Иванова А.Н., Тернопольский Б.Л., Карнаух А.А. // Кинетика и катализ, 1997. Т.38. № 4. С.485.
39. Азатян В.В., Прокопенко В.М. // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1925.
40. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987.
41. Прокопенко В.М. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 55.
42. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 358.
43. Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М., Ратников В.И., Туник Ю.В. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 553.
44. Srinivan N.K., Michael J.V. // Comb. Flame 2007. V. 149. N1/2. P. 104.
45. Michael J.V., Sutherland J.W., Harding L.B., Wagner A.F. // Proc. Comb. Inst. 2000. Vol. 28. P. 1471. 592 p.
46. Азатян В.В. // Физика горения и взрыва. 1979. Т.15. № 5. С. 62.
47. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 17.
48. Семенов Н.Н., Азатян В.В. // Горение и взрыв. 1972. М.; Наука. С. 625.
49. Voevodsky V.V., Kondratiev V.N. // Progress in chemical kinetics. 1966. Pergamon Press. P. 42

## ГЛАВА X

### ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ В РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ В ГАЗАХ

Рассмотренное в главе VII нетепловое распространение пламени, вызванное положительным взаимодействием цепей, является лишь частным случаем распространения зоны горения по горючей смеси. Отсутствие существенного саморазогрева в таком пламени обусловлено низкими концентрациями реагентов и, значит, относительно небольшими скоростями реакций и тепловыделения, а также невысокими давлениями смеси, что способствует большей температуропроводности. В отличие от таких условий, распространение пламени, при атмосферном и повышенных давлениях так же, как и воспламенение, сопровождается значительным саморазогревом. Распространение зоны горения вызвано передачей из зоны пламени в прилегающие слои свежей смеси тепла и активных промежуточных частиц [1-6]. Интенсивный поток тепла в свежую смесь наряду с потоком промежуточных частиц определяет коренное отличие распространения пламени при значительном саморазогреве от нетеплового распространения. В теории теплового распространения пламени о поступлении активных частиц в зону горения наряду теплом лишь упоминается. Количественное же рассмотрение проводится с учетом только тепловых потерь и саморазогрева.

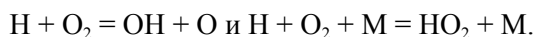
В главах II и IX было показано, что при нагревании горючего газа скорости реакций между исходными реагентами практически не возрастают. Послойное же воспламенение при распространении пламени и детонации осуществляется только в результате ускорения цепного процесса насколько бы малой ни была ее начальная скорость. Поскольку развитие начавшегося воспламенения тоже протекает по законам цепных реакций, то все закономерности распространения пламени и детонации определяются цепным механизмом реакций в этих процессах.

Критический характер условий самовоспламенения определяет также наличие особенности критических условий распространения пламени, в том числе концентрационных пределов, т.е. минимального и максимального содержания горючего, при которых возможно самоподдерживающееся продвижение фронта горения в горючей среде. Проблеме выяснения механизма возникновения концентрационных пределов распространения пламени (КПП) посвящены специальные разделы в монографиях по процессам горения (например, [2-6]) и статьи в науч-

но-технической литературе. Выражаемые в процентах предельные концентрации горючего, относящиеся к атмосферному давлению, приводят-ся в справочниках в качестве важных для техники характеристик веществ [7,8].

Распространение волны горения и критические условия его осуществле-ния также объясняли с позиций только скорости одностадийной реакции, саморазогрева и теплоотвода. КППП традиционно интерпретировались как результат только конкуренции тепловыделения теплоотвода из реакцион-ной системы. Признавались трудности теории при объяснении наличия КППП и их особенностей (например, [2,4]). Для объяснения противоречия ряда экспериментальных данных концепции об определяющей роли конку-ренции тепловыделения и теплоотвода выдвигалась гипотеза об излучении как об основном канале отвода энергии [2]. Представления теории теплово-го горения, не учитывающие цепную природу реакции, нередко использу-ются и в более поздних исследованиях (например, [9–13]) с применением соответствующего математического аппарата. При этом температурную зависимость скорости реакции представляют функцией Аррениуса, с ис-пользованием эмпирических величин энергии активации и предэкспонен-циального множителя. На ошибочность отождествления температурных зависимостей скорости реакции и константы скорости указано в [14–16] и в главе IX.

В работах [17,18] для расчета КППП предложено лишь равенство скоро-стей элементарных актов разветвления и обрыва цепей:



Однако равенство скоростей этих актов является условием лишь цепного самовоспламенения на втором пределе по давлению. В распространении же пламени важны также другие реакции атомов и радикалов, сопровождаю-щиеся тепловыделением. В работе [19] было дано объяснение верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени, осно-ванное на учете ключевых реакций цепного горения водорода. Показателем доминирующей роли цепной лавины в распространении пламени и на КППП являются данные экспериментов и математического моделирования [19–24].

## §1. Цепная природа концентрационных пределов

Ниже приводятся примеры закономерностей, непосредственно показы-вающих цепную природу распространения пламени и его концентрацион-ных пределов.

1. При предотвращении возникновения цепной лавины путем обрыва ре-акционных цепей с помощью ингибиторов воспламенение и распростране-

ние пламени не происходят даже при высоких начальных температурах ([21], глава VIII).

2. Осуществить горение смеси в широком реакторе диаметром 12,6 см не удается, если смесь содержит ингибитор [24]. В узком же реакторе смесь с тем же содержанием горючего и окислителя при таком же инициировании легко воспламеняется и горит в отсутствие ингибитора [20], несмотря на то, что в этом узком реакторе скорость теплоотвода больше.

3. Характеристики распространения пламени находятся в сильной зависимости от химических свойств контактирующей поверхности, прежде всего от коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов (см. § 5).

4. Из рис. 5 главы VIII видно, что смесь, содержащая 0,75% пропена и не воспламеняющаяся при 1100К, становится воспламеняемой в отсутствие ингибитора даже при охлаждении смеси на 150К, т.е. несмотря на принудительное увеличение теплопотерь. Ингибиторы предотвращают распространение пламени, несмотря на то, что в силу экзотермичности акта ингибирования в систему поступает тепло. В этих экспериментах у ингибиторов все характеристики одинаковы, кроме способности обрывать цепи. Из экспериментальных данных видно также, что эффективность подавления горения определяется прежде всего не газокинетическими и термическими характеристиками ингибиторов, а их способностью перехватывать носители цепей.

5. В распространяющемся пламени в замкнутом объеме воспламенение начинается с хемилюминесценции, максимальная интенсивность которой опережает максимальную скорость роста давления (глава VIII).

## §2. Моделирование распространения пламени

В настоящее время все большее число исследователей учитывает реакции атомов и радикалов при моделировании горения газов при атмосферном давлении и повышенных давлениях. Современные программы для численного моделирования типа CHEMKIN, GRI используют кинетические схемы, включающие, порой много сотен элементарных реакций, в том числе стадий разветвлено-цепного механизма. Такие расчеты применяются также для численного определения пределов. Однако обычно роль разветвления цепей и отдельно саморазогрева в распространении пламени не исследуется, моделирование не направлено на выяснение роли тех или иных кинетических фрагментов в процессе. Большое число реакций в реакционной схеме без кинетического анализа само по себе не обеспечивает учет всех необходимых реакций. Например, не учитывается гетерогенный обрыв цепей, являющийся не только каналом теплоотвода, но также блокированием цепного процесса. Известные методы анализа на чувствительность решений к величинам констант скорости тех или иных отдельных реакций

предполагают достоверность величин всех остальных констант, используемых в расчете. Это предположение, однако, не правильное. Допускается также, что учтены все элементарные реакции, важные в данном процессе, даже если реагирующий газ контактирует с твердой поверхностью, например, при горении газов в узких каналах. Противоречие этого допущения экспериментальным фактам отчетливо проявилось на примере рассмотренного в §5 традиционного игнорирования важных гетерогенных реакций носителей цепей.

Общая математическая формулировка критерия самовоспламенения для произвольной кинетической схемы с активными частицами разного сорта была дана в работе [25], и там же приведен алгоритм его реализации на компьютере для получения аналитических формул критерия. Подход к анализу сложных кинетических схем, развитый в работах [25–27], связан с выделением критических фрагментов схемы, определяющих разветвление. На основе этого подхода получают аналитические выражения критических условий, определяющих границы области цепного самовоспламенения. Этот критерий используется также при рассмотрении распространения пламени.

В работах [22,23] ставилась цель путем моделирования выяснить следующие особенности физико-химического механизма: способность саморазогрева поддерживать распространение пламени без разветвления цепей; возможность распространения пламени при наличии реакций продолжения цепей без участия реакции разветвления, а также количественно определить роль диффузии носителей цепей в распространении пламени. Совокупность элементарных реакций, их константы скорости и термохимические характеристики, приведенные в известных справочниках (например, [28–30]), представлены в табл. 1. При 1 бар эта совокупность реакций количественно определяет основные закономерности самовоспламенения водородо-воздушных смесей, не бедных водородом [22,23,31].

Таблица 1.X. Схема химического процесса и константы скорости

№	Реакции	$k_i^0$	N	E
0	$H_2 + O_2 \rightarrow OH$	$0.60 \cdot 10^{14}$	0	54.0
1	$O_2 + H \rightarrow OH + O$	$1.98 \cdot 10^{14}$	0	16.7
1*	$OH + O \rightarrow O_2 + H$	$1.78 \cdot 10^{13}$	0	0
2	$H_2 + OH \rightarrow HO_2 + H$	$1 \cdot 10^8$	1.6	3.3
3	$H_2 + O \rightarrow OH + O$	$0.15 \times$	2	7.55
4	$H \rightarrow H_s$	$D_2(T)$		
5	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$2.30 \cdot 10^{18}$	0.8	0

Продолжение таблицы 1.X. Схема химического процесса и константы скорости

№	Реакции	$k_i^0$	N	E
6	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0	26.0
7	$HO_2 \rightarrow HO_{2s}$	$D_7(T)$		
8	$H + HO_2 \rightarrow 2 OH$	$2.5 \cdot 10^{14}$	0	1.9
9	$H_2O_2 + M \rightarrow 2 OH + M$	$1.2 \cdot 10^{17}$	0	45.4
10	$2H + M \rightarrow H_2 + M$	$1.98 \cdot 10^{18}$	-1	0
11	$H + C_3H_6 \rightarrow C_3H$	$1,13 \cdot 10^{13}$	0	1,64

Константам скорости реакций, второго, третьего и первого порядков соответствуют размерности:  $cm^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$ ,  $cm^6 \text{моль}^{-2} \text{с}^{-1}$  и  $\text{с}^{-1}$ , соответственно. Константы скорости гетерогенных реакций рассчитывались согласно [1] (см. также главу IV) с использованием величин коэффициентов диффузии из [32] и диаметра реактора. Используемые в расчетах тепловые эффекты реакций взяты из работ [4,29,30]. Теплоемкость смеси рассчитывалась по известной формуле:  $c_p = \sum c_i \cdot n_i$ , где  $n_i$  – мольные доли компонентов. Учитывались коэффициенты переноса и теплоемкости для каждого компонента с использованием данных [29,30] по их зависимостям от температуры.

При моделировании распространения пламени решалась нестационарная задача о перемещении фронта горения для условий постоянства давления в ламинарности потока. Распространению пламени соответствует следующая система уравнений сохранения тепла и вещества для каждого компонента:

$$\begin{aligned} \sum_i^N c_i u_i \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_i^N \sum_j^M Q_i (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j - \frac{S}{V} \alpha (T - T_0) \\ \frac{\partial u_i}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} D_i(T) \frac{\partial u_i}{\partial x} + \sum_j^M (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j \quad i = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (1.X)$$

Решение проводилось при учете следующих граничных условий:

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0, \quad \frac{\partial u_i}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial u_i}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0, \quad i = 1, \dots, N$$

Начальные условия соответствуют состоянию нереагирующей, холодной свежей смеси во всем реакторе длины  $L$ , а на локальном участке воспламенения – состоянию, находящемуся в области воспламенения. С учетом диффузии и теплопроводности эта область определяется появ-

лением положительного собственного значения линеаризованного на начальном условии оператора, стоящего в правой части уравнений (1.X). Соответствующая линеаризованная система уравнений в матричной форме имеет вид:

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial t} = \dot{D} \frac{\partial^2 \bar{y}}{\partial x^2} + J(T^0, \bar{y}^0) \bar{y}, \quad \frac{\partial \bar{y}}{\partial x} = 0, x = 0, x = L_0 \quad (2.X)$$

Здесь  $J$  – матрица Якоби системы кинетических уравнений,  $y$  – отклонение концентраций от их начальных значений, а  $D$  – диагональная матрица с элементами, соответствующими параметрам переноса тепла и реагентов:

$$(\lambda / \sum c_i \rho_i, D_1, K, D_N), \quad \bar{y} = (T, u_1, u_2, \dots, u_N).$$

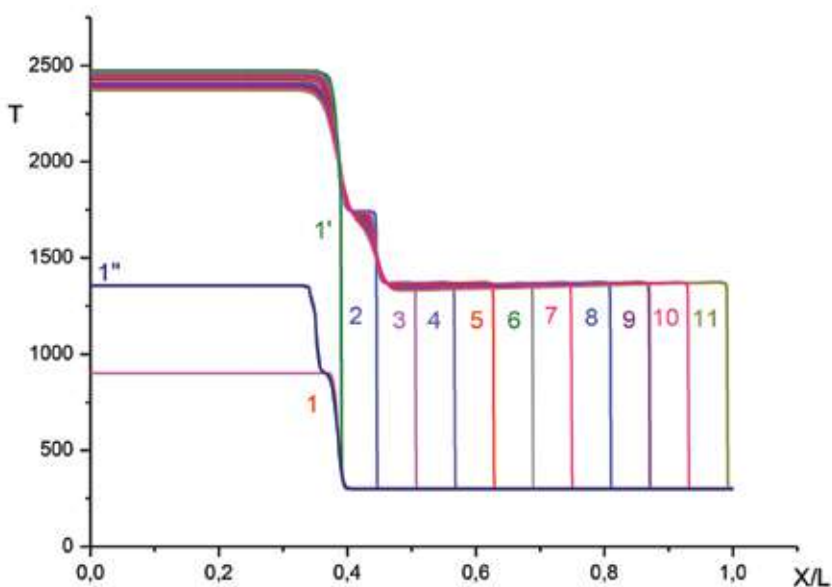
Решение системы уравнений (2.X) представлено виде:

$$\bar{y}(x, t) = \bar{y}^0 + \sum_{i=1}^{N+1} \bar{b}_i \cos(\pi/L_0 x) \exp(\mu_i t) \quad (3.X)$$

где  $\bar{b}_i$  и  $\mu_i$  – собственные вектора и собственные значения матрицы  $J - D * \pi^2 / L_0^2$ , а  $(-\pi^2 / L_0^2)$  – собственное значение оператора Лапласа с граничными условиями равенства нулю производной по  $x$  на границе отрезка  $(0, L_0)$ . Граница области воспламенения определится тем же условием равенства нулю детерминанта этой матрицы. Если система находится в области самовоспламенения, то среди собственных значений этой матрицы есть положительное собственное значение, и поэтому среди слагаемых в выражении (14) есть растущий со временем член. Величина  $\mu_i$  содержит константу скорости и концентрацию молекулярного реагента. Цепной характер процесса в уравнениях учитывается, например, тем, что в выражения (11) и (13) входят разности скоростей элементарных реакций разветвления и обрыва, а концентрации носителей цепей зависят от этой разности экспоненциально, как это видно из выражения (14).

Моделирование проводилось по программам [27] неявным методом Эйлера с использованием Ньютоновских итераций и решением граничной задачи на каждой итерации методом матричной прогонки с автоматическим выбором шагов по времени и по пространству на основе схемы реакций, приведенной в табл. 1. Программа позволяет в любой заданный момент времени в ходе горения изменить величину константы скорости той или иной стадии процесса и тем самым изучить роль этой стадии в горении.

В расчетах горение инициировалось тепловым импульсом 900K на участке длиной 8 см при атмосферном давлении и начальной температуре  $T_0 = 300K$ . При инициировании начальные условия для температуры брались в виде ступеньки:

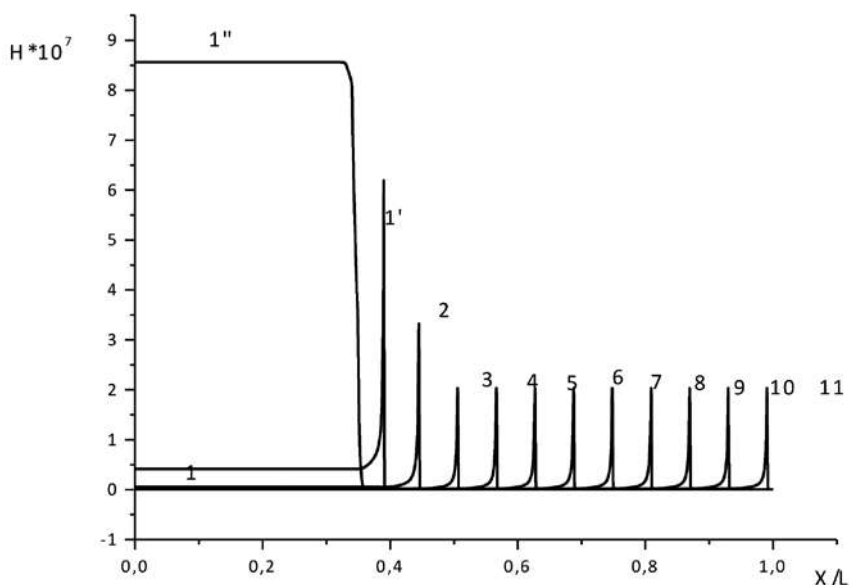


**Рис.1.X.** Распределение температуры по длине реактора в безразмерной переменной  $x/L$  в моменты времени, с: 1 – 0, 1'' – 0.01081, 1' – 0.01117, 2 – 0.0135, 3 – 0.017543, 4 – 0.021578, 5 – 0.02561, 6 – 0.029647, 7 – 0.03368, 8 – 0.037716, 9 – 0.04175, 10 – 0.045785 и 11 – 0.04982; в волне  $T_{\max} = 1375$  К.

$$T(x,0) = T_1, 0 \leq x \leq x_1, \quad T(x,0) = T_0, x_1 \leq x \leq L,$$

где значение  $T_1$  бралось из области цепного воспламенения, а величина  $x_1$  подбиралась так, чтобы волна сформировалась. Расчеты, проведенные также для длины секции инициирования 4 см и 2 см, показали, что параметры стационарной волны при этих длинах секции инициирования не изменяются. Величина произведения  $T^*x_1$  имеет критическое значение, выше которого смесь воспламеняется и спустя короткое время по реакционной смеси пробегает стационарное пламя с неизменными максимальными значениями температуры и концентраций активных частиц вдоль реакционной трубы. Рассматривается плоское пламя. Подробности расчета приведены в работах [22,23,31].

Моделирование показало, что реакционная схема и метод расчета адекватно описывают наблюдаемые характеристики пламени, т.е. величины температуры и скорости стационарного пламени. Ускоряющийся при этом распад  $H_2O_2$ , образованной в реакции  $HO_2$  с  $H_2$ , стимулирует дополнительное разветвление и определяет характер цепно-теплового взрыва. Из рис. 1.X видно, что спустя 0,015 с после инициирования устанавливается стационарный режим распространения пламени вдоль реактора, т.е. постоянная тем-

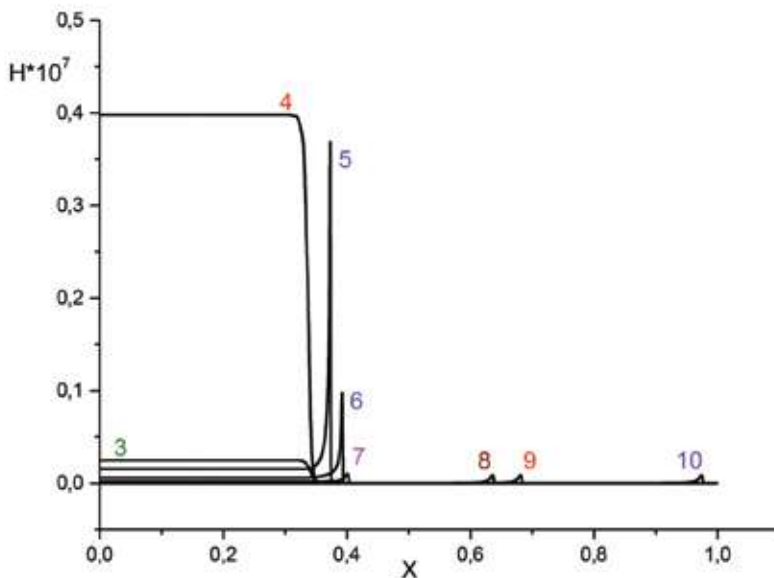


**Рис.2.X.** Распределение концентрации атомарного водорода по длине реактора в безразмерной переменной  $x/L$  в моменты времени, с: 1 – 0, 1'' – 0.01081, 1' – 0.01117, 2 – 0.0135, 3 – 0.0175, 4 – 0.0215, 5 – 0.0256, 6 – 0.0296, 7 – 0.0337, 8 – 0.0377, 9 – 0.0417, 10 – 0.0458 и 11 – 0.0498; скорость волны  $\sim 3$  м/с.

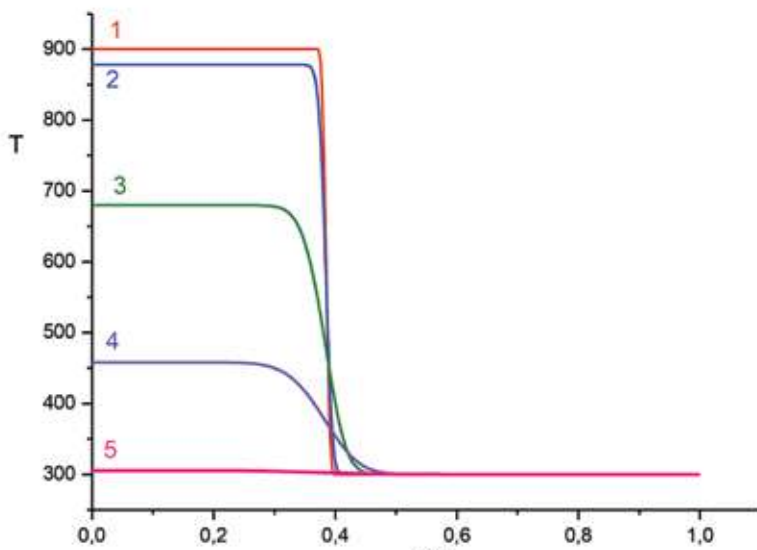
пература волны и постоянные максимумы концентраций носителей цепей в каждом сечении. На *рис. 2.X* для примера показан профиль концентрации атомарного водорода, пробегающий по цилиндру в виде острого пика с неизменной максимальной высотой. Видно, что в каждом сечении рост концентрации  $H$  начинается с прогрессирующим самоускорением, как это и происходит при воспламенении. Рассчитанная максимальная концентрация атомов  $H$  (*рис. 2*), стационарная вдоль реактора, находится в согласии с измеренной в работе [33] величиной. Стационарный профиль распространяется с постоянной скоростью  $\approx 2,8$  м/сек, что также близко к экспериментальной величине. При увеличении длины реактора стационарные значения скорости пламени и других его характеристик, естественно, сохраняются. Результаты моделирования находятся в количественном согласии с результатами экспериментов по влиянию ингибиторов на распространения пламени.

Реакция положительного взаимодействия цепей (VIII) без реакций разветвления (I) и (IX) обеспечивает распространение пламени, однако, крайне слабое (*рис. 3.X*).

При введении в газовую смесь 3% и 1% пропилена воспламенение не происходит, максимальная температура на участке инициирования падает до начального значения, концентрация атомов  $H$  не превышает  $\approx 10^{-9}$



**Рис3.X.** Распределение концентрации атомарного водорода по длине реактора в безразмерной переменной  $x/L$  без учета реакций (I) и (IX) в моменты времени, с: 3 – 0.02738, 4 – 0.02742, 5 – 0.02835, 6 – 0.0298, 7 – 0.0345, 8 – 0.212, 9 – 0.247 и 10 – 0.467;



**Рис.4.X.** Распределение по длине реактора в безразмерной переменной  $x/L$  температуры при наличии в исходной смеси 1% ингибитора. Номера на кривых соответствуют моментам времени, с: 1 – 0, 2 – 0.0233, 3 – 0.276, 4 – 0.79 и 5 – 2.32

процента от смеси, т.е. при таких концентрациях пропилена распространение пламени предотвращается. При введении такого же количества пропилена в уже горящую смесь, пламя гаснет (рис. 4), т.е. саморазогрев смеси оказывается неспособным поддержать горение, несмотря на то, что реакция обрыва цепей (XII) экзотермическая. При введении 0.5% пропилена горение не прекращается, но становится менее интенсивным, в том числе уменьшается скорость волны (в полтора раза). Это означает, что разность скоростей разветвления и обрыва цепей определяет также скорость пламени.

Результаты моделирования гашения уже развившегося пламени введением ингибитора находятся в согласии с описанными в главе VIII экспериментальными данными работы [34] по гашению пламени при введении небольших количеств ингибитора АОС в зону горения углеводородов. Находится в согласии с экспериментом также замедление горения при очень малых концентрациях ингибитора. Таким образом, в хорошем согласии с экспериментом численные расчеты показывают, что цепная лавина является определяющей также в развившемся горении: при появлении в зоне развившегося горения ингибитора в количестве 1%, даже имеющего температуру пламени, горение немедленно прекращается, т.е. высокие температуры пламени без цепей не способны поддерживать развившееся горение.

### **§3. Невозможность распространения пламени без реакций линейного разветвления и положительного взаимодействия цепей**

Для выяснения способности саморазогрева обеспечить распространение пламени без реакций разветвления и положительного взаимодействия цепей в одной из серий расчетов из механизма были отключены (I), (IX) и (VIII). Это привело к тому, что уже на участке инициирования температура резко падает, и процесс не начинается несмотря на то, что без этих реакций суммарный тепловой эффект больше (на 113 кДж/моль). Таким образом, распространение пламени даже при высокой начальной температуре невозможно без стадий разветвления и положительного взаимодействия цепей. В отсутствии этих стадий саморазогрев и экзотермические реакции не обеспечивают необходимые скорости реакции и тепловыделения для достижения температуры послынного цепного воспламенения и распространения пламени. Аналогичная закономерность наблюдается статических условиях [22,23,31].

Моделирование показывает, что без актов (I) и (IX) размножения активных частиц распространение пламени происходит, но интенсивность горения намного меньше: после инициирования стационарная волна горения формируется позже и распространяется в десять раз медленнее, макси-

мальная концентрация атомов Н на порядок ниже. Реакции (I) и (IX) эндотермические (соответственно, на 67 и 213 кДж/моль [4,29]). Отсутствие этих стадий означает значительное увеличение теплового эффекта процесса. Однако поскольку без этих стадий цепи развиваются только реакциями (II), (V), (VI) и (VIII), в которых не происходит размножения свободных валентностей, то скорость цепного процесса оказывается сильно уменьшенной, вследствие чего уменьшаются также интенсивности воспламенения и стационарного горения. Уменьшается также саморазогрев, величина которого, таким образом, определяется, прежде всего, соотношением скоростей разветвления и обрыва реакционных цепей. В главе VIII было отмечено, что влияние разветвления цепей на скорость цепного горения определяется не только тем, что увеличивается число активных частиц, но также тем, что усиливается температурная зависимость скорости процесса. Это одна из причин того, что, как показывают решения системы уравнений, прерывание цепной лавины путем сильного уменьшения констант скорости соответствующих элементарных реакций приводит к резкому прекращению горения.

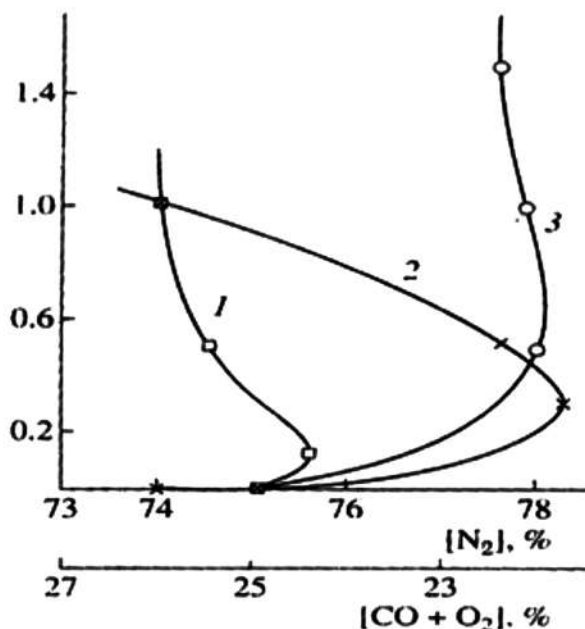
В развитии реакционных цепей, наряду с актами размножения свободных валентностей активное участие принимает и экзотермическая стадия (VIII), в которой радикал  $\text{HO}_2$  заменяется на радикалы  $\text{OH}$ . В отличие от бимолекулярных нелинейных реакций (IX) и (XIV), роль тримолекулярной реакции (X) рекомбинации атомов Н незначительна как в кинетике процесса, так и в его тепловом балансе в силу очень малой скорости этой стадии. При отключении из механизма реакции этой стадии температура пламени снижается лишь на 5%. На такую же небольшую величину изменяется скорость пламени. Моделирование проявило особую роль атомов Н в распространении пламени, в отличие от вывода авторов работ [35,36]. Расчет, проведенный с традиционным допущением о равенстве коэффициентов диффузии всех частиц, в том числе атомов Н, коэффициенту диффузии молекулярного кислорода, показывает уменьшение скорости пламени в три раза. Очевидно, однако, что коэффициент диффузии атомарного водорода почти в десять раз больше, благодаря меньшей массе и газокинетического поперечника этих частиц.

Не объяснимые ранее более узкие концентрационные пределы распространения пламени метано-воздушных смесей по сравнению с соответствующими пределами пламени водорода с воздухом вызваны малой эффективной скоростью разветвления цепей и само ингибированием (глава 13).

В работе [37] сделана попытка применить формулу скорости цепной реакции (17.IX) для описания распространения пламени. Однако поскольку эта формула не относится к режиму горения, то использование этой формулы в конечном выражении скорости однозначно приводит к отрицательной величине под квадратным корнем, т.е. к мнимой величине.

#### §4. Особенности влияния водородсодержащих соединений на концентрационные пределы распространения пламени смесей оксида углерода с воздухом

Окисление смесей оксида углерода с водородом: синтез газа, представляет собой пример реакций, подверженных ингибированию и промотированной одной и той же присадкой в зависимости от ее концентрации. Эта закономерность заключается в качественном изменении характера влияния примесей углеводородов, паров спиртов и многих других соединений на кинетику и на критические условия горения при изменении содержания присадки: с увеличением концентрации добавки промотирование заменяется ингибированием по рассмотренной выше реакции (5). Результаты работы [38], приведенные на *рис. 5.X*, показывают, что с увеличением содержания пропана в стехиометрической смеси  $CO$  с  $O_2$  и азота критическая концентрация горючей смеси проходит через экстремум аналогично зависимости первого предела самовоспламенения. Экстремальный характер зависимости КПП от содержания углеводорода также как и первого предела самовоспламенения, определяется тем, что при повышении концентрации присадки ее реакция с атомарным кислородом, конкурирующая



**Рис.5.X.** Зависимость концентрационных пределов смеси  $CO$  и  $O_2$  от содержания паров воды (1), пропана (2) и водорода (3). 100кПа, 293К. На оси ординат процент водородсодержащего вещества.

щая с гибелью этих атомов, все меньше лимитирует скорость разветвления. Роль же обрыва цепей по реакции с атомарным водородом монотонно усиливается. В отличие от низких давлений, гибель носителя цепей – атома О в пламени протекает не гетерогенно, а вследствие бимолекулярного нелинейного обрыва цепей:



Из *рис. 5.X* видно, что экстремальный характер зависимости КПП от количества присадки наблюдается также в смесях с присадками паров воды и водорода. Эта закономерность обусловлена известной большей эффективностью молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  в тримолекулярных реакциях обрыва цепей (VI) и (XII).

Основные особенности горения оксида углерода при атмосферном давлении, в том числе: осуществимость только при наличии водородсодержащих соединений, экстремальный характер зависимости критических условий горения от содержания углеводородов аналогичны тем, которые наблюдаются при очень низких давлениях при практическом отсутствии саморазогрева [39]. Учет же цепного характера реакции горения смесей СО с водородсодержащими соединениями при атмосферном давлении позволяет объяснить все особенности, наблюдаемые как при низких давлениях, так и при атмосферном давлении.

### **§5. Важная роль гетерогенных реакций носителей реакционных цепей в распространении пламени**

Поскольку в традиционной тепловой теории горения цепная природа реакции не учитывалась, то зависимость закономерностей распространения пламени от диаметра реактора объясняли только изменением скорости кондуктивного теплоотвода (например, [1–5]). Указывали также на роль излучения. Роль поверхности сводили к кондуктивному теплоотводу также при интерпретации горения в узких каналах и порах [40–42]. В отличие от этих представлений, с учетом выявленной ранее [38,45–47] цепной природы горения и взрыва газов при атмосферном давлении в работах [45,46] было показано, что концентрационные пределы определяются конкуренцией разветвления и обрыва реакционных цепей. Влияние же теплоотвода является лишь следствием этой конкуренции, зависит от соотношения скоростей указанных выше конкурирующих между собой стадий цепного процесса. В работе [21] численное моделирование распространения пламени водорода проводилось с учетом гетерогенной рекомбинации атомов Н и радикалов  $\text{HO}_2$ . Однако роль этих реакций не анализировалась, и их скорости условно были приравнены скоростям достижения поверхности со средней скоростью диффузии.

Из наличия атомов и радикалов в пламени следует, что в энергоотводе через твердую поверхность реактора, осуществляемом столкновениями частиц газа со стенкой, наряду с молекулярными компонентами участвуют также свободные атомы и радикалы. Эти активные частицы, в отличие от молекулярных компонентов, не только отражаются от стенки, но частично также хемосорбируются, рекомбинируют, реагируют с материалом поверхности, а также, будучи адсорбированными, вступают в реакции с молекулярными компонентами из газовой фазы. Энергия, выделяющаяся в гетерогенных реакциях, в основном отводится материалом стенки. Уже только по этой причине гетерогенные реакции атомов и радикалов являются самостоятельными каналами энергоотвода, принципиально отличными по своей природе от кондуктивного теплоотвода. Однако несравненно более важное отличие гетерогенных реакций атомов и радикалов от теплоотвода в том, что в гетерогенных реакциях этих частиц уничтожаются свободные валентности и тем самым теряется наиболее рациональная форма энергии, обеспечивающая протекание реакций, благодаря очень малым энергиями активации. Значимость обрыва цепей определяется тем, что, несмотря на низкие концентрации атомов и радикалов, исходные реагенты расходуются с точностью до сотых долей процента в реакциях практически только с этими частицами по цепному пути [15] (главы VIII, XII). Реакции же между исходными молекулами практически не протекают в силу их больших энергий активации, превышающих 50 ккал/моль. Поэтому реакциями обрыва цепей блокируется реальный путь горения. Скорости как газофазной реакции развития цепей, так и реакции гетерогенного обрыва, пропорциональны первой степени концентрациям активных частиц. Конкуренция этих реакций между собой, определяющая закономерности горения, не зависит от соотношения концентраций активных частиц и молекулярных компонентов.

Другая особенность гетерогенной рекомбинации в том, что в расчете на моль сталкивающихся со стенкой частиц рекомбинация атомов и радикалов отводит значительно больше тепла. Действительно, энергия рекомбинации на порядок больше, чем энергия теплоотдачи при упругих столкновениях любых частиц с поверхностью. Кроме того, в отличие от кондуктивной теплоотдачи, при гетерогенной рекомбинации передача энергии происходит даже если температура рекомбинирующих частиц ниже температуры стенки.

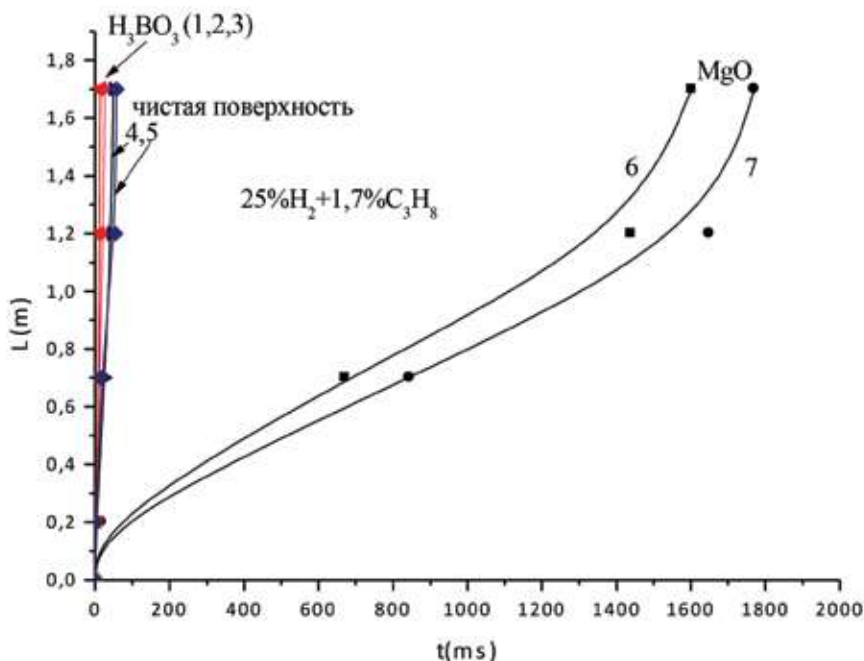
Из определяющей роли химических свойств поверхности в закономерностях гетерогенных реакций, в том числе гетерогенного обрыва цепей, следует, что свойства поверхности определяют также характеристики распространения пламени. С целью выяснения роли гетерогенных реакций и отдельно роли теплоотвода в распространении пламени в настоящей работе [47] были изучены характеристики горения смесей водорода с воздухом в цилиндрических реакторах с варьируемой спо-

способностью поверхности обрывать реакционные цепи. Использовались реакторы из кварцевого стекла и из нержавеющей стали. Поверхности реакторов в разных опытах промывались раствором борной кислоты, дистиллированной водой или споласкивались разбавленной тонкой суспензией оксида магния. Выбор этих способов обработки стенок определялся тем, что коэффициенты гетерогенной рекомбинации атомов H и O на MgO на два–три порядка больше, чем на  $B_2O_{3\text{ и}}$  на стекле, промытом борной и соляной кислотами [1,4,46,48]. Соответственно, следовало ожидать, что горение над оксидом магния протекает медленнее и скорость пламени меньше, чем над поверхностью стекла, промытой водой и кислотой. Актуальность поставленной задачи определяется тем, что законы, управляющие теплоотводом и гетерогенной гибелью активных промежуточных частиц, совершенно разные. Соответственно, разными являются также методы управления горением, использующие эти два типа гетерогенных процессов для управления закономерностями горения.

### Описание эксперимента и результаты.

Изучалось распространение пламени в смесях водорода с воздухом при атмосферном давлении горючих смесей в горизонтальных трубчатых реакторах из молибденового стекла. Горючие смеси составляли в смесителе за 24 часа до измерений. Горение инициировали с помощью искры с энергией 3,6 Дж. Для того чтобы самоускоряющееся пламя не переходило во взрыв, к смесям, содержащим более 20% водорода, добавляли ингибитор, для замедления распространения пламени. Пробег пламени регистрировался по излучению продвигающегося фронта горения с помощью четырех фотодатчиков, расположенных на равных расстояниях между собой вдоль реактора. С целью устранения влияния посторонних источников света стеклянная трубка была обернута черной бумагой с прорезями для фотодатчиков. На металлической трубе для датчиков имелись четыре окна. Сигналы от датчиков передавались в четырехканальный осциллограф TEKTRONIX и обрабатывались на компьютере.

На *рис. 6.X* представлены  $x-t$  диаграммы пробега пламени, которые в данном случае можно рассматривать как аналог кинетических кривых. Из рисунка видно, что в стеклянном реакторе, поверхность которого промыта борной кислотой и дистиллированной водой, пламя с самого начала распространяется с ускорением. В противоположность этому над поверхностью MgO пламя монотонно замедляется почти вдоль всего реактора. В некоторых опытах даже не достигает конца реактора. Видно также, что скорость пламени с самого начала намного меньше, чем над поверхностями, промытыми борной кислотой и дистиллированной водой.



**Рис.6.X.**  $x-t$  диаграмма продвижения фронта пламени в реакторе из кварцевого стекла, промытом: 1–3 борной кислотой, 4,5 дистиллированной водой, тонкой суспензией оксида магния. Диаметр реактора – 1,2 см. Состав горючей смеси: 25%  $H_2$  + 1,7%  $C_3H_8$  в воздухе.

Поскольку скорость кондуктивного теплоотвода не зависит от химической обработки поверхности, то наблюдаемое сильное различие скоростей пламени при разной обработке поверхности вызвано только различием эффективностей гетерогенного обрыва цепей. Из сравнения скоростей пламени над поверхностями, обработанными борной кислотой и дистиллированной водой, со скоростью пламени над MgO, следует, что при интенсивной гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов тормозящее влияние поверхности на горение обусловлено в основном гетерогенным обрывом цепей, но не теплоотводом. Ускорение пламени над MgO к концу трубки вызвано известным растягиванием пламени, приводящим к увеличению его поверхности и, соответственно, скорости горения. Из *рис. 7.X* видно, что, несмотря на некоторое ускорение над оксидом магния, скорость пламени над борной кислотой все сильнее превышает скорость над MgO.

Известно, что поверхность нержавеющей стали, например, марки X17 покрыта слоем оксида хрома защищающего металл от окисления. На оксидах металлов гетерогенная рекомбинация атомов  $H$ ,  $O$  и радикалов  $OH$  протекает так же эффективно, как и на MgO [4,46,48]. Это значит, что в реакторе из нержавеющей стали воздействие стенок на распространение

пламени, подобно влиянию  $MgO$ , определяется в основном гетерогенным обрывом цепей, а не кондуктивным теплоотводом, вопреки прежним представлениям.

Скорости рекомбинации носителей цепей и их гетерогенных реакций на металлических поверхностях лимитируются в основном скоростью диффузии атомов и радикалов смеси к поверхности даже при давлениях, на два порядка ниже атмосферного давления, при которых скорость диффузии во столько же раз больше. Поэтому, казалось бы, варьирование свойств поверхности не должно было в заметной мере влиять на скорость пламени. Представленные на *рис. 8*  $X-x-t$  диаграммы распространения пламени в реакторе диаметром 5 см из нержавеющей стали, однако показывают зависимость скорости пламени от химических свойств поверхности. Мы видим, что изменение химических свойств поверхности нержавеющей стали, сказывается на скорости пламени, показывая, что даже при интенсивном гетерогенном обрыве цепей варьирование свойств поверхности влияет на характеристики распространения пламени.

Свойства поверхности определяют не только скорость распространения пламени, но также концентрационные пределы. Гетерогенные реакции атомов и радикалов следует учитывать также при использовании уравнений Навье–Стокса при описании реакций горения газов в потоках. Однако, для этого необходимы кинетические параметры.

Результаты работ показывают также, что химическая обработка поверхности является эффективным методом управления характеристиками распространения пламени.

Другой тип гетерогенных реакций, влияющих на горение, представляет собой химическое модифицирование контактирующей поверхности атомами и радикалами, образующимися в пламени. В работе [47] для регистрации изменения химических свойств поверхности, контактирующей с распространяющимся пламенем, было использовано явление быстрого вытеснения атомов из валентно-насыщенных молекул атомарными реагентами [49]. Использовалось также явление излучения атомов многих металлов в пламени. В отдельной серии опытов реактор споласкивали раствором хлористого калия. После откачки реактора поверхность оказывалась покрытой тонким слоем  $KCl$ . В быстрой реакции атомарного водорода с твердой солью образуется атомарный калий, который в условиях пламени интенсивно излучает характерный красный свет при длинах волн 766,5 и 769,9 нм, наблюдаемый визуально. Это излучение является индикатором изменения химических свойств поверхности под воздействием носителей реакционных цепей.

Таким образом, закономерности распространения пламени находятся в сильной зависимости от гетерогенных реакций активных промежуточных частиц и, прежде всего, от интенсивности гетерогенного обрыва цепей. Чем интенсивнее гетерогенный обрыв, тем медленнее распространение пламени. Химические свойства поверхности опреде-

ляют как величину скорости распространения пламени, так и характер зависимости скорости от времени. Сказанное относится также к гетерогенным реакциям атомов и радикалов в детонационной волне, а также к переходу горения во взрыв и детонацию при контакте с твердыми поверхностями.

Необходимо указать на известную подверженность химических свойств поверхности и кинетических характеристик гетерогенных реакций воздействию горячей смеси [4], как это было показано также в главе V. Хорошо известна также обусловленная не стационарностью свойств поверхности обычно плохая воспроизводимость кинетики гетерогенных реакций отмеченная также, например, в [4].

Из приведенных в данном параграфе данных следует, что интерпретация закономерностей распространения пламени при контакте с твердыми поверхностями и том числе результаты численного моделирования могут быть достоверными только при условии, что наряду с гомогенными реакциями учитываются также гетерогенные реакции атомов и радикалов. Очевидно, что механизм и кинетические параметры этих гетерогенных реакций зависят от условий протекания процесса горения.

В работе [47] приведено следующее объяснение специфики диффузии носителей реакционных цепей, благодаря которой эти частицы успевают из зоны горения диффундировать до поверхности реактора за короткое время контакта пламени с участком стенки, длина которого вдоль оси равна толщине фронта пламени. Как следует из формулы Эйнштейна–Смолуховского [50], скорость диффузии обратно пропорциональна пройденному пути:

$$v_d = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{x}. \quad (3.10)$$

В этом выражении  $x$  – средний путь, пройденной диффузией, за среднее время  $t$ ,  $D$  – коэффициент диффузии.

В цепном процессе каждый носитель цепей диффундирует в сторону стенки реактора лишь на короткое расстояние, равное средней длине пути, на котором происходит его реакция с молекулой исходного реагента с передачей свободной валентности вновь образуемому носителю цепей. Эта новая частица диффундирует на такое же расстояние и, вступая в реакцию с молекулой исходного реагента, «эстафетно» передает свободную валентность следующей образующейся активной частице. Таким образом, путь диффузии каждого носителя цепей к стенке оказывается значительно короче, чем расстояние от реакционного объема к поверхности. Соответственно, оказывается настолько же ускоренной диффузия, обеспечивающая влияние гетерогенных реакций. По оценке, приведенной в работе [50] на примере горения

водорода, эстафетный характер диффузии увеличивает ее скорость на два порядка. Благодаря этому за время касания зоной горения стенки реактора диаметром 5 см большая часть носителей цепей успевает из пламени дойти до поверхности. Этот результат находится в согласии с приведенными выше иллюстрациями (*рис. 6.X и 7.X*) зависимости скорости пламени от химической обработки поверхности.

Об «эстафетном» характере теплопередачи в распространении пламени сказано также в [50]. В теории теплового горения [1,2] теплопередача, как известно, учитывается в неявном виде в соответствующих дифференциальных уравнениях.

## Литература к главе X

1. Семенов Н.Н. Избранные произведения. Т. 2. С. 398. М.; Наука. 2005. Советская наука. 1940. Т. 9. С.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с. (с.312–317). Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. 2008. Долгопрудный. «Интеллект». 407с.
3. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. 1980. М.; Наука. 478 с. (с. 100–105).
4. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987.
5. Williams F.A. The Theory of Combustion. 1987.
6. Зельдович Я.Б., Воеводский В.В. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. Алма Ата. Изд. Казахского университета. 210 с.
7. Zabetakis M.G. // Bureau of Mines. Bulletin 627. 1965. P.121.
8. Пожаро-взрывобезопасность веществ и материалов и средства пожаротушения. Справочник под ред. А.Я. Корольченко и А.Н. Баратова. М.; «Химия». 1990. Т. 1.
9. Kim N.J. // Comb. Flame 2009. Vol. 156. P. 132–138.
10. Wen J.X., B.R. Xu, V.H.Y. Tam // Comb. Flame. 2009. Vol. 156. P. 2173.
11. Девисилов В.А., Дроздов Г.И., Тимофеева С.С. Теория горения и взрыва. 2012. М.; «Форум». 351 с.
12. Сабденев К.И. Химическая физика. 2017. Т.36. № 11. С. 39.
13. Бабкин В.С., Сеначин П.К. Процессы горения газов в ограниченных объемах. 2017. Изд-во Алт. ГТУ. 143с.
14. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 3.
15. Азатян В.В., Болодьян И.А., Копылов Н.П. и др. Пожаробезопасность. 2015.
16. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 11. С.
17. Law C.K., Egolfopoulos F.N. // Proceedings of 23<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute. 1990. P. 413
18. Law C.K., Egolfopoulos F.N. // Proceedings of 24<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute. 1992. P. 137

19. Азатян В.В., Болодьян И.А., Навценья В.Ю., Шебеко Ю.Н. // Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 5 . 775.
20. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калачев В.И., Мержанов А.Г. // Химическая физика. 1998. Т.17. № 8. С. 117.
21. Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2006. Т.40. №6. С. 835.
22. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ, 2010, Т.51. № 4. С. 483.
23. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. и др. // Журнал физической химии. 2015. Т.89. № 10 . С. 1553.
24. Азатян В.В., Борисов А.А., Мержанов А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2005. Т.41. № 1. С.3.
25. Иванова А.Н., Тернопольский Б.Л., Карнаух А.А. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 4. С. 485.
26. Иванова А.Н., Тернопольский Б.Л. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. №6. С.1541.
27. Иванова А.Н., Тернопольский Б.Л. Программа DKS-интегрирования диффузионно-кинетических систем и анализ устойчивости стационарных решений. Черноголовка -1985. 13С. Препринт ОИХФ АН СССР
28. Baulch D.L., C.T. Bowman, Cobos C.J. at al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3. P. 757.
29. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. Глушко В.П. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
30. Reid R. C, John M. Prausnitz , Thomas K. Sherwood. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill Book Company. NY-London-Toronto. 1977. (Русский перевод: Справочное пособие, 3-е издание. Л. Химия. 1982. С. 592.).
31. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ, 2010, Т.51. № 3. С. 358.
32. Midda P., Yangb., Wang H // Proc. 29<sup>th</sup> International Symp. Comb. 2004. P. 1361
33. Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Рыбцкая И.В. и др. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. №1. С . 26.
34. Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н. и др. Сб. Горение и взрыв. 1977. М.; Наука. С.625.
35. Шебеко Ю.И., Корольченко А.Я., Баратов А.Н, Шамонин В.Г. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 5. С. 79
36. Шебеко Ю.И., Корольченко А.Я., Баратов А.Н, Шамонин В.Г. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. № 5. С. 54.

37. *Van Tiggelen A.* Sixth Symp. (International) on Combustion. Pittsburgh. 1958. P.61.
38. *Азатян В.В., Андреева Н.В., Эльнатанов А.И.* // Химическая физика. 1988. Т.7. № 6. С. 823.
39. *Азатян В.В., Налбандян А.Б., Цуй Мэн-Юань.* // Кинетика и катализ. 1964. Т.5. №2.С. 201.
40. *Бабкин С.С., Лаевский Ю.М.* // Физика горения и взрыва. 1987. Т.23. № 5. С.49.
41. *Kislov V.M., Salgansky E.A., Manelis G.B.* // Proc. International Seminar on Nonequilibrium Processes. М.; Torus Press. 2005. P. 247.
42. *Шкадинский К.Г., Озерковская Н.И., Кришеик П.М.* // Физика горения и взрыва. 2007. Т.43. № 3. С. 35.
43. *Kostin S.V., Krishenik P.M., Shkadinskii K.G.* // Proc. International Symp. «Accomplishments in the Combustion Science in the last Decade. Zel'dovich Memorial». 2015. Moscow. Torus Press. P. 55.
44. *Rabinovich O.S., Malinowsky A.I., Salgansky E.A., Kislov V.M.* // Proc. International Symp. «Accomplishments in the Combustion Science in the last Decade. Zel'dovich Memorial». 2015. Moscow. Torus Press. P. 45.
45. *Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н. и др.* Сб. Горение и взрыв. 1977. М.; Наука. С. 625.
46. *Азатян В.В.* // Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. 2017. М.; Изд. РАН. 448 с.
47. *Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К.* // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 4. С.
48. *Kaufman F.* Сб. Progress in reaction kinetics. 1961. Pergamon Press. P3.
49. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 2002. Т.43. № 2. С. 165–181.
50. *Азатян В.В., Абрамов С.К., Казанский В.Б., Прокопенко В.М., Фролов С.М.* // Горение и взрыв. 2019. Т.

# ГЛАВА XI

## ЦЕПНО-ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

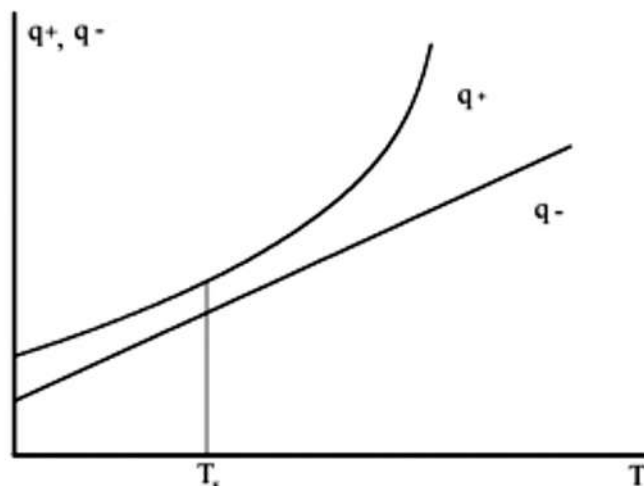
Как было сказано в главе II, при одновременном выполнении условий превышения скорости тепловыделения ( $q_+$ ) над скоростью теплоотвода ( $q_-$ ) и более сильного ускорения тепловыделения от повышения температуры по сравнению с ускорением теплоотвода химическая реакция переходит в режим теплового воспламенения. Эти условия выражаются соотношениями, приведенными также в главе II:

$$q_+ > q_- \quad (1.XI)$$

$$\frac{\partial q_+}{\partial T} > \frac{\partial q_-}{\partial T}. \quad (2.XI)$$

Второе из этих условий выполняется лишь при температурах выше определенного критического значения (*рис. 2 главы II*), достигаемого благодаря сильной температурной зависимости скорости тепловыделения  $q_+$ , обеспечиваемой такой же зависимостью скорости реакции. Нередко тепловое воспламенение называют тепловым взрывом. Между тем, взрывной режим горения реализуется лишь в том случае, если воспламенение и горение протекают настолько быстро, что нагретый в зоне горения газ не успевает расширяться до размеров, превышающих размеры этой зоны, и тепло практически не успевает передаваться в слои газа вне очага горения. В результате этого в зоне горения процесс протекает адиабатически, в этом месте давление и температура скачкообразно возрастают. Фактически реализуется адиабата не Пуассона, а Гюгонио. Граница этой области – скачок давления и температуры, продвигается в реакционной среде со скоростью, соответствующей скорости звука в нагретом участке среды и, значит, со сверхзвуковой скоростью по отношению к ненагретой среде. Движение сопровождается резким звуком. 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 [3,4]

$$vt_p < l. \quad (3. XI)$$



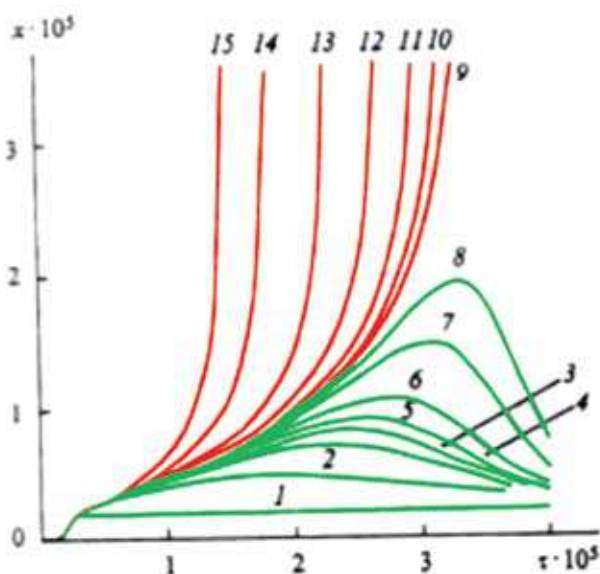
**Рис.1.XI.** Зависимость скоростей тепловыделения и теплоотвода от температуры в цепном процессе и критическая температура перехода горения режим цепно-тепловой взрыва.

Образуется ударная волна, сопровождающаяся звуковым эффектом, если начальные давления не очень низкие. Таким образом, тепловой взрыв от теплового воспламенения отличается намного большей интенсивностью, скачкообразным ростом градиентов плотности и температуры горючей смеси, возникновением движущихся частей газа со сверхзвуковой скоростью.

В работах [5,6] было обращено внимание на то, что поскольку входящая в выражения (1.XI) и (2.XI) величина  $q_+$  равна произведению теплового эффекта реакции и ее скорости, то чрезвычайно сильная, не аррениусовская температурная зависимость скорости цепного процесса в режиме воспламенения [6] создает особенно благоприятные условия для интенсивного теплового взрыва. Ожидалось, что не аддитивно усиливающие друг друга цепная и тепловая лавины даже при невысоких давлениях могут привести к взрыву со всеми характерными особенностями этого режима горения. Выявление и изучение этого явления имеет большое значение для перехода горения во взрыв и в детонацию. Переход цепного горения в режим с прогрессирующим накоплением тепла происходит не при пересечении кривой  $q_+(T)$  с прямым теплоотводом  $q_-(T)$ , а в условиях, при которых кривая  $q_+(T)$  выше прямой теплоотвода. Это показано на *рис. 1.XI*.

## §1. Два кинетических режима цепного горения

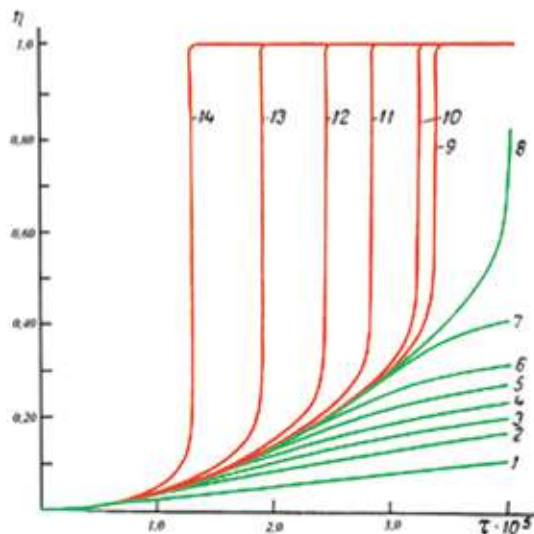
В работе [7] было показано, что разветвленно-цепному процессу присущи два разных режима горения независимо от макрокинетических характеристик. Было проведено численное решение системы кинетических уравне-



**Рис. 2.XI.** Кинетические кривые НЦ при различных отношениях параметров скоростей тепловыделения и теплоотвода (величины  $\chi \cdot 10^3$ ), рассчитанные на основе обобщенной кинетической схемы разветвленно-цепной реакции. значения  $\chi \cdot 10^3$ :

1 – 0; 2 – 1,00; 3 – 1,20; 4 – 1,30; 5 – 1,35; 6 – 1,37; 7 – 1,38; 8 – 1,381; 9 – 1,382;  
10 – 1,383; 11 – 1,39; 12 – 1,41; 13 – 1,5; 14 – 2,50.

ний, соответствующих обобщенному механизму разветвленно-цепного процесса и уравнения теплового баланса. Для выяснения возможности существования двух разных кинетических режимов даже в отсутствие градиентов в принятой модели специально было принято однородное распределение температуры и концентраций во всем реакционном объеме. Изучалась зависимость кинетики процесса от отношения ( $\chi$ ) скоростей тепловыделения и теплоотвода. На рис. 2.XI в качестве примера приведены кинетические кривые относительных концентраций активного промежуточного продукта при различных значениях  $\chi$ . Кривая 1 относится к изотермическому цепному горению. Возрастание номеров кинетических кривых соответствует увеличению роли саморазогрева и цепной лавины по сравнению со скоростью теплоотвода. Из рисунка видно, что в ближайшей окрестности определенного значения варьируемой величины  $\chi$  при ее изменении менее, чем на 0,01% происходит резкое изменение кинетического режима реакции и переход от кривой 8 к кривой 9. При этом же значении  $\chi$  происходит скачкообразное ускорение роста скорости расходования исходных реагентов (рис. 3.XI) и температуры. Резкий переход реакции в режим с сильно сокращенной продолжительностью реакции и тепловыделением характерен для возникновения теплового взрыва. Поскольку в системе уравнений градиенты концентраций и температуры, так же, как и конвекция, специально не учтены, то ясно, что наличие двух резко различающихся кинетических ре-



**Рис. 3.XI.** Кинетические кривые относительного расхода исходных реагентов ( $\eta$ ).  
Номерам кривых соответствуют значения  $\chi \cdot 10^3$ , приведенные под рис.2.XI.

жимов является особенностью разветвленно-цепного горения независимо от лимитирующей роли тепло- и массопереноса.

Наличие режима цепно-тепловой взрыва (ЦТВ) было подтверждено также экспериментально и численным моделированием горения в широкой области начальных давлений на примерах различного типа горючих газов [8–13]. Результаты рассматриваются в следующих параграфах.

## §2. Цепно-тепловой взрыв водорода с кислородом в области низких давлений

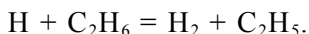
### Методика эксперимента

Для регистрации перехода самовоспламенения во взрыв в статических условиях реакция стехиометрической смеси  $H_2$  и  $O_2$  проводилась при начальных давлениях до 4 кПа в термостатированных кварцевых реакторах диаметром 5,5 см и 3,2 см. Длины реакторов составляли 13 и 9 см [8]. Блок-схема установки приведена на рис. 9 главы VIII. Длина зоны равномерной температуры в трубчатой печи составляла 15 см и, таким образом, обеспечивалась однородная начальная температура по объему реактора. Заданная начальная температура реактора поддерживалась терморегулятором с точностью  $2^\circ$ . Стенки реактора обрабатывались плавиковой кислотой для снижения первого предела самовоспламенения и протекания взрыва при возможно низких давлениях. Как было сказано в главе IV, такая процедура

обеспечивает также кинетическую область гетерогенного обрыва цепей и однородность распределения концентраций носителей цепей до начала ожидаемого теплового взрыва.

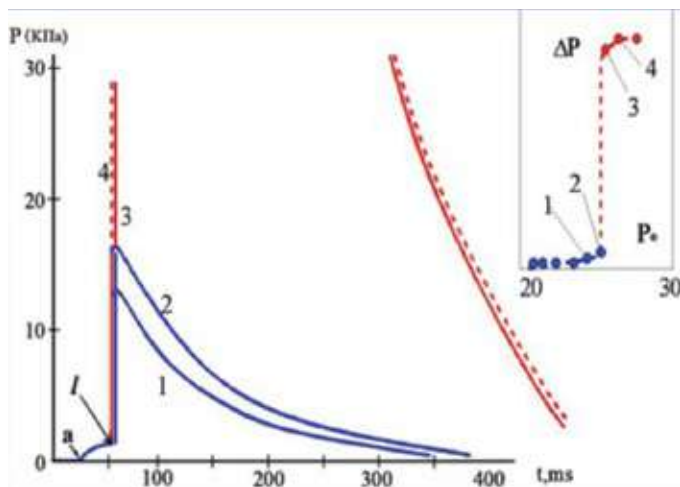
Отмеренная порция предварительно перемешанной смеси из перепускного объема быстро напускалась в откачанный реактор. С момента напуска газа проводилась скоростная синхронная регистрация хемилюминесценции с помощью фотоумножителя ФЭУ 39 и давления с помощью пьезокварцевого датчика или мембранного манометра. Поскольку в тепловом взрыве горение проходит значительно интенсивнее и амплитуды изменения давления намного больше, то для регистрации взрыва использовали пьезокерамический датчик (ЦТС). Оба датчика устанавливались в коммуникации, соединяющей реактор с перепускным объемом. Показания ФЭУ и датчиков давления регистрировались на осциллографе. После завершения каждого опыта реактор откачивался до давления  $1,5 \cdot 10^{-2}$  Па. Метод позволяет путем вымораживания образовавшихся паров воды определить также конечную степень выгорания исходных веществ.

Для выявления особенностей теплового воспламенения, определяемых цепным механизмом, исключались конвекция и лимитирующая роль диффузии в начальных стадиях цепного самовоспламенения. С этой целью использовался метод, обеспечивающий начало самовоспламенения лишь после завершения напуска газа в реактор и установления однородного по объему стационарного давления [8]. Это достигается путем введения в исходную горючую смесь долей процента медленно окисляющегося ингибитора, временно предотвращающего самовоспламенение. Такая смесь после вхождения в реактор первоначально находится вне области воспламенения. В результате медленного расходования ингибитора со временем его концентрация оказывается ниже критического значения, соответствующего условию самовоспламенения, смесь оказывается в области цепного воспламенения и самовозгорается. Уже в самых начальных стадиях наступившего горения водорода остатки ингибитора сгорают, и в дальнейшем цепная реакция развивается в его отсутствие. Таким образом, метод позволяет регулировать задержки воспламенения и обеспечивать начало горения в покоем газе в отсутствие градиентов и концентраций. В качестве ингибитора использовался этан. Обрыв цепей с участием ингибитора происходит в результате рассмотренной в предыдущих разделах книги реакции:



### §3. Переход самовоспламенения во взрыв в замкнутом объеме

На *рис. 4.XI* приведены осциллограммы одной из серий опытов, полученные при разных начальных давлениях. На верхнем углу рисунка приведена зависимость максимального роста давления от начального давления.

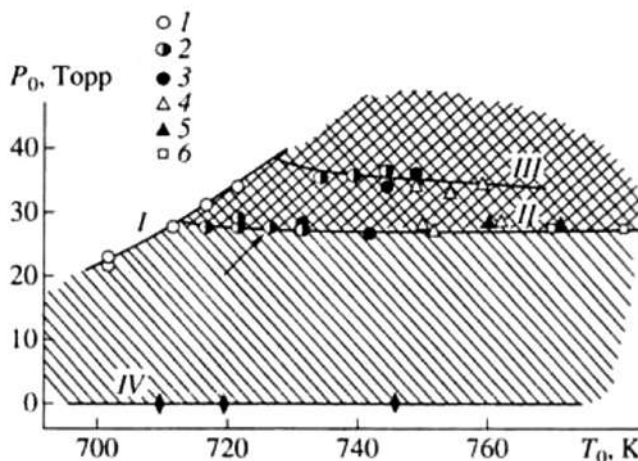


**Рис. 4.XI.** Осциллограммы изменения давления стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  При начальной температуре 728K и следующих начальных давлениях:  
(Топ) 1– 26,1; 2– 26,7; 3– 26,8; 4–27,2. В правом верхнем углу –  
Зависимость максимального роста давления от его начального значения.

Очевидно, что рост давления, сопровождающий воспламенение, обусловлен саморазогревом смеси, поскольку в ходе данной реакции число молей монотонно уменьшается. Номера точек на рисунке соответствуют номерам осциллограмм. Точка а соответствует началу напуска горючей смеси в реактор, точка б – началу самовоспламенения. Видно, что самовоспламенение наступает лишь спустя некоторое время после установления стационарного значения (выравнивания) начального давления, т.е. в момент самовоспламенения давление газа стабильное.

Из рис. 4.XI видно, что при переходе от опыта 2 к опыту 3, в котором начальное давление выше, интенсивность горения возрастает несравненно сильнее, чем при переходе от опыта 1 к опыту 2. При этом начальные давления опытов различаются между собой менее, чем на 0,5%. Осциллограммы и величины  $\Delta P_m$  показывают, что в этом очень узком интервале начальных давлений происходит скачкообразный переход к несравненно более интенсивному горению. Продолжительность роста давления в опытах 3 и 4, в отличие от опытов 1 и 2, намного меньше характеристического времени теплоотвода из реактора, горение сопровождается звуковым эффектом-щелчком, т.е. в опытах 3 и 4 происходит взрыв. Очевидно, что цепное горение переходит в режим взрыва, начиная с центра реактора, откуда отвод тепла из горящей смеси меньше.

На рис. 5.XI приведен воспроизведенный нами экспериментально участок из известного из монографий [14,15] и курсов химической кинетики полуострова самовоспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом в координатах начальных давлений и температур, считавшейся ранее



**Рис.5.XI.** Две кинетические области в полуострове самовоспламенения водорода с кислородом. I и IV – второй и первый пределы самовоспламенения в отсутствие ингибитора в реакторе диаметром 5,5 см; II и III – пределы ЦТВ в реакторе диаметром 5 см и 3,2 см, соответственно; содержание ингибитора в исходной смеси (мольн. %): 1,2 – 0; 3 – 0,2; 4,5 – 0,4; 6 – 0,7

однородной кинетической областью горения. Мы видим, что этот полуостров оказался состоящим из двух областей, соответствующих качественно разным кинетическим и макрокинетическим режимам горения: из области цепного воспламенения без взрыва и из области ЦТВ. Кривые 1 и 4 представляют собой второй и первый пределы самовоспламенения изучаемой водородо-кислородной смеси в реакторе диаметром 5,5 см. Область между кривыми 1, 2 и 4 соответствует цепному горению, не переходящему во взрыв. Выше кривой 2 и правее кривой 1 расположена область ЦТВ. Точка, указанная стрелкой на рис. 5.XI, относится к пределу ЦТВ, зарегистрированному по данным рис. 5.XI. По мере повышения начальной температуры приходилось повышать содержание ингибитора, чтобы обеспечить необходимую задержку самовоспламенения после напуска смеси в реактор. На рис. 5.XI по-разному обозначенные точки на границе раздела ЦТВ и цепного горения соответствуют этим разным содержаниям ингибитора.

В реакторе диаметром 3,2 см область ЦТВ расположена выше кривой 3, поскольку в силу меньшего диаметра, теплоотвод происходит быстрее и требуется повысить начальное давление смеси для ускорения реакции и уменьшения скорости теплоотвода. Наличие нижнего предела ЦТВ (рис. 5.XI и 6.XI) так же, как и кинетические кривые на рис. 4.XI, являются показателями того, что режим ЦТВ реализуется лишь при достижении определенной критической скорости реакции и, соответственно, критической скорости тепловыделения. Такие скорости достигаются при давлениях выше определенного критического значения, при которых наряду с условием цепного воспламенения

$$f > g$$

(глава IV) выполняются также условия (1.XI) и (2.XI) теплового воспламенения.

Слабая зависимость нижнего предела ЦТВ от температуры объясняется тем, что критическое условие перехода цепного горения в ЦТВ практически не зависит от начальной температуры, при которой возникает цепное горение, способное по ходу своего развития переходить в ЦТВ. Положение нижнего предела ЦТВ при данной температуре не зависит от концентрации ингибитора, поскольку, как было сказано выше, самовоспламенение и последующий переход в режим взрыва происходят при достижении уменьшающейся концентрацией ингибитора критического значения, относящегося к самовоспламенению, и следующего за этим самоускорения цепной реакции перехода в ЦТВ уже в отсутствие ингибитора.

Рисунки 5.XI и 6.XI показывают, что взрыв реализуется только вместе с цепным воспламенением: выше кривой 1 рисунка 5.XI нет цепного воспламенения и нет взрыва. Наличие второго предела взрыва является показателем цепного характера реакции, поскольку при нецепном механизме с дальнейшим повышением давления интенсивность взрыва должна была возрастать. Кроме того, второй предел взрыва, совпадающий со вторым пределом цепного воспламенения, ингибируется. Как это видно из рис. 6.XI, смещение второго предела самовоспламенения в область высоких температур по мере повышения концентрации ингибитора сопровождается таким же смещением второго предела взрыва. Самовоспламенение возникает в смеси в отсутствие градиентов температуры и концентраций носителей цепей. Кроме того, расстояние от центра реакторов до их кон-

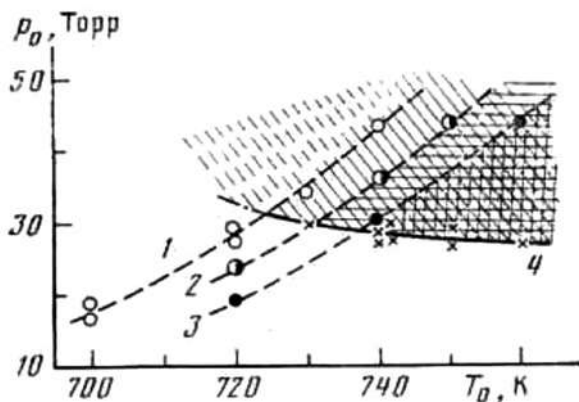


Рис. 6.XI. Вторые пределы самовоспламенения и ЦТВ (1,2,3), 4 – первый предел ЦТВ гремучей смеси. Начальное содержание ингибитора (моль.%%): 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,4.

цов составляет лишь 6.5 и 4.5 см. Взрыв происходит практически одновременно по всему объему. Конечно, при переходе воспламенения в режим взрыва возникают градиенты температуры и концентраций, происходит движение газа.

Таким образом, развившееся цепное горение в зависимости от начальных условий протекает в двух разных кинетических режимах. В одном из них саморазогрев, сопровождающий и усиливающий цепную лавину, не приводит к тепловому воспламенению (осциллограммы 1 и 2). В другом же режиме в результате дальнейшего повышения температуры ускорение реакции и, соответственно, саморазогрев протекают в режиме взрыва (осциллограммы 3 и 4).

Из сказанного выше о крайне малых скоростях реакций молекул непосредственно между собой, о предотвращении самовоспламенения ингибиторами, а также о закономерностях цепно-теплого взрыва, очевидно также, что рассмотренный в работах [14,16] взрыв водорода с воздухом при атмосферном давлении, который авторы считали нецепным, а тепловым, в действительности был цепно-тепловым взрывом: цепное воспламенение, быстро переходившее во взрыв.

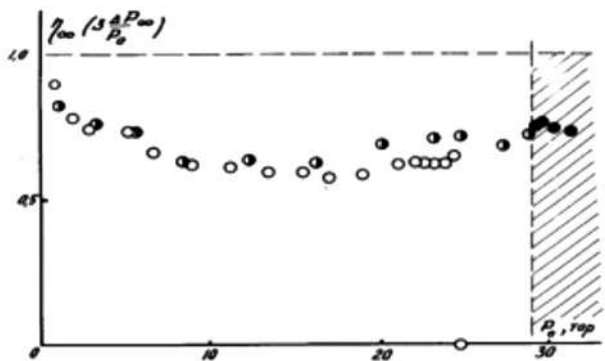
Рассмотрим теперь роль цепного механизма в режиме взрыва. Как было сказано выше, в опытах 1 и 2 на *рис. 4.XI* саморазогрев составляет  $\approx 250^\circ$  и к началу перехода во взрыв температура выше 970K. Из величин констант скорости реакций (I) и (VI) следует, что даже при этой температуре реакция (I) разветвления цепей значительно быстрее реакции (VI). Кроме того, из величин константы скорости реакции



и коэффициента диффузии радикалов  $\text{HO}_2$  следует, что при таких температурах и давлениях радикалы  $\text{HO}_2$ , образованные в реакции (VI), не успевают диффундировать к поверхности и в основном вступают в реакцию (VIII), регенерируя атомарный водород. Эта реакция дополнительно способствует превышению скорости разветвления цепей над скоростью обрыва.

В возникающем взрыве начинается также интенсивный распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Несмотря на то, что реакция (VIII) и распад пероксида эндотермические, они способствуют самоускорению процесса в целом, поскольку происходит размножение носителей цепей, в итоге чего ускоряется экзотермический цепной процесс.

Следствием разветвленно-цепной природы реакции в режиме взрыва является также самопогашение, аналогичное описанному в главе VIII самопогашению цепного воспламенения. Из *рис. 7.XI* видно, что после прекращения горения десятки процентов стехиометрической смеси остаются непрореагировавшими. Заштрихованная область справа выше 35 кПа соответствует режиму взрыва. После удаления из оставшейся смеси образо-



**Рис.7.XI.** Самопогашение воспламенения и ЦТВ. Заштрихована область давлений ЦТВ. Различные обозначения точек относятся к разным сериям опытов.

ванных паров воды горения смесь самовоспламеняется, показывая, что пары воды в ходе горения ингибировали процесс, который, таким образом, имеет цепной характер. В данном случае замедление реакции приводит к выводу реакции из режима взрыва, и лишь затем происходит самопогашение.

Из рис. 4.XI видно, что при небольшом повышении начального давления выше давления опыта 3 рост величины  $\Delta P_{\max}$  фактически прекращается. Эта закономерность определяется тем, что выше начального давления опыта 3 процесс протекает адиабатически, и максимальный саморазогрев, определяется соотношением:

$$\Delta T_m = \frac{\bar{Q}}{C_v} f \quad (4.XI)$$

где  $\bar{Q}$  – тепловой эффект,  $C_v$  – средняя теплоемкость газовой смеси,  $f$  – мольная доля кислорода в исходной смеси.

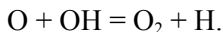
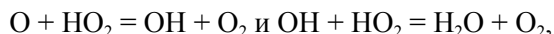
Из выражения (4.XI) следует, что при таких начальных давлениях максимальный рост температуры один и тот же с точностью неизменности отношения  $\frac{\bar{Q}}{C_v}$ . С учетом того, что при полном выгорании число молей стехиометрической смеси уменьшается приблизительно на 1/3, связан с  $\Delta T_m$  очевидным соотношением:

$$\Delta P_m = 0,67 \frac{\Delta T_m}{T_0}, \quad (5.XI)$$

и поскольку  $\Delta T_m$  практически не изменяется, то неизменной оказывается также  $\Delta P_m$ .

#### §4. Концентрационные пределы ЦТВ

Цепно-тепловому взрыву присущи также концентрационные пределы даже в области давлений ниже атмосферного давления. В смесях  $H_2$  с  $O_2$ , содержащих менее 15%, водорода возрастает роль бимолекулярных нелинейных реакций обрыва цепей



Это приводит к уменьшению разности эффективных величин удельных скоростей  $f_{эфф}$  и  $g_{эфф}$ . Соответственно, экспоненциально уменьшаются скорость цепной реакции и температурная зависимость скорости, как это показывают выражения (VIII) и (VIII). В результате этого нарушается условие (2.XI) перехода цепного горения в тепловое воспламенение. В смесях, очень богатых горючим и бедных кислородом, ЦТВ становится невозможным также в результате уменьшения разности скоростей реакций разветвления (I) и обрыва цепей, величины которых пропорциональны концентрации  $O_2$ . Удельные скорости этой разности входят в показатель экспоненты выражения (VIII) скорости процесса. Наличие концентрационных пределов ЦТВ указывает на то, что от конкуренции разветвления и обрыва цепей зависит не только соотношение скоростей тепловыделения и теплоотвода, но также различие температурных зависимостей скоростей этих процессов.

Представленные данные показывают, что переход цепного горения в ЦТВ, происходящий даже при давлениях в десятки раз ниже атмосферного давления, осуществляется благодаря интенсивному разветвлению реакционных цепей и очень сильной зависимости скорости цепной реакции от температуры, качественно отличной от закона Аррениуса. ЦТВ создает благоприятные условия для детонации также при давлениях, намного ниже атмосферного давления.

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, заключается 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 без учета градиентов и гетерогенных реакций атомов и радикалов показывает завышенные температуры и концентрации, перехода во взрыв.

При окислении ряда легко воспламеняющихся неорганических гидридов, а также при распаде треххлористого азота цепно-тепловой взрыв про-

исходит при еще более низких начальных давлениях [9,12]. В качестве примера ниже рассматриваются специфические закономерности перехода горения моносилана в этот режим.

### §5. Цепно-тепловой взрыв моносилана с кислородом

Горение силана, благодаря очень интенсивному разветвлению цепей, переходит в режим ЦТВ даже в области первого предела самовоспламенения, т.е. в условиях особенно сильного теплоотвода, обусловленного гетерогенной рекомбинацией носителей цепей и ускоренной кондуктивной теплоотдачи. В этих условиях проявляется также участие в ЦТВ адсорбированных атомов и радикалов. Методика эксперимента, описана в главе 5 и в работе [12]. Осциллограммы на *рис. 8.XI* относятся к рассмотренному в главе V двукратному воспламенению данной порции смеси 5% SiH<sub>4</sub> с 95% O<sub>2</sub> в реакторе диаметром 3 см. В работе [12] методом раздельного фотометрирования было показано, что первая вспышка происходит у стенок реактора. Вторая же вспышка протекает в объеме реактора. Из рисунка видно, что повышение начального давления смеси на 5% слабо влияет на интенсивность первой вспышки. Интенсивность же второй вспышки, происходящей в объеме, возрастает на два порядка. Также сильно сокращается продолжительность роста интенсивности свечения: до  $\approx 0,2$  мс. Согласно выражению Эйнштейна-Смолуховского, за такое время выделившееся тепло успевает отходить из зоны реакции менее, чем на 0,15 доли радиуса реактора, что означает переход горения в режим взрыва. Поскольку начальное давление не превышает 350 Па, то рост давления при взрыве, по абсолютной величине несравненно меньше рассмотренного в предыдущем параграфе цепно-теплого взрыва водородо-кислородной смеси в полуострове самовоспламенения.

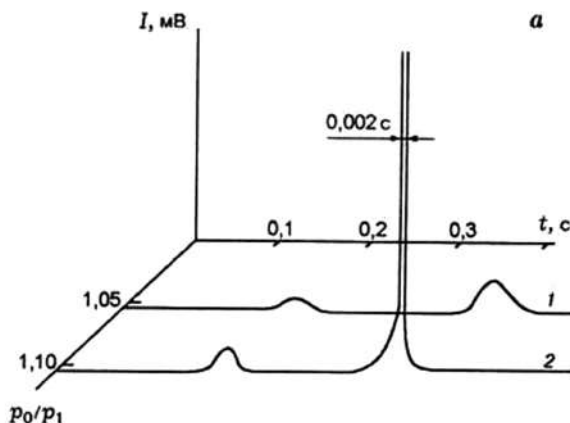


Рис.8.XI. Цепно-тепловой взрыв смеси 0,05SiH<sub>4</sub> + 0,95O<sub>2</sub> при 2,5 Тор и 470К

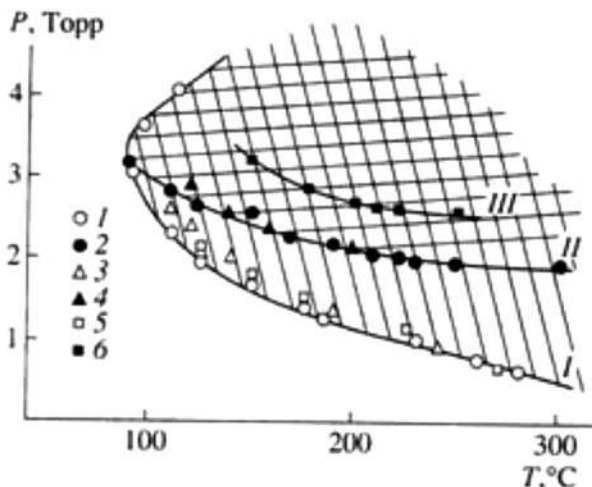


Рис.9.XI. Пределы самовоспламенения (I) и ЦТВ (II,III) смесей: 1,2 –  $0.05 \text{ SiH}_4 + 0.95 \text{ O}_2$ ; 3,4 –  $0.05 \text{ SiH}_4 + 0.45 \text{ O}_2 + 0.5 \text{ Ar}$ ; 5,6 –  $0.05 \text{ SiH}_4 + 0.45 \text{ O}_2 + 0.50 \text{ He}$

На рисунке 9.XI приведены первый и второй пределы самовоспламенения и предел ЦТВ смеси 5%  $\text{SiH}_4$  в смесях, содержащих различные количества  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{He}$ . Из этих данных видно, что, несмотря на существенное различие газокинетических характеристик указанных газов, первый предел от состава смеси не зависит. Это значит, что гетерогенный обрыв цепей лимитирован не диффузией активных частиц к поверхности, а кинетикой их захвата поверхностью. Пределы же ЦТВ расположены над пределом цепного самовоспламенения. При этом в смеси с  $\text{He}$  этот предел значительно выше, чем в смесях с тем же количеством  $\text{O}_2$  и  $\text{Ar}$  в хорошем согласии с большей теплопроводностью гелия. Замена части кислорода аргонem не влияет на предел перехода, поскольку теплопроводности этих двух газов различаются мало.

Из рисунка видно, что полуостров самовоспламенения смеси  $\text{SiH}_4$  с  $\text{O}_2$ , подобно полуострову самовоспламенения  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$ , состоит из двух областей, одна из которых относится к самовоспламенению без перехода в режим взрыва, а вторая, заштрихованная, к режиму с одновременной реализацией цепной лавины и теплового воспламенения. Показателем того, что в условиях, соответствующих заштрихованной области, механизм реакции горения является цепным, являются протекание ЦТВ только при реализации цепного горения. Действительно, как видно из рисунка, при давлениях выше кривой 2, правее мыса полуострова, где нет цепного самовоспламенения, не происходит также цепно-тепловой взрыв. О цепном механизме процесса в этом режиме свидетельствует также наличие гистерезиса критического условия, являющегося однозначным показателем зависимости кинетики обрыва реакционных цепей от изменяющихся свойств поверхно-

сти. В данном случае гистерезис проявляется в том, что критическое давление перехода из одного режима горения в другой зависит от того, измерен ли предел путем снижения давления смеси от опыта к опыту со стороны области горения или, наоборот, путем повышения давления со стороны давлений ниже предела самовоспламенения. Гистерезис является также показателем участия адсорбированных носителей цепей в возникновении цепно-теплого взрыва.

Переходу в ЦТВ и достижению большой интенсивности этого режима способствуют реакции нелинейного развития цепей, роль которых, как было показано в главе 5, при окислении силана и распаде треххлористого азота весьма велика.

## §6. Цепно-тепловой взрыв при атмосферном давлении

В исследованиях цепно-теплого взрыва при атмосферном давлении в разных экспериментах инициирование проводилось искрой, взрывом конденсированных веществ и падающей ударной волной. Методика проведения реакции в цилиндрическом реакторе с искровым инициированием была описана в главе 5. Известно, что фронт пламени, например, смеси 30%  $H_2$  цилиндрических реакторах с воздухом продвигается с ускорением, достигая больших скоростей [16,17], соответствующих режимам взрыва и детонации. Из результатов работ [5,6] следовало, что при атмосферном давлении, благодаря высоким концентрациям реагентов, условия реализации цепно-теплого взрыва более благоприятные, чем в рассмотренной выше области низких давлений. Переход воспламенения в режим ЦТВ при атмосферном давлении обнаружен и исследован в смесях водорода, синтез газа и метана с воздухом (например, [11,13,18,19]).

Приведенные на *рис. 10.XI из работы [19]* кинетические кривые давления при горении смеси 33%  $H_2$  с воздухом позволяют следить за переходом горения во взрыв, а также наблюдать отдельно за ролью цепной лавины и саморазогрева в этом переходе. Кривая 1 показывает, что в отсутствие тормозящих реакцию примесей по мере продвижения пламени по реактору рост давления, вызванный саморазогревом, после достижения 4,1 бар (указано стрелкой) значительно ускоряется и за очень короткое время достигает 9 бар. Затем давление также резко падает до  $\approx 5,5$  бар, т.е. до давления, соответствующего горению, без скачкообразного изменения давления. Максимальная величина  $\Delta P$  на кривой 1 значительно больше, чем максимальный рост давления, достигаемый при его равномерном распределении по объему реактора при полном выгорании  $O_2$  даже при адиабатическом протекании реакции. Действительно, максимальный рост давления при его равномерном распределении в реакторе соответствует известной из кинетической теории газов формуле:

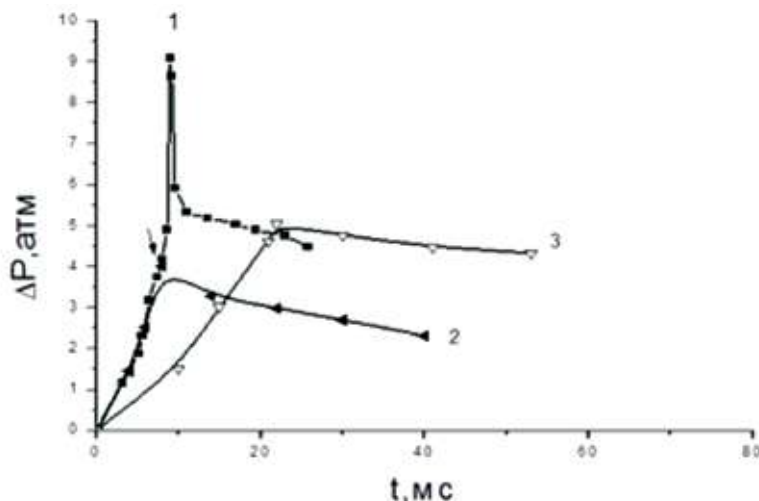


Рис.10.XI. Осциллограммы давления при горении смеси 30%H<sub>2</sub> в воздухе без присадок (1), в присутствии 2% CO<sub>2</sub> (2) и 2% пропана (3).

$$\frac{\Delta P_m}{P_o} = \frac{\Delta T_{ад}}{T_o} \beta, \quad (6.XI)$$

где  $\Delta P_m$ ,  $P_o$  и  $T_o$  – рост давления, начальные значения давления и температуры, соответственно,  $\beta$  – коэффициент, учитывающий уменьшение числа молей газа в ходе горения.

Адиабатический рост температуры при сгорании смеси определяется балансом тепла:

$$\Delta T_{ад} = \frac{\Delta H}{C_p} f_{O_2}, \quad (7.XI)$$

где  $\Delta H$  – изменение мольной энтальпии системы в реакции горения водорода,  $f_{O_2}$  – мольная доля O<sub>2</sub>,  $C_p$  – мольная теплоемкость смеси при учете расширения газа.

В ходе горения стехиометрической смеси H<sub>2</sub> с воздухом величина  $\beta$  уменьшается от 1 до 0,86. Расчет, проведенный по уравнениям (6.XI) и (7.XI) с использованием теплового эффекта горения водорода и теплоемкости смеси показывает, что даже без учета уменьшения числа молей газа в ходе горения максимальный рост давления при его равномерном распределении в реакторе не превышает 6 бар. Это значительно меньше зарегистрированной величины  $\Delta P^*$ , приведенной на рис. 10.XI. Поэтому, очевидно, что в опыте, соответствующем кривой 1, горение за несколько миллисекунд после инициирования перешло во взрыв, чем и обусловлен скачок давления

и последующее его быстрое спадание до значения 6 бар. Взрыв проявляется также в звуковом эффекте – «щелчке», сопровождающем воспламенение, в очень короткой продолжительности скачка давления вблизи пика, меньшей 1 мс, что намного меньше рассчитанного по выражению Эйнштейна–Смолуховского характеристического времени теплоотвода даже на расстояние, составляющее десятые доли радиуса реактора. Это значит, что саморазогрев сильно локализован в зоне реакции, что и обуславливает скачок давления.

На *рис. 10.XI* по осциллограмме 1 прослеживается относительно резкий рост темпа возрастания давления по изгибу кривой при  $\Delta P \approx 2,9 - 3,0$  атм. Давлению при изгибе соответствует саморазогрев  $\Delta T$ , близкий к 863K. При таком саморазогреве происходит очень сильное увеличение скорости реакции согласно рассмотренному в предыдущей главе специфическому закону ее температурной зависимости. Усиление темпа самоускорения вызвано выполнением в этой области температур ( $T \approx 1156K$ ) условия (2.XI) теплового воспламенения, в ходе развивающейся цепной лавины. Скачкообразный, сильный рост температуры и концентраций носителей цепей в ходе самовоспламенения водородо-воздушной смеси при атмосферном давлении был зарегистрирован также в работах [13] по численному моделированию самовоспламенения водорода с воздухом. Учитывались основные реакции, количественно описывающие пределы самовоспламенения и распространение стационарного пламени. Моделирование показало также, что при отключении стадии разветвления взрыв немедленно прекращается, тем самым подтверждая определяющую роль цепной лавины в развившемся взрыве.

Если ЦТВ, возникший в ходе распространения пламени, инициирует сильный взрыв также в прилегающем слое свежей горючей смеси, то таким образом возникает детонационная волна.

Переход горения в режим ЦТВ указывает на необходимость при численном моделировании процессов воспламенения и развивающегося горения предусмотреть скачкообразные изменения температуры и концентраций, возникновение их градиентов, а также возникновение конвективных потоков и турбулентности.

### **§7. Роли саморазогрева и отдельно цепной лавины в развивающемся горении и переходе в ЦТВ**

Данные на *рис. 10.XI* из работы [19] позволяют изучить отдельно роль саморазогрева и роль цепной лавины в возникновении и развитии цепно-теплового взрыва. Из рисунка видно, что ускорение роста давления по ходу горения при достижении давлений 2,9 бар происходит только в отсутствие тормозящих примесей. При наличии же 2%  $CO_2$ , теплоемкость которой больше теплоемкости смеси  $H_2$  с  $O_2$ , переход горения в цепно-тепловой взрыв после достижения 2,9 бар не только не ускоряется, но прекращается.

При этом до достижения растущим давлением указанного значения 3,4 бар, т.е. растущей температурой значения, близкого к 980К, примесь  $\text{CO}_2$  почти не влияет на развитие горения. Это значит, что до этой температуры горение определяется в основном цепной лавиной. И лишь при дальнейшем повышении температуры и, значит, ускорении тепловыделения выполняется условие теплового воспламенения (2.XI), которое при разветвленно-цепном механизме проявляется в виде перехода в ЦТВ. Мы видим, что для предотвращения перехода реакции в ЦТВ в рассматриваемых условиях потребовалось лишь ненамного уменьшить скорость тепловыделения путем увеличения теплоемкости. Вместе с тем, саморазогрев без развитой цепной лавины тоже не обеспечивает ЦТВ и даже интенсивное горение, как это показывает осциллограмма 3, на *рис. 10.XI*. Влияние добавки 4%  $\text{CO}_2$  на процесс почти такое же, как и влияние добавки 2%  $\text{CO}_2$ , поскольку до 990К горение обусловлено в основном цепной лавиной. На ЦТВ синтез газа влияние  $\text{CO}_2$  сильнее.

В отличие от  $\text{CO}_2$ , добавка 2% ингибитора – пропилена, уменьшает скорость реакции с самого начала и, конечно, предотвращает переход горения в ЦТВ (кривая 3 на *рис. 10.XI*). Как было указано в главе 5, торможение вызвано реакцией присоединения атомарного водорода к молекуле пропилена. Поскольку ингибитор является горючим веществом, то рост давления, вызванный тепловыделением также от его горения, продолжается больше. Но окисление пропена намного медленнее, и промежуточные частицы этой реакции не участвуют в быстро разветвляющихся реакционных цепях окисления водорода.

Показателем роли цепной лавины в ЦТВ является также уменьшение интенсивности взрыва при замене части водорода равным количеством оксидом углерода (*рис. 6*). Как было сказано выше, в силу меньшей разветвленности реакционных цепей при одинаковом соотношении кислорода и горючего скорость горения оксида углерода меньше скорости реакции горения водорода, несмотря на больший тепловой эффект горения.

При температурах перехода в ЦТВ реакция (VI) не является обрывом цепей, поскольку радикалы  $\text{HO}_2$  в основном вступают в реакцию регенерации атомарного водорода:



Поэтому ускорение реакции (VI) при этих температурах не увеличивает скорость обрыва цепей. Кроме того, в этих условиях начинается распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и, как было показано в предыдущей главе, реализуется добавочный цикл разветвления цепей, усиливающий цепную лавину. Тормозящее влияние  $\text{CO}_2$  на ЦТВ обусловлено эффективностью молекулы  $\text{CO}_2$  в тримолекулярной реакции (VI), и уменьшением саморазогрева в силу большей теплоемкости углекислого газа по сравнению с теплоемкостью водородо-воздушной смеси.

## §8. Управление цепно-тепловым взрывом с помощью присадок

Разветвленно-цепной характер горения газов определяет повышенную чувствительность характеристик процесса к воздействию примесей также в режиме взрыва. Это позволяет управлять взрывом с помощью малых присадок специально подобранных веществ. На *рис. 11.XI* представлено влияние различных примесей на критические условия возникновения цепно-теплового взрыва и на его интенсивность при горении смеси 40% водорода в воздухе в цилиндрическом реакторе. Показателем максимальной интенсивности горения является максимальная величина кратковременного роста давления ( $\Delta P_{\max}$ ), вызванного саморазогревом смеси [23]. В отсутствии ингибитора реакция протекает в режиме цепно-теплового взрыва с характерным звуковым эффектом и кратковременным скачком давления. Из *рис. 11.XI* видно, что примеси аргона лишь слабо уменьшают  $\Delta P_{\max}$ , поскольку влияние вызвано лишь разбавлением. Влияние же добавок хладона и углеводорода не только значительно сильнее, но качественно иное. На кривых 2 и 3, относящихся, соответственно, к хладону и углеводороду, имеются изломы в точках  $a_1$ ,  $b_1$  и  $a_2$ ,  $b_2$ . При концентрациях добавок, соответствующих указанным точкам, скачкообразно изменяется также максимальная интенсивность хемилюминесценции (на рисунке не приведена). Из *рис. 11.XI* видно, что при увеличении начальных содержаний хладона и углеводорода до абсцисс точек  $a_1$ ,  $a_2$  интенсивность взрыва падает намного резче, чем это наблюдается при увеличении содержания аргона. Это различие вызвано тем, что влияние хладона и углеводорода на взрыв определяется не разбавлением, а химическим воздействием на процесс, т.е. ингибированием. Различие наклонов кривых 2 и 3 левее точек  $a_1$  и  $a_2$  указывает на зависимость эффек-

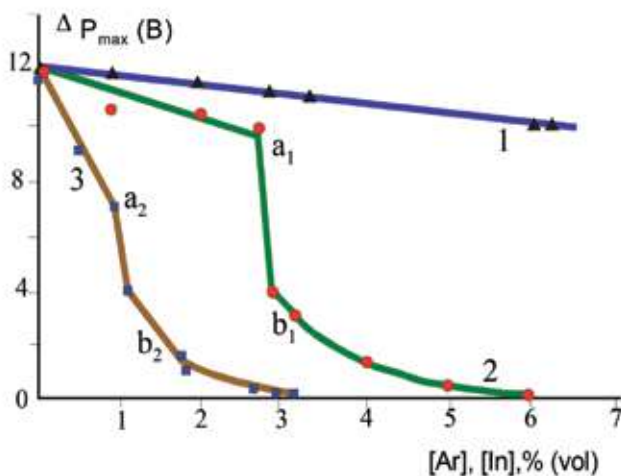
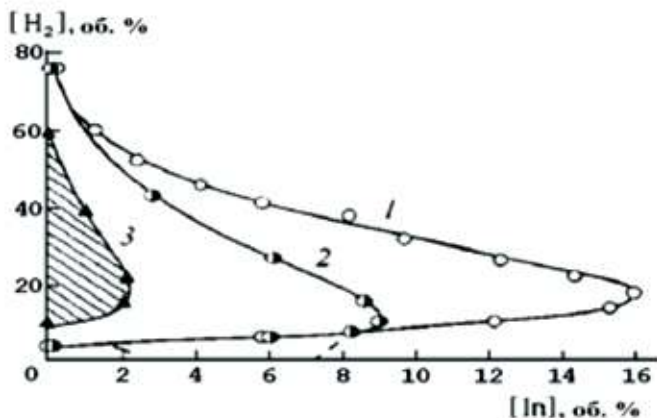


Рис.11.XI. Влияние добавок аргона (1), хладона 114B2 (2) и пропилена на максимальный рост температуры воспламенения смеси 40%  $H_2$  в воздухе

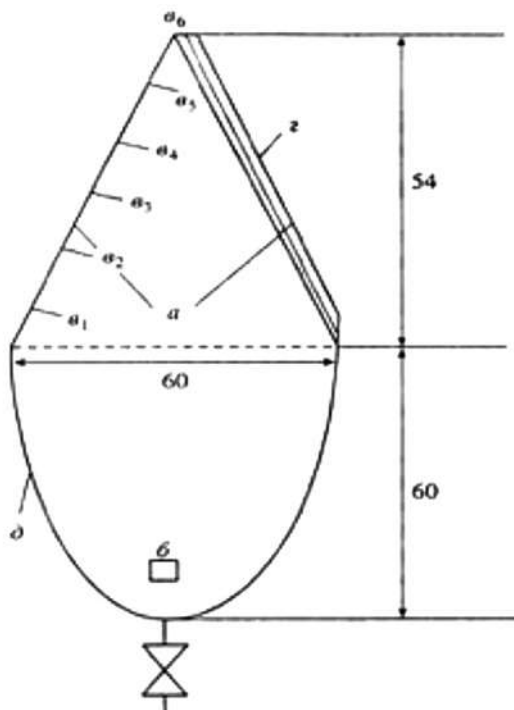


**Рис.12.XI.** Зависимость концентрационных пределов распространения пламени (1), (2) и ЦТВ (3) водородо-воздушных смесей от содержания хладона 114В2 (1), пропилена (2,3). Пунктиром указаны пределы при энергии инициирования больше 3,4Дж

тивности подавления взрыва от химических свойств присадок, от их способности обрывать реакционные цепи.

При уменьшении содержания ингибиторов в исходных смесях правее абсцисс точек  $a_1$ ,  $a_2$  максимальная интенсивность горения, в том числе величины  $DP_m$  и скорость роста давления скачкообразно падают в результате нарушения условия тепловой лавины (2.XI). Горение смесей, содержащие ингибиторов в которых больше абсцисс точек  $b_1$  и  $b_2$ , протекает в относительно медленном режиме, не сопровождается взрывом. Таким образом, каждый ингибитор характеризуется двумя критическими концентрациями, одна из которых относится к пределу воспламенения, а другая – к пределу цепно-теплого взрыва. Для предотвращения ЦТВ требуется меньше ингибитора, чем для предотвращения воспламенения и распространения пламени. Это видно также на *рисунке 12.XI*.

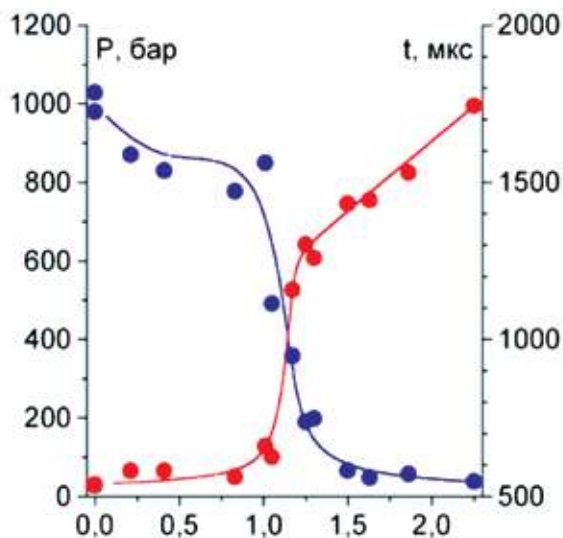
Поскольку переход в ЦТВ определяется критической скоростью реакции, достигаемой в ходе развития горения, то ингибитор воздействует на характеристики взрыва практически при любом инициировании. Это иллюстрируется данными работы [24], в которой инициирование взрыва стехиометрической водородо-воздушной смеси проводилось взрывом 3 г гексогена в объеме 180 л. Реактор представляет собой стальной конус (*рис. 13.XI*), обтянутый снизу резиновой оболочкой. По образующей конуса и на вершине расположены датчики давления. Реактор находится в бетонной камере для изучения взрывов. Гексоген помещался на кронштейне *b*. После каждого опыта взрывная камера, где находился реактор, откачивалась. Варьируемое в различных опытах содержание ингибитора в смеси определялось по расходомеру. Показания датчиков давления регистрировались на осциллографе и на ЭВМ.



**Рис.13.XI.** Схема конического реактора. а – стальной конус, б – детонатор, а1– а6 – датчики давления, в – щелевое окно, д – резиновая оболочка. Размеры в см.

На *рис. 14. XI* представлена зависимость времени достижения взрывной волной вершины конуса от начального содержания ингибитора – пропилена. Видно, что при инициировании взрыва в отсутствие ингибитора давление на вершине конуса достигает 1000 бар. В присутствии ингибитора и с увеличением его содержания в исходной смеси максимальная величина скачка давления падает. В области 0,95–1% ингибитора падение давления резко усиливается, и при наличии больше 2% пропилена взрыв газа не регистрируется. Из *рис. 14.XI* видно, что снижение давления взрыва, вызванное ингибированием, сопровождается увеличением времени достижения взрывной волной вершины конуса, т.е. коррелирует со скоростью пробега взрывной волны.

Резкость уменьшения максимального скачка давления, т.е. интенсивности взрыва, с увеличением содержания ингибитора в интервале 1% – 1,5% является результатом обрыва реакционных цепей в его реакциях с промежуточными активными частицами. Она отражает повышенную зависимость интенсивности взрыва от скорости ингибирования в соответствии с экспоненциальной функцией (21.IX), где в величину  $g$  входит произведение константы скорости ингибирования и концентрации ингибитора.



**Рис.14.XI.** Зависимость максимального давления (синие кружки) времени его достижения вершины конуса (красные кружки)

Ингибированием предотвращаются также взрыв и детонация водорода в силовых установках [25,26], а также метана, например, в испытательном штреке, с использованием в качестве инициатора взрыв гексогена [27].

В целом ряде процессов требуется предотвратить взрыв, не подавляя при этом горение. Примером является проблема устранения режима «стука» в двигателях внутреннего сгорания. Действие антидетонаторов, как было сказано выше, предположительно объясняют предотвращением накопления пероксидов, распад которых протекает как тепловой взрыв. Приведенные выше данные по управлению интенсивностью горения и взрыва, а также предотвращению взрыва при сохранении режима горения показывают перспективность использования ингибиторов для оптимизации режима работы силовых установок, использующих горючие газы, а также для обеспечения взрывобезопасности.

## § 9. Зависимость интенсивности ЦТВ от характера разветвленных цепей

В главе VIII было показано, что при данных скоростях элементарных актов размножения и гибели разветвляющего активного центра скорость разветвленно-цепного процесса определяется средней долей  $a$  звеньев в каждой ветви цепи, в которых реализуется фактическое разветвление. Например, при горении синтез газа продолжение цепей при участии атомов О осуществляется в реакции (III) с  $H_2$ :



Однако если водорода в смеси немного, то реакция обрыва цепей:



эффективно конкурирует с реакцией (III) в результате этого протекает разветвление после акта (I) реализуется не в каждом звене цепи, а только в тех относительно редких звеньях, в которых атомы О вступают не в реакцию  $(-\text{I})$ , а в реакцию с  $\text{H}_2$ . Мы видим, что в отличие от реакционной цепи горения  $\text{H}_2$  цепи горения СО разветвляются редко.

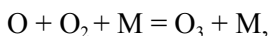
В работе [28] для выяснения роли разветвляемости цепей во взрыве при данном тепловом эффекте была изучена зависимость кинетики горения смесей водорода и синтез газа с воздухом. В качестве меры разветвляемости, как и главе 5, рассмотрена фактическая скорость разветвления цепей:

$$V_p = 2k_2[\text{O}_2]\alpha \quad (8.\text{XI})$$

где  $\alpha$  – вероятность вступления атомов О в реакцию реализации разветвления цепей, равная:

$$\alpha = \frac{k_3[\text{H}_2]}{k_3[\text{H}_2] + k_{-2}[\text{OH}]} \quad (9.\text{XI})$$

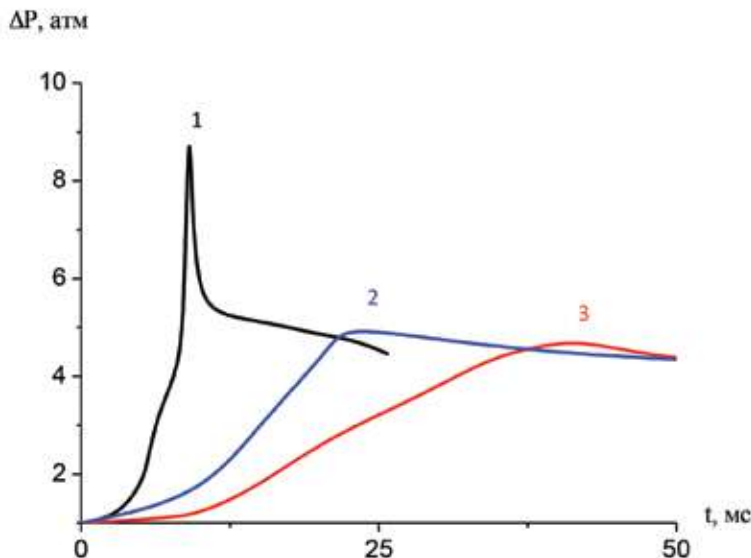
К обрыву приводит также реакция



однако константа ее скорости значительно меньше констант скорости других тримолекулярных реакций тримолекулярного обрыва.

Тепловой эффект горения синтез газа несколько больше теплоты сгорания водорода. Однако поскольку разветвляемость цепей в реакции окисления СО меньше, то при данной суммарной мольной доле горючего скорость реакции горения синтез газа должна быть меньше. Это наблюдается в эксперименте.

Методика и процедура эксперимента описаны в главе VIII. С целью выяснения роли разветвления цепей в опыте, соответствующем кривой 2, 11%  $\text{H}_2$  заменены на СО. Из *рис. 15.XI* видно, что в результате этого высота пика давления на кривой 2 значительно меньше и рост давления медленнее, чем на кривой 1, несмотря на то, что от частичной замены  $\text{H}_2$  на СО тепловой эффект реакции даже несколько увеличен. Взрыв вырожден. Видно также, что после падения давления устанавливается практически то же его значение, что и на кривой 1. Таким образом, интенсивность взрыва определяется разветвленностью реакционных цепей. Как это вид-



**Рис.15.XI.** Кинетические кривые изменения давления в ходе горения смесей с воздухом. 1 – 33 %H<sub>2</sub>; 2 – 33%H<sub>2</sub> + 2% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; 3– 22%H<sub>2</sub> + 11%CO + 2% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

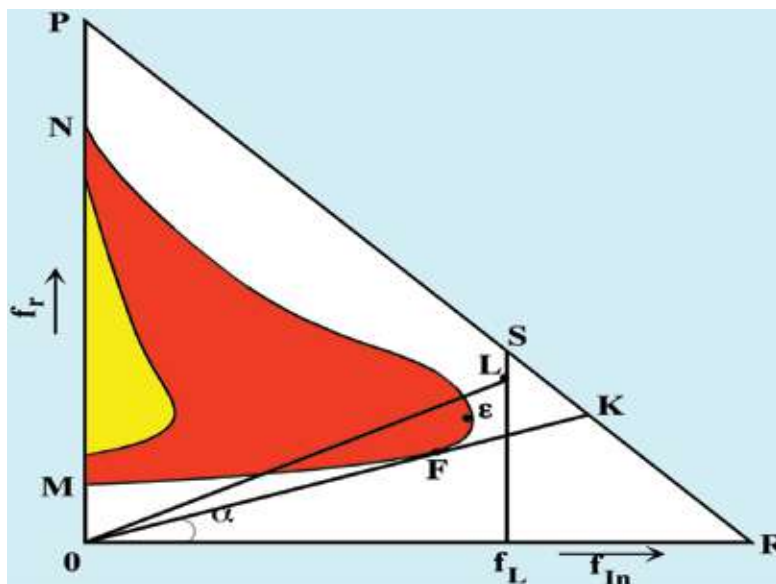
но из кривой 3 на *рис. 15.XV*, при замене следующих 11% водорода на СО горение не переходит во взрыв.

Поскольку условия реализации цепного воспламенения значительно шире, чем условия ЦТВ, то можно предотвратить возникновение взрыва, не нарушив при этом условия реализации цепного горения. Для этого необходимо уменьшить скорость реакции горения, например, заменив частично водород на СО. При этом уменьшится также температурная зависимость скорости реакции. Из сказанного выше следует, что при использовании синтеза газа в качестве горючего горения его интенсивность можно варьировать как с использованием ингибиторов, так и соотношением концентраций H<sub>2</sub> и СО.

В работе [29] показано, что малые присадки СО<sub>2</sub> предотвращают взрыв метана с воздухом.

## § 10. Изменение характеристик горения и взрыва смесей в ходе разбавления смеси

Рассматриваемые обычно в работах по пожаробезопасности характеристики горючих газовых смесей относятся к неизменному во времени составу. Между тем, во многих случаях состав горючей смеси, содержащей ингибитор, по той или иной причине изменяется, например, в результате утечки смеси из объема, где она хранилась. Очевидно, что с изменением состава



**Рис.16.XI.** Продвижение фигуративной точки состава смеси в области концентраций горючего и ингибитора по ходу разбавления воздухом.

смеси изменяются также характеристики ее горючести. Данные по концентрационным пределам воспламенения и цепно-тепловой взрыва позволяют предусмотреть характер изменений способности газовых смесей к воспламенению и взрыву в таких ситуациях. На рис.16.XI приведены концентрационные области воспламенения и горения, а также цепно-тепловой взрыва, окрашенные, соответственно, красным и желтым цветами, в координатах, соответствующих зависимости процентного содержания ингибитора и горючего. На прямой АВ абсцисса и ордината каждой точки S представляют собой проценты ингибитора и горючего.

Если смесь, начальный состав которой соответствует, например, координатам точки L, разбавляется, то вместе со снижением концентрации горючего пропорционально снижается также концентрация ингибитора. И фигуративная точка смеси на рис.16.XI перемещается к центру координат вдоль прямой LO. Если разбавление продолжается, то точка входит в область воспламенения и, продолжая свое движение, выходит из этой области. Очевидно, что возгорание может произойти только в том случае, если за время пребывания смеси в области воспламенения произойдет инициирующий импульс, и если при этом период индукции воспламенения окажется короче времени нахождения смеси в этой области. В главе VI было показано, что ингибитор, уменьшая фактор разветвления  $\varphi$ , тем самым увеличивает период индукции. В данном случае это означает, что благодаря наличию ингибитора уменьшается вероятность возгорания смеси, поскольку ее состав успевает выйти из концентрационной области воспламенения. При моль-

ных долях ингибитора равных абсциссам точек К на участке прямой FK, фигуративная точка лишь качается границы области воспламенения в точке F. Этому соответствует критический угол наклона  $\alpha$  прямой ОК.

Из *рис. 16.XI* видно также, что при разбавлении воздухом горючая смесь, находящаяся первоначально вне области воспламенения, может оказаться в области цепно-теплового взрыва только при концентрациях ингибитора, значительно меньших, чем концентрации, соответствующие области воспламенения. Это – область начальных состав, богатых горючим. Кроме того, в ходе разбавления смесь находится в области цепно-теплового взрыва значительно более короткое время, чем в области воспламенения без взрыва. *Рис. 16.XI* показывает также, что если концентрация ингибитора достаточна для предотвращения возгорания любого состава горючей смеси в замкнутом объеме (абсцисса точки  $\epsilon$ ), то возгорание вытекшего в воздух газа не может переходить в режим ЦТВ.

## Литература к главе XI

1. Семенов Н.Н. // Успехи физических наук. 1940. Т.23. №3. С.251.
2. Семенов Н.Н. Избранные труды. 2005. М.; Т.2. 434 с.
3. Андреев С.Г., Бойко М.М., Селиванов В.В. Экспериментальные методы физики взрыва. 2013. М.; Изд-во Физ-матлит. 752 с.
4. Большая Российская энциклопедия. 2006. Статья «Взрыв». Т. 5. С. 242.
5. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т.37. № 4. С. 537.
6. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 88. № 2. С. 288.
7. Азатян В.В., Гонтковская В.Т., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. 1973. Т.9. № С.163.
8. Азатян В.В., Шавард А.А., Калканов В.А., Мержанов А.Г. // Химическая физика. 1987. Т. 6. №12. С. 1696.
9. Азатян В.В., Вартамян А.А., Калканов В.А., Шавард А.А. // Химическая физика. 1989. Т.8. № 8. С.1290.
10. Копылов С.Н. Дисс. Д.т.н. 2001. Москва. ВНИИПО МВД России.
11. Азатян В.В., Болодьян И.А., Борисов А.А. и др. // Горение и взрыв. 2014. Вып. 7. Часть I. Стр. 75.
12. Азатян В.В., Айвазян Р. Г. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 5. С. 1086.
13. Азатян В. В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 291.
14. Семенов Н.Н. // Избранные труды. 2005. М.; Т.3. Издательство Наука. 499 с.
15. Lewis B., Von Elbe G. // Combustion, Flames and Explosions in Gases. Academic Press. New-York, London, Tokyo. 1987. 739 p.
16. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. 2008. Долгопрудный. «Интеллект». 407с.
17. Зельдович Я. Б., Баренблат Г.И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. 1980. М.; Наука. 478 с.
18. Азатян В.В., Болодьян И.А., Копылов и др. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 5. С. 12; 2003. Т.39. № 3. С.127.

19. Г.Р. Баймуратова. Диссертация кандидата технических наук. 2010. ФГУП ВНИИПО МЧС.
20. Прокопенко В.М., Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 55.
21. Зискин М.С. // Докл. АН СССР. 1941. Т. 34. № 2. С. 27
22. Франк–Каменецкий Д.А. // Журнал физической химии. 1939. Т. 13. С. 738.
23. Азатян В.В., Борисов А.А., Мержанов А. Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 1. С. 3.
24. Азатян В.В., Набоко И.М., Петухов В.А. и др. // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 1. С. 61
25. Азатян В.В., Бакулев В.И., Калканов В.А. и др. // Патент РФ № 1835139 . 1992.
26. Azatyan V.V., Wagner G. Gg., Vedeshkin G.K. // Gaseous and Heterogeneous Detonations. 1999. ENAS Publishers. Moscow. P. 331.
27. Азатян В.В., Баймуратова Г.Р., Вавилов С.В. и др. // Патент № 2444391. 2012.
28. Аветисян А.А., Азатян В.В., Калачев В.И. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 12.
29. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 3.

## ГЛАВА XII

### ЦЕПНАЯ ПРИРОДА ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ. УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ КИНЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Детонация, как известно, представляет собой совместное продвижение по горючей смеси поддерживающих друг друга взрывной реакции и ударной волны со сверхзвуковой постоянной скоростью. По очень большим скоростям реакций, по газодинамике, по роли в технике и проявлениям в природе детонация сильно отличается от других режимов горения. Отличия детонации от других режимов горения проявляются в особенностях макрокинетики и газодинамики, а также в ее роли в различных областях практики. Проблемам теории и практики детонации посвящены многочисленные монографии, специальные главы в монографиях, сборники трудов, тематические конференции, проводимые регулярно, и статьи в периодических изданиях (например, [1–13]). Из скорости детонации, например, стехиометрической смеси водорода с воздухом и из толщины фронта горения следует, что разогрев газа до температуры взрыва и расходование реагентов происходят за малые доли миллисекунды. Между тем, в теории детонации, обстоятельно объясняющей газодинамические характеристики явления, не рассматривались причины и механизм столь больших скоростей и ускорений. Фундаментальные проблемы химических и физико-химических аспектов теории этих процессов стали получать свое решение лишь в последние два–три десятилетия.

#### §1. Развитие представлений о химическом механизме газофазных процессов детонации

Практически до последнего времени детонация рассматривалась на основе модели гипотетической одностадийной реакции валентно-насыщенных молекул (например, [1–13]). Между тем, как было показано в главах II и VIII, в силу очень больших энергий активации и, значит, очень малых величин констант скорости межмолекулярных реакций одностадийная модель явно противоречит факту горения, взрыва и детонации. Коренной вопрос о причинах крайне больших скоростей химического превращения и их сильной температурной зависимости, благодаря которым осуществляются режимы взрыва и детонации, не ставился. Работы, выполненные на основе модели одностадийной реакции, лишь формально описывают ту или иную

частную характеристику детонации, поскольку закономерности одностадийных реакций, не имеют отношения ни к детонации и ни к горению. Температурную зависимость скорости реакции в детонации принято было представлять аррениусовской функцией (например, [2,6,12–15]). Однако, как было показано выше (главы I, II и IX), закон Аррениуса, относится не к скорости реакции, а к константе скорости. Кроме того, функция Аррениуса, независимо от величины энергии активации, не описывает наблюдаемое очень резкое ускорение процесса при взрыве.

Теория Я.Б. Зельдовича основанная на модели одностадийной реакции валентно-насыщенных соединений объясняет наличие концентрационных пределов детонации потерями энергии в результате теплоотвода в стенки реакционной камеры и потерей импульса в результате трения. Эти представления используются также в теории распространения пламени. Возможность влияния примесей на пределы детонации отрицалась. Вопрос о характере факторов и о химическом механизме, обеспечивающих большие скорости реакций в этих режимах горения, не ставился. Не находило объяснение также отсутствие корреляции между шириной концентрационных пределов детонации и теплотой сгорания.

Участие реакционных цепей в детонации допускали лишь в своих ранних работах Б. Льюис [16] и Н.Н. Семенов [17], которые, однако, позднее отрицали роль цепей в горении в условиях значительного саморазогрева [18] (с.182), [19] (с.436), [20] и, значит, в условиях детонации. Небольшое расхождение (на 5%) расчетной зависимости скорости детонации водородо-воздушной смеси от давления по сравнению экспериментом Я.Б. Зельдович [1] объяснял тем, что в расчетах не учитывалась тримолекулярная рекомбинация размножающихся в цепном процессе атомов и радикалов, подчеркнув, однако, что сказанное им «не является доказательством того или иного механизма реакции» (с.53). Действительно, из хорошо известных теперь констант скорости основных реакций горения водорода непосредственно следует, что скорости реакций тримолекулярной квадратичной (по концентрациям носителей цепей) рекомбинации во много тысяч раз меньше скоростей ключевых реакций в этой реакционной системе. Такие тримолекулярные реакции не играют заметной роли. После работы [17] детонация рассматривалась без упоминания реакционных цепей также в [21,22] и позднее [4–13,24]. В расчетах периода задержки детонации вместо этого режима горения рассматривался процесс в периоде индукции самовоспламенения (например, [23]), принципиально отличного от периода задержки детонации. В модели Зельдовича, Неймана и Дёринга [25,26,27] учитывается, что реакция в детонации развивается по мере накопления активных продуктов непосредственно после ударного скачка, за период индукции. Однако при этом развитие реакции представляется моделью одностадийного процесса между валентно-насыщенными соединениями, температурной зависимости скорости которого приписывается закон Аррениуса [2].

Между тем, как теперь хорошо известно, реакции только молекулярных реагентов крайне медленны и горение не обеспечивают. Даже если при нереальных гипотетических расчетных параметрах большие скорости реакций формально описываются, остальные фундаментальные закономерности остаются не объясненными.

Отсутствие данных по ингибированию детонации, казалось бы, подтверждало нецепную природу реакций в этом режиме. Отрицалась также возможность ингибирования детонации. Например, в работах [3] (с.331) и [28] (с. 170) утверждается, что свойства стационарной детонационной волны не могут изменяться от добавок небольших количеств химически активных веществ. Неудача попыток авторов [29,30] ингибировать детонацию в монографии [2] объясняется только с позиций тепловых факторов, а именно тем, что малые присадки не изменяли тепловой эффект процесса и коэффициент адиабаты. Ингибировать детонацию не удавалось и позднее [31,32]. Для объяснения промотирования детонации СО примесями углеводородов автор [3] указывает на распад примеси, отвергая роль разветвления цепей. Возможность ингибирования детонации отрицалась также в некоторых более поздних работах без аргументации [33] или исходя из результатов численного расчета, не учитывавшего обрыв цепей с участием ингибитора [34]. В статье [35] утверждается будто теория детонации газов, основанная на модели одностадийной реакции, не противоречит экспериментально наблюдаемому ингибированию. Цепной характер реакции в детонации не признают также авторы работы [36], в которой детонация водорода с воздухом рассматривается на основе одностадийной тримолекулярной реакции между молекулами  $H_2$  и  $O_2$  с использованием подогнанных по признанию самых авторов величин расчетных параметров.

В работе [37] сообщается, что в стехиометрической смеси  $H_2$  с  $O_2$ , разбавленной вдвое аргоном, при общем давлении 50 Тор добавки 5%  $CF_3Br$  и  $CHF_2Br$  уменьшают скорость детонации на  $\approx 5\%$ . Однако это не ингибирование. Такое замедление детонации даже значительно меньше, чем должно было наблюдаться без ингибирования, только в результате увеличения массы смеси. Действительно, присадки бром хладонов увеличивают молярную массу и теплоемкость смеси. Это само по себе уменьшает скорость детонационной волны. Кроме того, при введении указанных добавок уменьшается концентрация горючей смеси и, значит, количество выделившегося тепла, что дополнительно замедляет детонацию.

Попытка предотвратить путем ингибирования детонацию в смеси  $H_2$  с  $O_2$  в шаровом реакторе диаметром 19,2 см с инициированием горения взрывающейся проволокой от разряда конденсатора была предпринята в работе [38]. Очевидно, однако, что предотвращение детонации, даже если бы в указанной работе оно имело место, относится не к режиму детонации, а к другого типа процессу, не перешедшему в детонацию. Предотвращение детонации не дает информации о роли реакционных цепей в детонационной

волне. Кроме того, энергия инициирования (10,2Дж) была более, чем в сто раз меньше необходимой величины [39,40]. Поэтому из трех опытов взрыв, а не детонацию, по признанию также самого автора показала только отраженная волна. В главе VIII было показано, что реакция горения может имитировать простую реакцию, но при этом все основные закономерности принципиально иные.

На нецепной характер реакции детонации, казалось бы, указывало и согласие величин измеренных скоростей детонации водородо-воздушных смесей с рассчитанными значениями без учета цепной природы реакции (например, [2]). С измеренными скоростями детонации в водородо-воздушных смесях согласуются, также, например, расчеты, проведенные по известной из теории следующей формуле, не учитывающей цепной характер реакции:

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

где  $\gamma$  – отношение теплоемкостей смеси при постоянном объеме и постоянном давлении,  $Q$  – теплота реакции на единицу массы смеси [2].

Формула (1.XII) получена в допущении, что скорость тепловыделения в реакции превращения исходных реагентов непосредственно в конечные продукты настолько большая, что обеспечивает необходимые условия стационарной детонации, а также условия превращения изменения энтальпии только в кинетическую энергию с выполнением законов сохранения энергии, импульса и массы. Между тем, без учета цепного характера химического процесса невозможно объяснить даже факт протекания процессов газофазного горения и, тем более, очень большие скорости и резкое самоускорение, а также другие важные особенности детонации, в том числе зависимость концентрационных пределов детонации и задержки от малых примесей ингибиторов и промоторов [41–46].

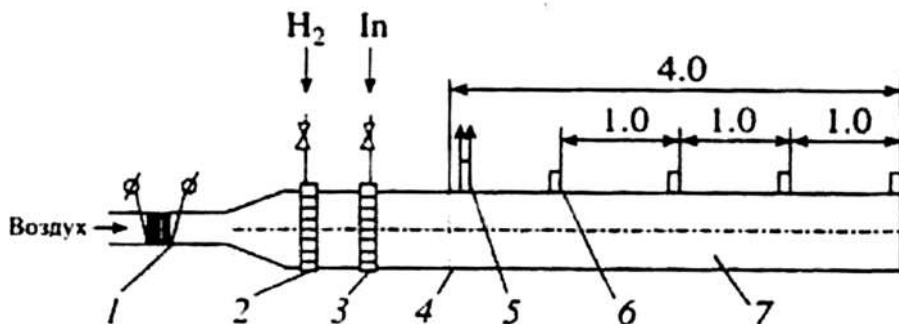
Численные расчеты, использующие большое число всевозможных реакций, обычно преследуют цель получить лишь согласие тех или иных частных рассчитанных характеристик с измеренными значениями и не ставят задачу выяснения физико-химического механизма, определяющего наблюдаемые закономерности. Даже в простейшем случае: горения водорода реакционная схема не учитывает многие основные реакции, в том числе гетерогенной гибели атомов и радикалов. Не ставится также вопрос о причинах отсутствия корреляции между способностью к детонации и тепловым эффектом сгорания горючего, например, о более широких концентрационных пределах детонации смесей водородо-воздушных смесей по сравнению с пределами смесей метана с воздухом [4,41]. Не случайно, что порой авторы таких публикаций в своих последующих работах рассматривают детонацию без учета цепной природы процесса. В этих расчетах не учитываются гетерогенные реакции атомов и радикалов.

## §2. Выявление цепной природы реакций в детонации

Поскольку большие скорости и самоускорения, необходимые для горения, в межмолекулярных реакциях не реализуются в силу их очень больших энергий активации, то факт детонации означает, что этот режим горения осуществляется при решающем участии намного более реакционно-способных частиц – свободных атомов и радикалов, которые, кроме того, регенерируются и размножаются. Вывод о цепном механизме реакции в детонации был сделан, прежде всего, на основе простых расчетов, показывающих, что в детонационной волне водородо-воздушной смеси более 99,9%  $O_2$  расходуется в реакции с атомарным водородом [41–43] с образованием атомов  $O$  и радикалов  $OH$ , значит, по цепному пути. Этот вывод был экспериментально подтвержден путем разрушения стационарной детонационной волны с помощью малых примесей ингибиторов, а также путем варьирования ее скорости ингибированием (см. §3 и §5 настоящей главы). Вывод же о чрезвычайно сильной температурой зависимости скорости реакции горения, по характеру принципиально отличной от традиционно используемого закона Аррениуса, был подтвержден описанными в работе [47] и в главе IX экспериментальными данными.

Выше было показано, что без цепной лавины горение газов невозможно не только при крайне низких давлениях, но также при атмосферном и повышенных давлениях. Переходить же в детонацию способно только очень интенсивное горение, создающее такую сильную взрывную волну, которая инициирует такой же сильный взрыв в прилегающем слое горючей смеси. Известно, что турбулизация, ускоряющая горение, сильно облегчает переход дефлаграции в детонацию [45]. Однако в работах [42,43,46–48] было показано, что даже при сильной турбулентности переход дефлаграции в детонацию невозможен без очень развитой цепной лавины, создающей режим сильного цепно-теплового взрыва.

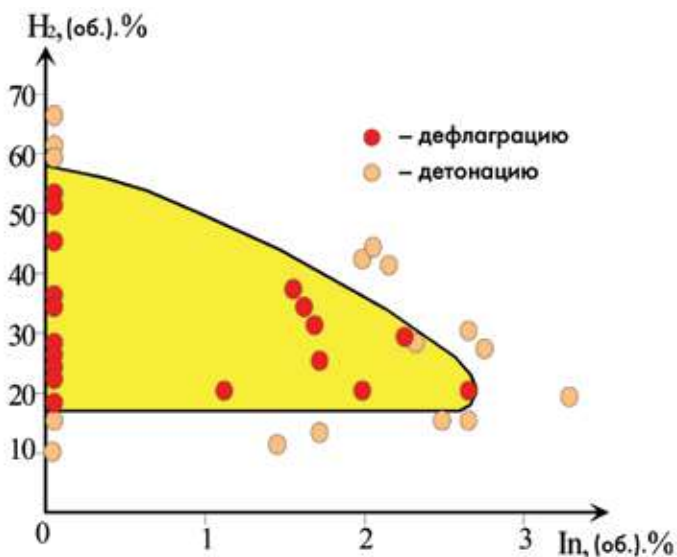
С целью экспериментальной проверки необходимости развитой цепной лавины для такого взрыва, в специальных экспериментах в водородо-воздушные смеси, детонирующие в отсутствии тормозящих примесей, вводились малые присадки ингибиторов: низших углеводородов, способных интенсивно обрывать реакционные цепи и этим предотвратить переход горения в цепно-тепловой взрыв [46–49]. Горение проводилось в условиях сильной турбулизации. На *рис. 1.XII* показана схема испытательного стенда прямооточного воздушно-реактивного двигателя, на котором изучалось влияние присадок смеси пропана и пропилена на переход распространения пламени водородо-воздушной смеси во взрыв и в детонацию. Диаметр трубы – 8 см. Турбулизация происходила при прохождении струи через смесители с водородом и с ингибитором. Срезы смесителей показаны на рисунке. Детонация регистрировалась по резкому звуку и по постоянной скорости взрывной волны, регистрируемой датчиками давления вдоль реакционной камеры. Измеренные в этих экспериментах скорости и концентрационные



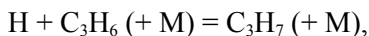
**Рис.1.XII.** Схема испытательного стенда прямоточного воздушно-реактивного двигателя.

1 – нагреватель воздуха, 2 – смеситель водорода, 3 – смеситель ингибитора,  
4 – стабилизатор, 5 – зажигатель, 6 – датчики давления, 7 – реакционная камера.  
Размеры указаны в метрах.

пределы детонации в отсутствии ингибитора находятся в согласии с литературными данными [3]. Эти эксперименты показывают, что, несмотря на предварительную сильную турбулизацию, при наличии ингибитора детонация предотвращается. На *рис. 2.XII* видно, что по мере увеличения содержания ингибитора концентрационные пределы перехода горения в детонацию сужаются и при содержаниях присадки более 2,6% (об.) переход предотвращается при всех соотношениях концентраций водорода и воздуха. Обрыв цепей протекает по рассмотренной в главе VIII реакции:



**Рис.2.XII.** Влияние ингибитора АКМ на концентрационные пределы перехода дефлаграции в Детонацию турбулизированных водородо-воздушных смесей при 1 бар в действующей модели ПВРД.



в которой носитель реакционных цепей – атомарный водород, заменяется на радикал  $\text{C}_3\text{H}_7$ , не способный участвовать в развитии цепного процесса горения водорода. Обратим внимание на то, содержание пропана меньше его нижнего концентрационного предела.

Наблюдаемое сужение концентрационных пределов детонации под воздействием ингибиторов и предотвращение ингибиторами детонации водородо-воздушных смесей любого состава присадкой лишь 2,6% ингибитора являются непосредственными показателями того, что детонация происходит только благодаря цепной природе реакции. Измерения показывают, что при концентрациях ингибитора выше 8,5% подавляется также дефлаграционное горение.

Поскольку ранее цепной характер реакции в детонации не учитывался, то причины формирования концентрационных пределов этого режима горения связывали только с трением потока газа о стенку канала, с теплообменом со стенкой, с образованием пристеночного пограничного слоя за лидирующим фронтом волны. Конечно, эти факторы приводят к потерям импульса и энергии, в результате чего при некотором минимальном диаметре реактора наступает предел детонации. Но зависимость от размеров реактора не означает, что потери тепла и импульса являются основными и непосредственными причинами критических явлений и в том числе, концентрационных пределов. Демонстрируемое на *рис. 2.XII* сужение концентрационных пределов детонации и полное ее предотвращение под воздействием ингибитора, перехватывающее атомы и радикалы, однозначно доказывает определяющую роль конкуренции разветвления и обрыва цепей в формировании концентрационных пределов.

Рисунки *3а.XII* и *3б.XII* иллюстрируют подавление с помощью ингибитора перехода распространения пламени в детонацию, а также вызванное ингибированием увеличение преддетонационного расстояния в дозвуковом потоке [43,48]. В этом эксперименте детонация исследовалась в плексигласовых трубках диаметром 2,6 см и длиной 6,15 м. Горение инициировалось искрой, турбулизация осуществлялась с помощью спирали Щелкина. Место и время перехода распространения пламени в детонацию фиксировались с помощью скоростной кинокамеры, регистрирующей процесс по всей длине реактора по скачкообразному усилению яркости свечения пламени. На месте возникновения детонации происходило также разрушение трубки. При увеличении содержания ингибитора преддетонационное расстояние гиперболически возрастает (*рис. 3а.XII*) в соответствии с экспоненциальной зависимостью скорости цепного процесса от концентрации тормозящей присадки (*глава X*). Абсцисса асимптоты гиперболы соответствует 1.75% ингибитора – *n*-бутана в смеси, содержащей 38%  $\text{H}_2$ . Несколько более высокая критическая концентрация этого ингибитора по сравнению со смесью пропана и пропилена, использованного в описанном выше экспери-

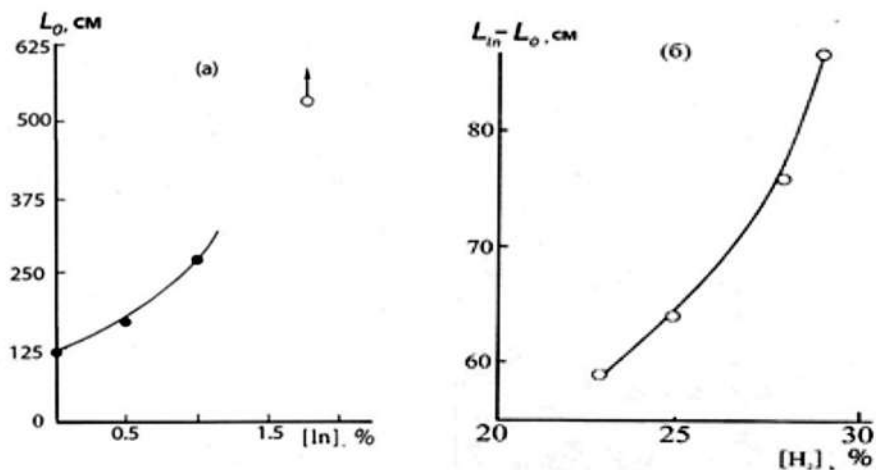


Рис. 3.а,б.XII. Зависимость преддетонационного расстояния от содержания ингибитора (а) и разности преддетонационных расстояний в смесях без ингибитора и с ингибитором от содержания  $H_2$ ...

менте работы [43] соответствует меньшей интенсивности обрыва цепей при участии бутана по сравнению с пропиленом. Сказывается также меньший диаметр реакционной трубы по сравнению с описанной выше камерой прамоточного двигателя. Прогрессирующий характер имеет также рост разности преддетонационных расстояний в смесях с ингибитором и без ингибитора при увеличении начального содержания  $H_2$  выше 40% (рис. 3б).

Таким образом, эксперименты показывают, что без сильной цепной лавины и присущей ей температурной зависимости скорости реакции по закону экспоненты в положительной экспоненте переход распространения пламени в детонацию невозможен даже в условиях турбулентности. Сужение концентрационных пределов детонации под воздействием ингибиторов показывает, что эти критические явления так же, как и рассмотренные в главах VIII – X концентрационные пределы распространения пламени и цепно-теплого взрыва, определяются, прежде всего, конкуренцией разветвления и обрыва цепей. Уже из этих данных следует, что указанная конкуренция определяет кинетику горения также в оформившейся детонационной волне.

Необходимость цепного механизма в газофазных процессах взрыва и детонации определяется тем, что только благодаря большим константам скорости реакций НЦ, цепной лавине и рассмотренной выше специфической очень сильной температурной зависимости скорости по закону «экспоненты в положительной экспоненте», быстро создаются очень высокие концентрации активных частиц, в силу чего расходование исходных реагентов завершается за сотысячные и миллионные доли секунды. Только большие скорости и ускорения цепной реакции, обеспечивающие такое же ускорение

саморазогрева, создают условия перехода горения в режим самоподдерживающейся взрывной волны-детонации.

### §3. Цепная природа реакции в стационарной волне детонации

Цепная природа реакций в сформировавшейся детонации волне в серии работ [50– 53] была экспериментально доказана и изучена, прежде всего, путем разрушения стационарной детонационной волны с помощью различных малых присадок, способных перехватить носители реакционных цепей и этим прекратить цепную лавину. В силу экспоненциальной зависимости скорости реакции горения от концентрации ингибитора, уменьшающего скорость процесса и ослабляющего ее температурную зависимость, а также высокой эффективности предложенных ингибиторов для сильного влияния на детонацию требовалось лишь небольшое их количество. Благодаря этому, газокинетические параметры смеси изменялись незначительно. Цепной характер реакции в стационарной волне был подтвержден также в экспериментах по варьированию скорости стационарной детонации с помощью ингибиторов. Отсутствие сколько-нибудь заметной роли изменения газокинетических параметров проверялось в специальных экспериментах, описанных в данной главе.

#### Методика эксперимента

Эксперимент проводился на стенде, содержащем реактор, вакуумный пост, смесители для предварительного составления газовых смесей, а также систему регистрации и обработки результатов измерений (рис.4.XII, 5.XII). Реактор представляющий собой секционную трубу из нержавеющей стали длиной 15 м и диаметром 10,1 см, соединяется с узкой секцией, в которой с помощью разряда в стехиометрической смеси  $H_2$  с  $O_2$  создавалась инициирующая детонация.

Исследуемые водородо-воздушные смеси с различным содержанием ингибиторов так же, как и инициирующая стехиометрическая смесь  $H_2$  с  $O_2$ , составлялись в смесителе, более чем за 24 часа до проведения реакции. Это обеспечивало полное перемешивание компонентов. Исследуемые смеси водорода или синтез газа с воздухом напускались через входной клапан реакционной трубы – реактор в секцию инициирования и в реактор до давления 85–90 кПа в разных опытах. Затем через конец секции инициирования вводилась смесь  $2H_2 + O_2$  в количестве, при котором общее давление достигало 100кПа. При этом изучаемая смесь водорода с воздухом вытеснялась из секции инициирования, а также из самой начальной части реакционной трубы на расстояние около 0,9 –1 м от места соединения секции инициирования с реактором. Такая процедура обеспечивала расположение границы между рабочей и инициирующей смесями в заданном месте в начале трубы. При



Рис. 4.XII. Общий вид нашего стенда.

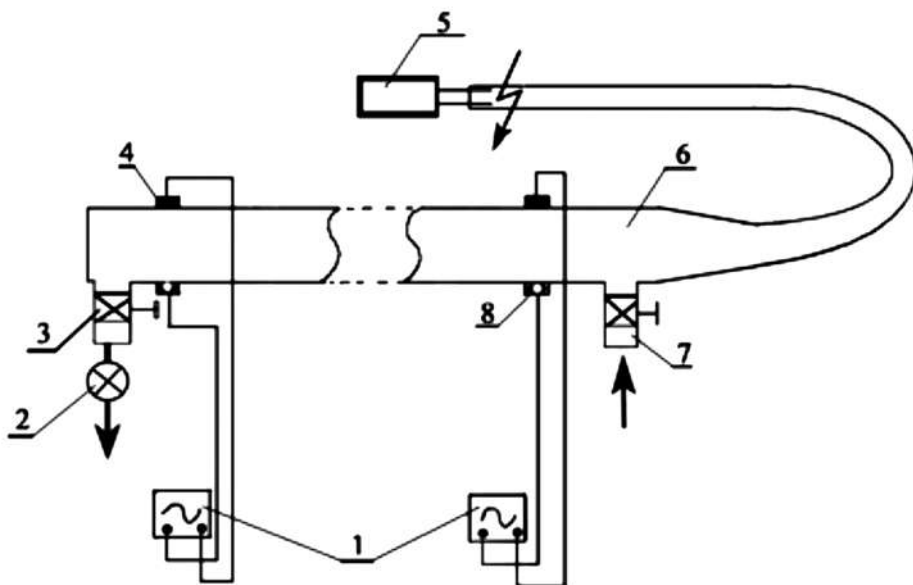


Рис. 5.XII. Схема стенда. 1 – Осциллографы, 2 – насос, 3 – вентиль, 4 – фотодатчики, 6 – источник искрового инициирования, 5 – реактор, 7 – входной вентиль, 8 – датчик давления.

зажигании смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  в секции инициирования искрой (ЗДж) возникшая детонационная волна входила в реактор.

Фронт пламени, ударная волна и детонация регистрировались с использованием восьми пьезоэлектрических датчиков (500 кГц резонансной частоты) и расположенных против них вдоль трубы восьми фотодиодов (на *рис. 5.XII* указаны лишь две пары). Сигналы датчиков давления и фотодатчиков передавались в четыре четырехканальные осциллографы ТЕКТРОНИХ и затем обрабатывались на ЭВМ. Фотодатчики были юстированы так, чтобы могли регистрировать только хемилюминесценцию от детонации и от фронта пламени. Свечение же ударной волны в отсутствии пламени было слабее порога чувствительности. Расположение каждой пары датчиков давления и свечения в одном и том же сечении трубы позволяло различить и регистрировать отдельно детонацию, фронт пламени и ударную волну. При прохождении детонации одновременно регистрировались сигналы каждой пары фотодатчиков и датчиков давления. При прохождении ударной волны отдельно от горения (если ингибитор предотвращал детонацию) регистрировались сигналы только датчиков давления. При прохождении же только фронта пламени регистрировались сигналы фотодатчиков. Осциллограммы использовались для определения скоростей детонации, ударной волны и фронта пламени, расстояния между ударной волной и фронтом пламени.

Если при описанном выше инициировании детонационной волной стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  детонация исследуемой смеси с ингибитором не происходит, то это вызвано только обрывом реакционных цепей при участии ингибитора. В некоторых опытах смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  до зажигания искрой отделялась от исследуемой водородо-воздушной смеси мембраной, которая разрушалась детонационной волной инициирующей смеси после ее зажигания искрой в узкой секции инициирования искрой. Результаты, полученные обеими процедурами, одинаковые.

С учетом характеристического времени цепной реакции, определяемого соответствующим временем стадии разветвления, зона детонационной волны после ударного скачка оказывается близкой к 0,5 см.

#### **§4. Разрушение стационарных детонационных волн ингибированием – доказательство цепной природы реакций**

*Рис. 6.XII*, где приведены  $x - t$  диаграммы детонационной волны в четырех опытах с одной и той же смесью 33%  $\text{H}_2$  в воздухе в отсутствие ингибитора, показывает, что детонационная волна, поступив в реактор с водородо-воздушной смесью, в начальном участке несколько замедляется и после прохождения указанного выше расстояния 1–1,5 м, на котором заканчивается стехиометрическая смесь, в отсутствие ингибитора распространяется с постоянной скоростью, характерной для стационарной детонационной

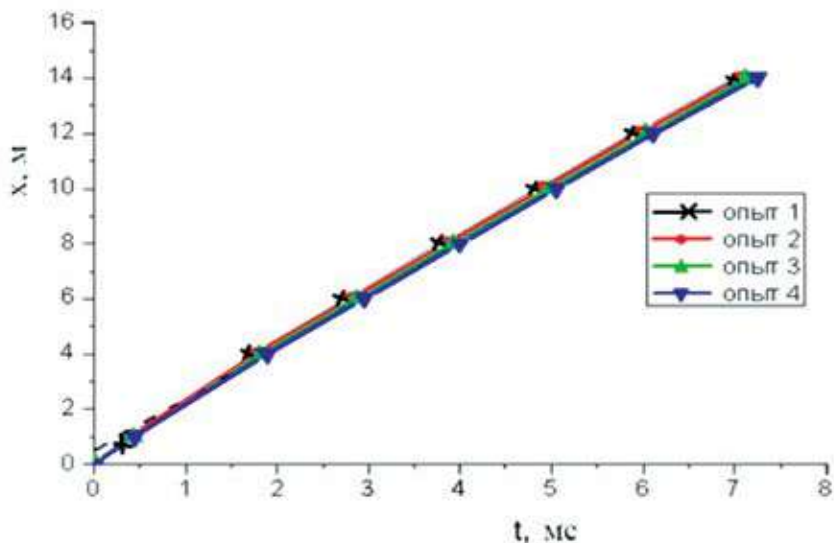


Рис. 6.XII.  $x - t$  диаграммы детонационных волн в четырех опытах со смесью 33%  $H_2$  в воздухе

волны. Количественная воспроизводимость  $x-t$  диаграмм четырех опытов показывает фактическое отсутствие разброса данных на всех стадиях эксперимента, в том числе при составлении смесей. Совпадение  $x - t$  диаграмм является также показателем того, что положение границы между смесью  $2H_2 + O_2$  и рабочей смесью во всех опытах выдерживается неизменным. Скорость детонации в смеси с 33%  $H_2$ , равная 1984 м/с, находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [4,5]. Из совпадения крестиков и кружков на прямой 1 рисунка 6 видно, что скачкообразный рост сигналов давления и свечения в каждом сечении вдоль всей трубы зарегистрированы одновременно. Это является еще одним показателем стационарного характера детонационной волны. При каждой концентрации ингибитора проводилось 3 измерения. Каждая из точек на рис. 6.XII соответствует усредненной величине результатов этих трех измерений.

Измеренные скорости детонации смесей  $H_2$  в воздухе в отсутствие ингибитора согласуются не только с известными экспериментальными данными, но также с результатами расчетов (например, [4,5]). Эти расчеты проведены без учета цепной природы реакции так же, как и наши расчеты с использованием уравнения (1). Казалось бы, не учтенная во всех этих расчетах цепная природа не играет роли в детонации. Однако приведенные, например, на рисунках 7.XII и 8.XII данные, относящиеся к той же водородо-воздушной смеси, но содержащей 3% пропана, показывают, что характеристики процесса коренным образом отличаются от уравнения (3). Вскоре после входа в реактор стационарная детонационная волна распадается:  $x-t$  диаграммы (рис. 7.XII) и осциллограммы (рис. 8.XII) показывают, что фронт

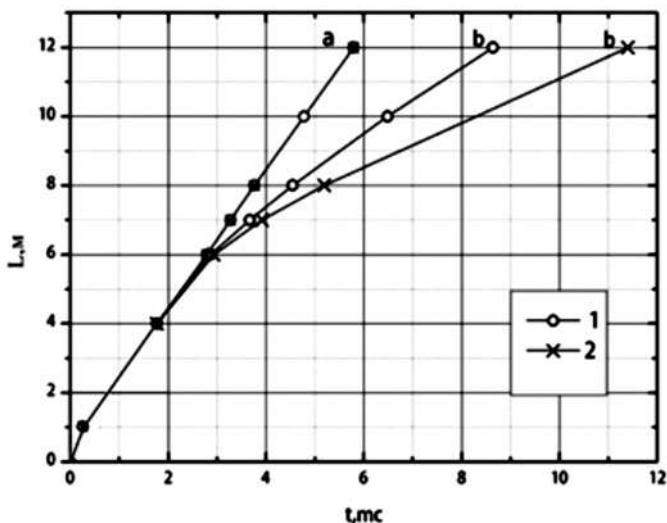


Рис. 7. XII.  $x-t$  диаграммы ударной волны (1) и скачка хемилюминесценции (2) смеси 33%  $H_2$  с воздухом без пропана и при наличии 3% пропана (b).

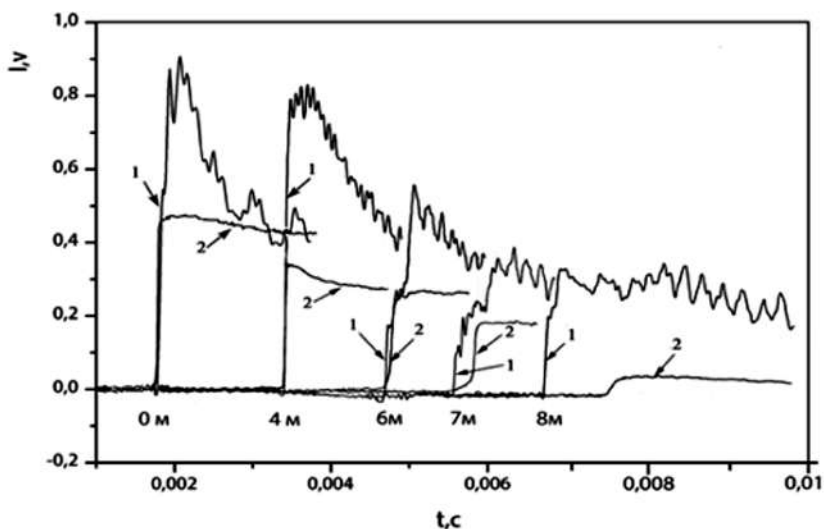
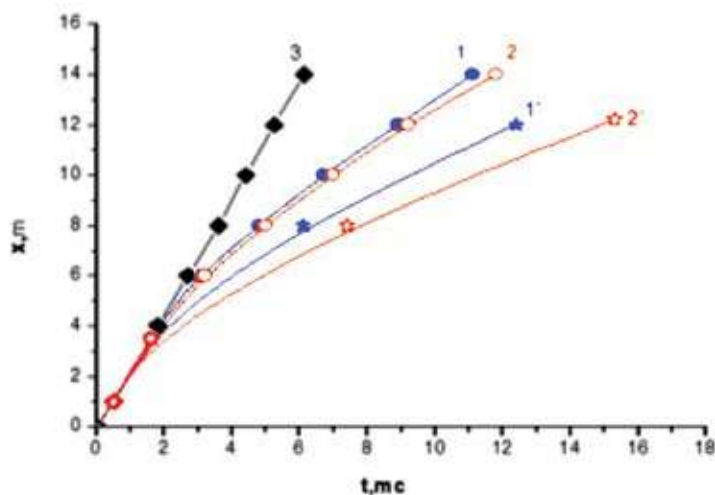


Рис. 8. XII. Осциллограммы давления (1) и хемилюминесценции (2), зарегистрированные при пробеге фронта волны и детонации в смеси, содержащей 3% пропана.

На оси ординат напряжение в вольтах

пламени начинает отставать от ударной волны, которая в результате этого тоже замедляется. По трубе распространяется двойной нестационарный разрыв, состоящий из затухающей ударной волны и все больше отстающего от него фронта пламени. Кроме того, монотонно падают интенсивности сигналов, т.е. взрывная реакция и ударная волна затухают. Еще сильнее раз-



**Рис. 9. XII.**  $x$ - $t$  диаграммы ударных волн (1,2), фронтов горения (1',2') и детонации (3) в смеси 45%  $H_2$  в воздухе и при наличии 2,5% пропена (1,1'), 2,5% изобутена (2,2' в отсутствии присадки (3) [36]. Быстрое разрушение)

рушают стационарную детонацию присадки пропилена и изобутилена (рис. 9.XII): детонация распадается при меньших их добавках.

Представления, не учитывающие цепной характер детонации и уравнение (3) находятся в явном противоречии с фактом распада детонационной волны под воздействием ингибитора. Приведенные экспериментальные данные однозначно показывают, что в стационарной детонации разветленно-цепной механизм реакции играет определяющую роль. Показателем того, что цепной механизм количественно определяет все закономерности стационарной детонации, является также зависимость характеристик процесса от молекулярной структуры ингибиторов, даже членов гомологических рядов. Например, как это видно из рис. 9.XII, изобутилен хорошо согласен с его большей способностью перехватывать атомарный водород ингибирует сильнее пропилен. Кроме того, эти олефины, благодаря наличию двойной связи в молекуле, реагируют с атомарным водородом интенсивнее [54], чем пропан [55], и соответственно, ингибируют детонацию водородо-воздушной смеси более эффективно. Добавки же метана разрушают стационарную детонацию менее эффективно в соответствии с меньшей константой скорости реакции с атомами H [43,52].

Сильная зависимость эффективности ингибирования от химических свойств ингибитора, проявляющаяся даже в различной активности членов гомологического ряда, определяется экспоненциальным характером зависимости скорости реакции от разности скоростей разветвления и обрыва цепей в соответствии с уравнением (22.IX). Показателем цепной природы детонации является также промотирование этого режима горения CO с воздухом малыми примесями водорода (см. § 5).

То, что наблюдаемое воздействие ингибиторов является следствием именно обрыва реакционных цепей, а не расходования кислорода, очевидно также из следующего. Как при низких, так и при высоких начальных температурах примеси углеводородов, в том числе пропана, предотвращают воспламенение водорода с кислородом (например, [56–58]). В работе [57] показано, что при предотвращении воспламенения, инициируемого, например, искрой расходование кислорода не превышает 0,03% и происходит только в зоне разряда. Предотвращение воспламенения вызвано тем, что ингибитор блокирует возникновение цепной лавины, являющейся единственным путем реакции горения. Отсюда очевидно, что реакции ингибирования протекают также в пламени, в том числе в волне детонации.

Очевидно также, что продукты частичного окисления углеводородов также ингибируют горение водорода, т.е. ингибирование не ограничивается реакциями только исходной молекулы ингибитора. Расходование компонентов смеси при ингибировании рассматривается в главе XIII. Здесь только отметим, что окисление ингибиторов протекает гораздо медленнее, чем горение водорода, что видно, например, из отставания фронта пламени от фронта ударной волны в присутствии ингибитора и из уменьшения интенсивности сигналов по мере прохождения процесса вдоль реактора (*рис. 8.XII*). Это одно из проявлений того, что углеводороды горят хуже, чем водород.

Из осциллограмм хемилюминесценции на *рис. 8.XII* видно, что продолжительность воспламенения в детонации волне составляет  $\approx 1$  микросекунд и воспламенение является цепно-тепловым взрывом. Ингибирование взрыва и детонации является результатом того, что в волне детонации интенсивность взрыва под воздействием ингибитора падает, и взрыв становится не способным поддержать детонацию.

Обратим внимание на то, что после распада детонации в течение некоторого времени скорость затухающей ударной волны остается еще сверхзвуковой, как это видно из *рис. 8.XII*.

Выяснение цепной природы реакций в детонации позволяет объяснить также причину более широкого критического диаметра трубы при детонации метана по сравнению с критическим диаметром детонации водорода. Это различие обусловлено значительно меньшей эффективной величины константы скорости разветвления цепей в процессе горения метана, а также рассмотренным в главе V самоингибированием горения углеводородов.

### **§5. Варьирование скорости стационарной детонации с помощью присадок**

Выше было показано, что ингибиторы, влияя на соотношение скоростей разветвления и обрыва реакционных цепей, сужают концентрационные пределы детонации (*рис. 2.XII*) и задерживают переход дефлаграции в детонацию (*рис. 3а и 3б. XII*). Влияние ингибитора на стационарную скорость

детонации является еще одним показателем определяющей роли конкуренции разветвления и обрыва цепей в этом режиме горения. Из *рис. 10.XII – 12.XII* видно, что при добавках пропана, меньших 2,45%, скорость детонационной волны при каждой данной концентрации ингибитора постоянна. Кроме того, на осциллограммах фронты ударной волны и хемилюминесценции вдоль всей реакционной трубы совпадают. Обе эти закономерности показывают, что при таких концентрациях ингибитора детонация, несмотря

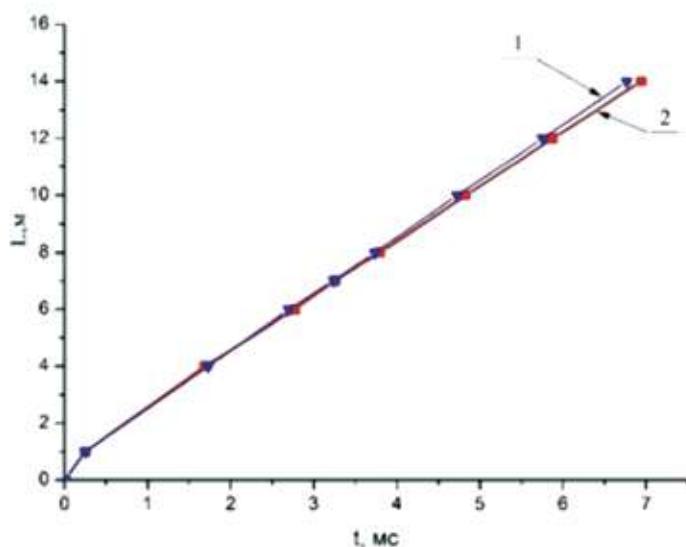


Рис.10.XII. Стационарная скорость детонации гремучей смеси в присутствии 1,3 и 2,4% пропана

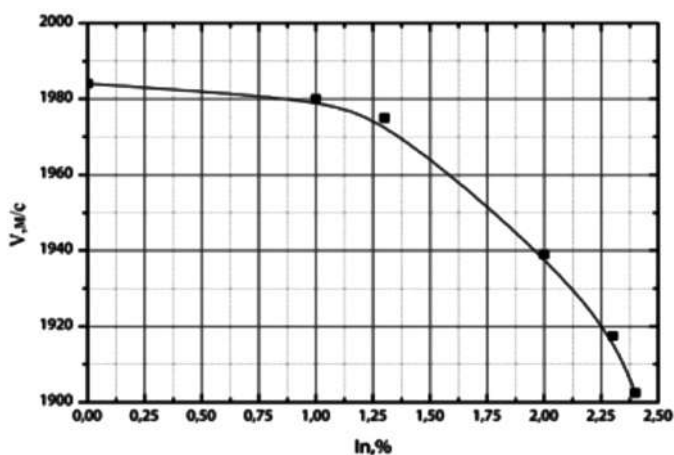
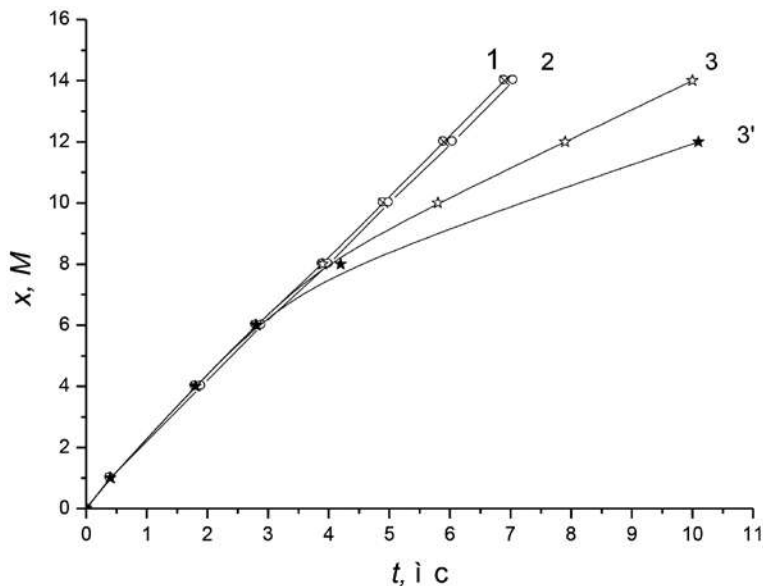


Рис. 11.XII. Зависимость стационарной скорости детонационной волны от содержания пропана.



**Рис. 12.XII.** Влияние изобутена на распространение детонации в смеси 33,8%  $H_2$  с воздухом. 1, 2 – детонация. 3 – ударная волна, 3' – фронт пламени. Содержание изобутена в %; %: 1– 0,0; 2– 2,0; 3–2,3 [36].

на замедление, не разрушается. При увеличении же содержания ингибитора выше 2,45% детонационная волна расщепляется на ударную волну и фронт дефлаграции. Уменьшение интенсивности хемилюминесценции и скачка давления взрыва смеси с 3% пропана по мере продвижения волны вдоль реактора показывают осциллограммы на *рис. 10*. Видно, что волна детонации замедляется, и на шестом метре фронт горения начинает отставать от ударной волны и детонация распадается на волну горения и ударную волну. Разрушение детонационной волны обусловлено тем, что ингибиторы уменьшают разность удельных скоростей разветвления и обрыва цепей (величину  $f-g$ ) и, соответственно, скорость цепного процесса. При концентрациях ингибитора выше 2,45%, указанная разность уменьшается настолько, что, оставаясь положительной, все же не обеспечивает скорость реакции горения, необходимую для поддержания детонации. Зависимость скорости детонации от содержания присадки еще сильнее при добавках изобутена (*рис. 12.XII*). Управление скоростью детонации и преддетонационного расстояния с помощью ингибиторов указывает на возможность регулирования работы детонационных двигателей.

Из описанных выше закономерностей следует, что более жесткие условия перехода горения метана в детонацию по сравнению с водородом, в том числе больший размер детонационной ячейки, обусловлены рассмотренной в главе 5 меньшей величиной разности  $f-g$ , относящейся к горению этого углеводорода.

Таким образом, в отличие от теории теплового горения, учет цепного характера процесса позволяет объяснить происхождение наблюдаемых больших скорости реакций, необходимых для детонации. Теория неизотермических цепных процессов позволяет также предсказать и обнаружить влияние ингибиторов на концентрационные пределы детонации, на скорость детонации, а также объяснить различные способности водорода и углеводов к детонации.

## §6. Промотирование водородом детонации оксида углерода

Как и следовало ожидать, в противоположность ингибиторам промоторы горения ускоряют детонационную волну [52]. В работе [28] отмечалось промотирование детонации оксида углерода примесями водорода. Однако механизм влияния водорода на процесс не рассматривался. В главе VIII было показано, что роль водородсодержащей примеси сводится к реализации размножения активных частиц, благодаря реакции водородсодержащей примеси с атомарным кислородом и, соответственно, к разветвлению реакционных цепей. Влияние примесей водорода и водородсодержащих соединений на кинетику горения смесей CO с воздухом и на концентрационные пределы распространения пламени рассмотрено в главах [V, VIII]. Количественные данные по влиянию  $H_2$  на скорость детонации смеси CO с воздухом, а также разрушение стационарной промотированной волны под воздействием изобутилена приведены на *рисунках 13.XII и 14.XII*. Механизм промоти-

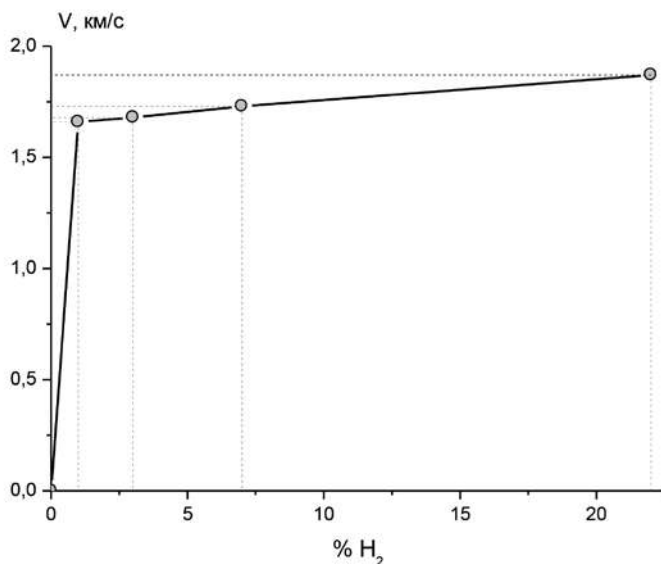
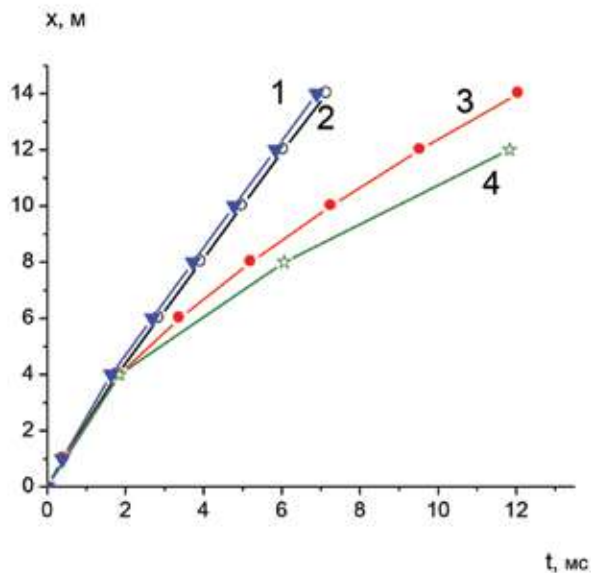


Рис. 13.XII. Зависимость скорости детонационной волны от содержания водорода в смеси  $x\% H_2 + (33\%-x) CO + 67\%$  воздуха.



**Рис. 14.XII.**  $x$ - $t$  диаграммы детонации смесей: 1– 33%  $H_2$  + 65% воздух + 2%; 2–11%CO + 22%  $H_2$ +65% воздух, а также ударной волны (3) и фронта горения (4) смеси 11%CO + 22%  $H_2$ +65% воздух + 2%  $C_3H_8$ .

рования горения CO рассмотрен в *главе V*. Очевидно, что детонацию CO промотируют также примеси паров воды и углеводородов.

## §7. О роли теплотерь в детонации

Приведенные выше данные показывают, что наличие пределов детонации определяется, прежде всего, конкуренцией размножения и гибели носителей реакционных цепей. Сужение концентрационных пределов под влиянием ингибиторов вызвано превышением скорости обрыва цепей над скоростью разветвления или, в более общем случае, уменьшением разности скоростей разветвления и обрыва цепей без изменения знака этой разности. В первом случае цепная лавина и, соответственно, горение подавляются полностью. Во втором же случае – цепная лавина подавляется частично, и процесс горения с сопровождающим саморазогревом замедляются. В результате этого усиливаются теплотерии, что приводит к замедлению детонации, а при более сильном воздействии – к ее распаду.

Наряду с рассмотренным выше сужением концентрационных пределов под воздействием ингибиторов доказательством определяющей роли конкуренции разветвления и обрыва цепей в формировании пределов является то, что, смеси, содержащие ингибитор и не воспламеняющиеся при данной температуре, воспламеняются и детонируют даже при значительно более

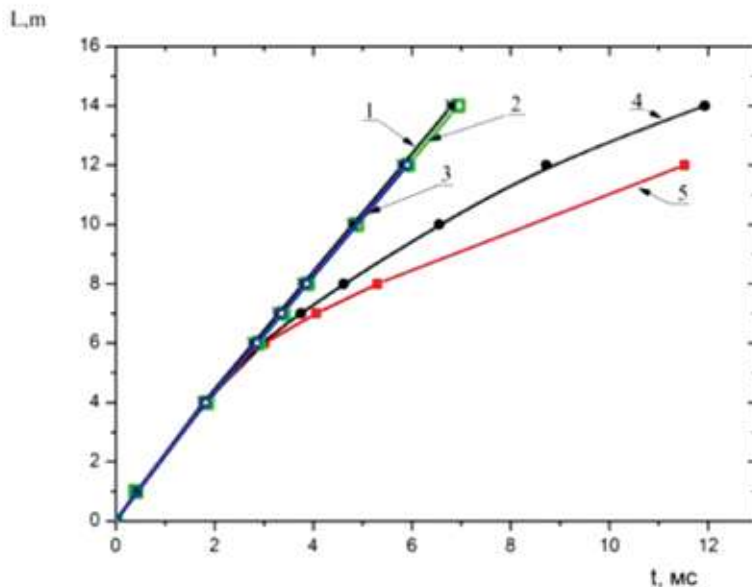
низкой температуре в отсутствие ингибитора [58]. Эти эксперименты наглядно показывают, что уменьшение скорости обрыва цепей приводит к самовоспламенению, несмотря на увеличение теплопотерь, осуществляемое путем принудительного снижения температуры.

В работе [59] было обращено внимание на то, что молекулярная масса, теплоемкость и вязкость ингибиторов: пропилена, изобутилена и пропана – значительно больше, чем соответствующие характеристики смесей водорода и синтез газа с воздухом. Поэтому при более строгом рассмотрении следует учитывать, что ингибиторы воздействуют на детонацию не только в результате участия в конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей, но также вследствие изменений молекулярных газокинетических и термических параметров смеси. Раздельное определение расчетным путем роли химических и нехимических факторов в эффекте подавления детонации требует знания величин изменений указанных параметров, относящихся не только к самим ингибиторам, но также к продуктам их частичного и полного окисления. Таких данных практически нет. Вклад изменения газокинетических и термических характеристик реакционной смеси в работе [59] исследовался экспериментально. Были определены характеристики детонационной волны смеси 33%  $H_2$  в воздухе без присадок, а также водородно-воздушных смесей с тем же соотношением концентраций  $H_2$  и  $O_2$ , но содержащих в различных опытах присадки,  $CO_2$ ,  $CF_4$  и ингибиторов. Концентрация инертных присадок составляла 3%, что даже несколько больше указанных выше количеств пропана и пропилена, при которых происходит разрушение стационарной детонации смеси 33%  $H_2$  с воздухом. Количество посторонних примесей в  $CO_2$  и  $CF_4$  не превышало 0.5%.

Измерения показали, что во всех экспериментах угловые коэффициенты прямых  $x - t$  диаграмм детонации и измеренные скорости волны в смеси данного состава различаются не более, чем на 1.0%. Этим результатам соответствует скорость детонации в смеси 33% в воздухе, равная 1984 м/с, в хорошем согласии с литературными данными.

Из представленных на *рис. 15* данных видно, что добавки  $CO_2$  и  $CF_4$  к водородо-воздушной смеси в количестве 3% практически не изменяют скорость детонации. О том, что изменение газокинетических параметров незначительно, свидетельствует также практическое совпадение влияния  $CF_4$  и  $CO_2$  на детонацию, несмотря на вдвое большую массу фреона и значительно большую ее теплоемкость по сравнению с  $CO_2$ .

Из *рис. 14* видно, что отличие от инертных газов, ингибиторы кардинальным образом уменьшают скорость реакции. Это приводит к уменьшению скорости результирующего энерговыведения, ослаблению головной ударной волны, возрастанию длины зоны реакции и потерь в ней. Увеличение длины зоны реакции и возрастание времени реакции приводят к ослаблению ударной волны и к смене ударно-волнового распространения фронта реакции на термодиффузионный. Результатом этого является расщепление детонации на ударную волну и на отстающий от него фронт пламени.



**Рис.15.XII.**  $x-t$  диаграммы детонации в смесях: 1–33%  $H_2$  + 67% воздух; 2 – 33%  $H_2$  + 3 %  $CF_4$  + 64% воздух; 3 – 33%  $H_2$  + 3 %  $CO_2$  + 64% воздух; 4 –  $x-t$  диаграмма фронта свечения в смеси 33%  $H_2$  + 3 %  $C_3H_8$  + 64% воздух; 5 – диаграмма фронта ударной волны в смеси 33%  $H_2$  + 3 %  $C_3H_8$  + 64% воздух.

Более сильное влияние ингибиторов на интенсивность горения проявляется также в области тех очень малых концентраций присадки (ниже 2.45%), при которых детонация еще не распадается. Координаты точек на *рис. 15.XII* являются результатом усреднения по неоднократным измерениям. Мы видим, что погрешность определения скорости детонации составляет около 0.5%. Из *рис. 15.XII* видно, что при увеличении содержания ингибитора с 1.25% до 2.00%, т.е. лишь на 0,75% скорость стационарной детонации уменьшается с 1980 м/с до 1940 м/с. Это составляет 2% от величины скорости. При дальнейшем увеличении концентрации ингибитора наступает критическое условие распада детонационной волны. Между тем, как видно из *рис. 15*, при вводе 3 раза большего количества  $CF_4$  скорость уменьшается лишь на 1%.

Представленные данные, таким образом, показывают, что воздействие использованных нами ингибиторов на детонацию более, чем на 99% определяется обрывом реакционных цепей. И в такой же мере закономерности детонации определяются законами разветвленно-цепных реакций.

Определяющая роль цепной лавины в детонации проявляется также в том, что влияние пропилена на стационарную детонационную волну сильнее, чем влияние пропана, несмотря на то, что масса и теплоемкость пропилена меньше. Из этих данных следует также, что более сильное воздействие изобутена на детонацию обусловлено не большей его массой и теплоемкостью, а большей реакционной способностью в акте присоеди-

нения атомарного водорода к двойной связи, приводящего к обрыву цепей. На это указывает также отмеченное выше более сильное воздействие пропилена по сравнению с пропаном.

При объяснении пределов детонации принято указывать также на то, что теплотери увеличивают период индукции воспламенения. Между тем, для реализации детонации необходим не только короткий период индукции, но также интенсивный взрыв горючей смеси. Приведенные выше данные показывают, что ингибирование не только увеличивает период индукции воспламенения и детонации, но также снижает интенсивность цепно-теплого взрыва, что не менее важно для реализации детонации.

Из приведенных в главе X данных по сильной зависимости характеристик распространения пламени от свойств контактирующей поверхности следует вывод о важной роли гетерогенных реакций атомов и радикалов также в потере энергии в детонации.

### §8. Различие механизмов ингибирования воспламенения и развившегося горения

Различие механизмов ингибирования стадии воспламенения и развившегося горения удобно рассматривать на примерах влияния на эти процессы пропаном и пропиленом. Обрыв реакционных цепей, вызванный ингибированием, протекает в результате реакций пропилена и пропана в основном с атомарным водородом:



поскольку именно эти реакции конкурируют с реакцией разветвления цепей, в которой принимает участие атомарный водород:



Обрыв цепей при участии олефинов облегчен наличием в их молекуле  $\pi$ -связи, присоединяющей атомарный водород с образованием пропильного радикала, неактивного в развитии цепей горения водорода. Поскольку молекула пропана не содержит  $\pi$ -связи, то она способна вступать с атомами H только в реакцию отрыва (II). Энергия активации этой реакции больше, чем энергия активации реакции (I). Поэтому обрыв цепей по реакции (I) эффективнее, чем по реакции (III).

Однако эффективности влияния данного ингибитора на воспламенение, т.е. на самый начальный этап горения, и на уже развившееся горение существенно разные в силу различия механизмов ингибирования. Ингибиро-

ние воспламенения обусловлено только первичным актом, т.е. реакцией (I) в случае пропилена и реакцией (II) в случае пропана. Поэтому при ингибировании воспламенения различие скоростей этих первичных актов должно проявляться непосредственно.

В отличие от ингибирования первичного акта в ингибировании развившегося горения, в том числе детонационной волны, участвует как исходный ингибитор, так и продукты его превращений. Поэтому должен наблюдаться суммарный эффект воздействий исходного ингибитора и продуктов его неполного окисления. В данном случае как в реакции (I), так и в реакции (II) образуется пропильный радикал. Продукты превращения пропильного радикала также являются ингибиторами, причем эти продукты и их реакции после первичного акта одинаковы. Роль первичного акта в значительной мере нивелируется последующими одинаковыми реакциями ингибирования. Это значит, что различие эффективностей пропана и пропилена при ингибировании воспламенения должно проявляться сильнее, чем при ингибировании развившегося горения. Проведенные в работе [53] эксперименты показали, что, действительно, минимальная концентрация пропана, необходимая для разрушения детонации смеси 33%  $H_2$  в воздухе, лишь на 0,1–0,2% больше, чем соответствующая концентрация пропена.

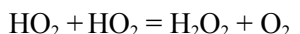
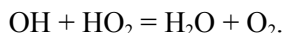
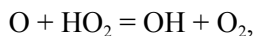
Подавление детонации происходит, несмотря на то, что акты ингибирования (I) и (II) являются экзотермическими процессами и вводят тепло в реакционную систему. Ясно, что замедление реакции под воздействием ингибиторов не является непосредственным результатом теплопотерь. Основную роль играет конкуренция размножения и гибели активных частиц. От разности скоростей этих реакций при единичных концентрациях скорость цепного горения зависит экспоненциально, как это показывает уравнение (22.9) в главе IX.

Из определяющей роли цепной лавины в рассмотренных выше закономерностях детонации очевидно, что проблема структуры фронта детонации и спинового режима может быть успешно решена только при учете цепной природы реакции.

В заключение этой главы отметим также следующее. Сильный самоподогрев, необходимый для возникновения детонации обусловлен не тримолекулярными реакциями квадратичной рекомбинации, а быстрым тепловыделением бимолекулярных реакций атомов и радикалов в каждом звене развивающихся реакционных цепей. Скорости же тримолекулярных реакций рекомбинации этих частиц, как было сказано выше, в тысячи раз меньше скоростей ключевых стадий цепного процесса, в чем легко убедиться путем сравнения скоростей этих процессов с использованием хорошо известных констант скорости. Как было показано в работах [60,61] в горении важный вклад в обрыве цепей вносит реакция диспропорционирования:



В газовой фазе обрыв цепей осуществляется также в быстрых реакциях диспропорционирования:



Энергии активации этих реакций близки к нулю, и тепловые эффекты велики. Кроме того, эти реакции протекают без изменения мультиплетности суммарного спина и, предэкспоненциальные множители ненамного меньше частот двойных столкновений.

В распространении пламени при контакте с твердой поверхностью энергоотвод происходит в основном в реакциях гетерогенного обрыва реакционных цепей [62]. Следует ожидать, что роль гетерогенных реакций также велика в детонационных волнах в цилиндрических реакторах.

Таким образом, благодаря выявлению и доказательству цепной природы реакций в детонационной волне получили объяснение следующие явления и закономерности, не находившие объяснения без учета определяющей роли цепной лавины:

- явление детонации;
- очень большие скорости и самоускорения реакций, обеспечивающие возникновение и распространение детонации в газах;
- характеристические времена реакций в режимах цепно-теплого взрыва в волне детонации, имеющие порядок величины микросекунды;
- отсутствие корреляции между детонационной способностью горючей смеси и теплотой сгорания.

Стало возможным управлять закономерностями детонации с помощью малых присадок:

- предотвратить детонацию при различных источниках инициирования;
- регулировать концентрационные пределы детонации путем ингибирования и промотирования реакции;
- предотвратить переход горения в детонацию путем ингибирования;
- разрушить стационарную детонационную волну на заданном расстоянии от места возникновения путем введения в горючую смесь ингибитора;
- уменьшить и увеличить скорость стационарной детонационной волны путем ингибирования и промотирования.

Наряду с большим значением для теории, перечисленные способы управления детонацией имеют важное прикладное значение.

Приведенные выше результаты показывают следующий механизм перехода горения газов во взрыв и в детонацию. В условиях, соответствующих неравенству  $f > g$ , происходит лавинное размножение носителей цепей в их

быстрых реакциях, образующих разветвленную реакционную цепь. Соответственно, прогрессивно ускоряется расходование исходных реагентов, происходит цепное воспламенение, в ходе развития которого усиливается саморазогрев, резко ускоряющий развитие цепной лавины. С повышающейся температурой скорость реакции возрастает по закону экспоненты, входящей в положительный показатель степени. Такая зависимость обеспечивает резкий рост скорости при переходе горения во взрыв и в детонацию. Если достигаются очень большие скорости, то выполняется также условие прогрессирующего ускорения накопления тепла, наряду с цепной лавиной реализуется также тепловая лавина:

$$dq_+ / dT \geq dq_- / dT \quad (3.11).$$

В этом случае образуются большие градиенты температуры. Скорость тепловыделения все больше превышает над скоростью теплоотвода, зона сильного тепловыделения сужается. Возникает скачок давления и температуры, фронт скачка продвигается по относительно холодному газу со скоростью, заметно превышающей скорость звука в этой среде. Так возникает тепловой взрыв с ударной волной при цепной лавине. При очень сильном взрыве ударная волна в прилегающем слое свежей смеси инициирует такую сильную взрывную реакцию, которая в свою очередь создает ударную волну такой же силы в прилегающем слое свежей смеси. При такой кинетике цепное горение переходит в детонацию. При очень сильном инициировании, например, сильной падающей ударной волной, продолжительность всех промежуточных этапов сокращается.

Приведенные в главах VIII–XII данные показывают, что на основе теории неизотермических цепных процессов, учитывающей наряду с реакционными цепями также саморазогрев, специфический характер температурной зависимости скорости цепной реакции и цепно-тепловой характер взрыва, получают адекватное объяснение: воспламенение, распространение пламени, взрыв и детонация газов в очень широкой области давлений и начальных температур. Эта область охватывает условия протекания технически важных процессов. Благодаря выявлению основных особенностей механизма и кинетики реакций, определяющих возникновение и развитие детонации, стало возможным управлять характеристиками детонации с помощью химически активных присадок.

## Литература к главе XII

1. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации. 1940. 1944. М.; Изд-во АН СССР. 62 с.
2. Зельдович Я. Б., Компанеев А. С. Теория детонации. 1958. М.; Наука. 268 с.
3. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.; Изд-во АН СССР, 1960. 422 с.
4. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
5. Нетлетон М. Детонация в газах. 1989. М.; «Мир». 278 с.
6. Митрофанов В. В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. 2003. Новосибирск. Изд-во Сибирского отделения РАН. 199 с.
7. Progress in Astronautics and Aeronautics. V. 173. Advances in Combustion Science in Honour of Ya. B. Zeldovich. 1997. V. 173.
8. Gaseous and heterogeneous detonations. 1999. Moscow. ENAS Publishers. Proc. International colloquium.
9. High-Speed Deflagration and Detonation/ Fundamentals and Control. Proc. of Intern. Conference 2001. Moscow. Elex-KM Publishers.
10. Deflagrative and Detonative Combustion. 2010. Moscow. TORUS PRESS. 468 p.
11. Pulsed and Continuous Detonations. 2006. Moscow. TORUS PRESS. 349 p.
12. Transient Combustion and Detonation Phenomena. Fundamentals and Applications TORUS PRESS. Moscow. 2014. 642 p.
13. 24<sup>th</sup> ICDERS Proceedings. Taipei. 2013. Transient Combustion and Detonation Phenomena. Fundamentals and Applications TORUS PRESS. 349 p.
14. Deledicque V., Papalexandri M. V. // Comb. Flame. 2006. V. 144. P. 821.
15. Dou Y. S., Tsui H. M., Khoong B. Ch., J. Qui. // Comb. Flame. 2008. V. 154. P. 644.
16. Lewis B. // J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 3120, 3915.
17. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Ленинград. 1934. Госхимтехиздат. 555 с.

18. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968. 604с
19. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. 1958. М.; Изд-во АН СССР. 686 с.
20. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва. 1969. М.; Изд-во «Знание». 96 с.
21. Семенов Н.Н. Советская наука. 1940. Т.9. С. 28.
22. Семенов Н.Н. Изв. АН СССР. Серия техн. Наук. 1953. № 5. С 708.
23. Солоухин Р.И. Ударные волны и детонация в газах 1963.
24. Васильев А.А., Васильев В.А. // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. 2016. Т.2. № 1. С.8.
25. Зельдович Я.Б. // Теория распространения детонации в газовых системах. ЖЭТФ. 1940. Т.10. С.524
26. Von Neumann J. // Progress report on the theory of detonation waves. 1943 OSRD Rept. No. 549.
27. Doring W. // Ann.Physik. 1943. V. 43. P. 421/
28. Зельдович Я. Б. Избранные труды. 1984. М.; Наука. 374 с.
29. Ривин М.А., Соколик А.С. // ЖФХ. 1937. Т.18. № 4. С. 692.
30. Ривин М.А. // Доклады АН СССР. 1941. Т.30. №6. С.498.
31. Moen I.O., Ward S.A., Lee J.H., Westbrook C.K. // 20-th International Symposium on Combustion. 1984. Pittsburgh. P.1717.
32. Borisov A.A., Kosenkov V.V., Mailkov A.E. at al. Effect of flame Inhibitors on Detonation Characteristics of Fuels // Progress in Astronautics and Aeronaut. Ser. AIAA. 1993. V. 153. P. 312.
33. Гельфанд Б.Е. // Физика горения и взрыва. 2002. Т.38. № 5. С.101.
34. Гордолова И.С. // Химическая физика. 2011. Т.30. № 3. С 66.
35. Рубцов Н.М. Теоретические основы химической технологии. 2005. Т. 39. № 3. С. 295.
36. А. В. Дубровский, В. С. Иванов, А. Э. Зангиев, С. М. Фролов. //Химическая физика. 2016, Т. 35, № 6, С. 49.
37. Van Tiggelen P.J. n, M.H. Lefebvre // Halon Options Working Conference. 1998. P.131.
38. Масек А. // American Journal of Aeronautics and Astronautics. 1963. V. 1. N8. p.1915.

39. Зельдович Я.Б., Когарко С.М., Симонов Н.Н. // Журнал технической физики. 1956. Т.26. № 8. С. 1744.
40. Vasil'ev A.A., Valishev V.A., Vasil'ev V.A. // Archivium Combustions. 2000. V.20. N 3–4, P. 31.
41. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т.37. № 4. С.537.
42. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 12. С. 1122.
43. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов.
44. Azatyan V.V., Ayvazyan R.G., Vedeshkin G.K., Iskra V.A. // Proc. International Symposium «Hydrogen 12». 1998. Buenos Aires. P.15.
45. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2011. Т.85. № 8. С. 1405;
46. Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Ведешкин Г.К. // Журнал физической химии. 2004. Т.78. № 6. С. 1036.
47. Азатян В.В., Шавард А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. Т. 42. № 11. С. 2460.
48. Азатян В.В. // Журнал физической химии. 2014. 88. № 5. С. 759.
49. Азатян В.В., Шавард А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 2460.
50. Щелкин К. И. // ЖЭТФ. 1959. Т.36. № 2. С.600.
51. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г. и др. // Докл. РАН. 2001. Т. 376. № 1. С. 55.
52. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордополова И.С. и др. // Докл. РАН. 2007. Т. 415. № 2. С. 210.
53. Азатян В.В., Абрамов С.К., Баймуратова Г.Р. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т.51. № 4. С. 492.
54. Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М., Ратников В.И., Туник Ю.В. // Кинетика и катализ. 2013. Т.54. №5. С. 553.
55. Tzang W. // Ind. Eng. Chem. 1992. V. 31. P.3.
56. Hidaka J., Oki T., Kawano K. // Int. Journ. Chem. Kinetics. 1989. V. 21. P.689.
57. Блюмберг Э.А., Васильев В.И., Эмануэль Н.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1957. №10. С. 1172.
58. Азатян В.В., Балаян Г.В. Прокопенко В.М. Чапышева Н.В. // Доклады РАН. 2016. Т. 466. № 10. С. 426.
59. Азатян В.В., Павлов В.А. Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2005. Т.46. № 6. С. 835.

60. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К., Смирнов Н.Н. // Доклады РАН. 2017.
61. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С.17.
62. Семенов Н.Н., Азатян В.В. Сб. Горение и взрыв. 1972. М.; Наука. С. 625.
63. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Абрамов С.К. // Журнал физической химии. 2019. Т.93. №4.

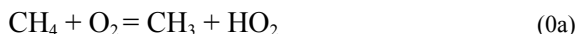
## Глава XIII

### ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИТОРОВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ

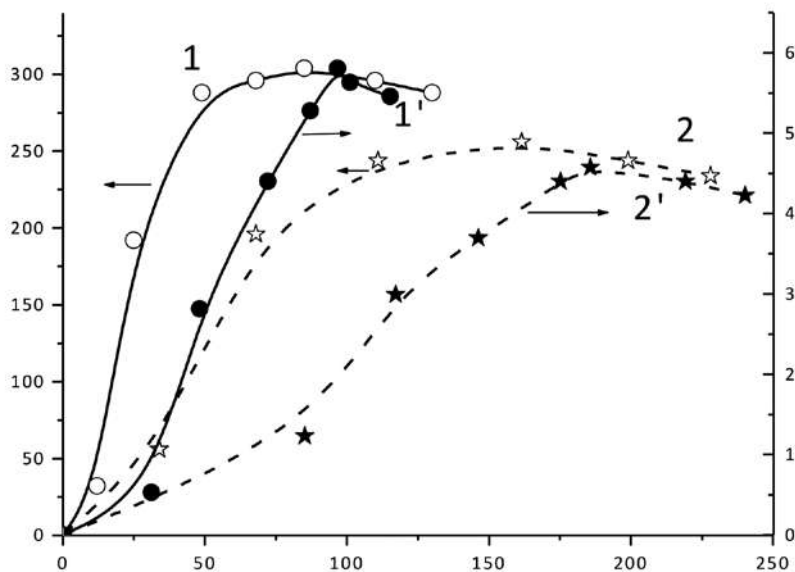
В главе VIII было показано, что при исключении цепной лавины с помощью ингибиторов горение становится невозможным даже при высоких начальных температурах и сильном иницировании. В качестве ингибиторов горения водорода использовались малые присадки низших углеводов, прежде всего олефинов. Вместе с тем, горение этих соединений, проявляет закономерности, присущие к цепным процессам. Это представляет самостоятельный интерес для теории химической кинетики и горения, а также для практики, поскольку указывает на возможность управления этими процессами путем ингибирования и промотирования.

#### §1. Цепной характер горения углеводородов скислородом при атмосферном давлении

Несмотря на то, что многие закономерности горения углеводородов указывают на цепной характер процесса, представления тепловой теории горения и модель одностадийной реакции применялись также к этим реакциям (например, [1–3]). Между тем, на цепную природу воспламенения и горения углеводородов указывают, например, наличие полуострова воспламенения метана [4] и данные по ингибированию его горения (например, [5–8]). В главах II и VIII, было сказано также, что энергия активации реакций углеводородов и водорода непосредственно с  $O_2$  превышают 50 ккал/моль, что исключает возможность протекание таких процессов в режиме горения. Например, константа скорости реакции:



равна  $2 \cdot 10^5 T^{2.75} \cdot \exp(-\frac{26042K}{T})$  моль<sup>-1</sup>см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> [9,10]. Из такой величины константы скорости следует, что при температуре, близкой к средней температуре горения 1450K, время выгорания 70% стехиометрической смеси по реакции (0a), рассчитанное по выражению (7.II) главы II близка к 0,3с. Из видимой же скорости распространения пламени метано-воздушной смеси, близкой  $\approx 100$  см/с [1] и толщины фронта горения, близкой к  $5 \cdot 10^{-2}$  см, следует что выгорание смеси в зоне пламени происходит за время равное  $\approx 5 \cdot 10^{-4}$  с,



**Рис.1.XIII.** Осциллограммы хемилуминесценции (1,2) и давления ( 1', 2') при горении метано-воздушных смесей разного состава.  
Содержание метана в %: 1, 1' – 10; 2, 2' – 2)

т.е. более, чем в 600 раз быстрее. Такую скорость процесса могут обеспечить только реакции атомов и радикалов в цепном процессе. В пламени метана в работе [12] масс-спектрометрическим методом обнаружен атомарный водород в концентрациях 0,2% (об.) от общей смеси. В зоне горения радикалы  $\text{OH}$  наблюдаются по оптическому спектру и по масс-спектру [1,12]. Показателем разветвленно-цепного характера воспламенения метана при атмосферном давлении являются также закономерности протекания реакции во времени. Например, *рис. 1.XIII* из работы [7] показывает, что кинетическая кривая хемилуминесценции, вызванной цепной лавиной, опережает кинетическую кривую роста давления, т.е. саморазогрева. Видно что максимальная скорость роста интенсивности хемилуминесценции достигается раньше максимальной скорости роста давления, т.е. цепная лавина опережает рост саморазогрева.

При предотвращении цепной лавины ингибированием хемилуминесценция не регистрируется, и хроматографический анализ с точностью до малых долей процента не обнаруживает признаков расходования исходных реагентов. Таким образом, воспламенение и горение протекают практически только по цепному пути и, значит, только по законам цепных процессов.

«С учетом цепной природы горения метана были предложены экологически чистые ингибиторы, предотвращающие возгорание и взрыв метано-воздушных смесей. Лабораторные исследования и испытания ингибиторов в больших объемах [5–8,11] в испытательных центрах по-

казали, что также, также как и при горении водорода и синтез газа, реакционные цепи играют определяющую роль не только на стадии воспламенения и в распространяющемся пламени, но также в переходе горения во взрыв и в детонацию.

Использовался метод неаддитивного влияния ингибитора и инертного газа (синергизм с инертным газом), позволяющий уменьшить необходимое количество ингибитора. Помимо лабораторных исследований в присутствии межведомственных комиссий проводились также испытания в объемах от 4 до 43 м<sup>3</sup> в статике и в струе при инициировании искрой разряда конденсатора энергией 3,2 Дж и детонитом с тротильным эквивалентом 150 г. Представленные на *рис. 2.XIII и 3.XIII* данные являются результатами испытаний, проведенных в различных организациях. Все испытания проводились при участии межведомственных комиссий. При этом использовалось также явление синергизма (§4). Разработанный метод нашел применение на практике в трех шахтах Кемеровской области. Представленные на *рис. 8, 9.X* данные являются результатами испытаний, проведенных в различных организациях. Разработанный метод нашел применение на практике в трех шахтах Кемеровской области».

## §2. Причины меньшей горючести углеводородов по сравнению водородом

Меньшая горючесть углеводородов по сравнению с водородом проявляется: в узости концентрационной области воспламенения, в меньших скоростях распространения пламени, в затрудненности перехода горения в детонацию, в большей энергии зажигания смесей с воздухом. Причины перечисленных различий ниже рассматриваются на примере метана.

1. В отличие от акта зарождения цепей в горения H<sub>2</sub>:



в реакции зарождения цепей окисления метана:



вместе с HO<sub>2</sub> образуется не атом H, а радикал CH<sub>3</sub>, энергия активации реакции которого с O<sub>2</sub>:



на 16 кДж/моль больше, чем энергия активации реакции H с O<sub>2</sub>, приводящей к разветвлению цепей. Соответственно, реакция (1a) намного медленнее реакции разветвления в пламени H<sub>2</sub>.

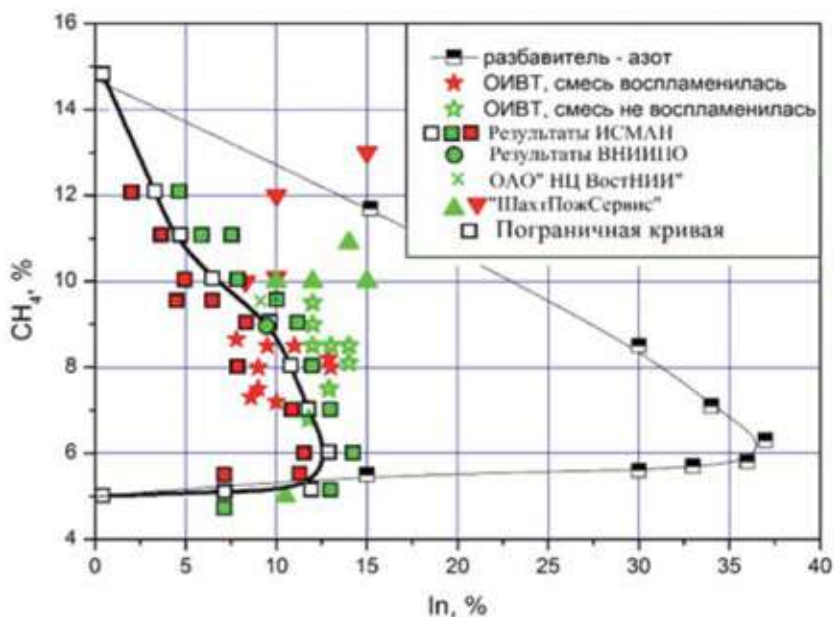


Рис.2.XIII. Трифторметана и азота на границы области воспламенения метано-воздушных смесей.

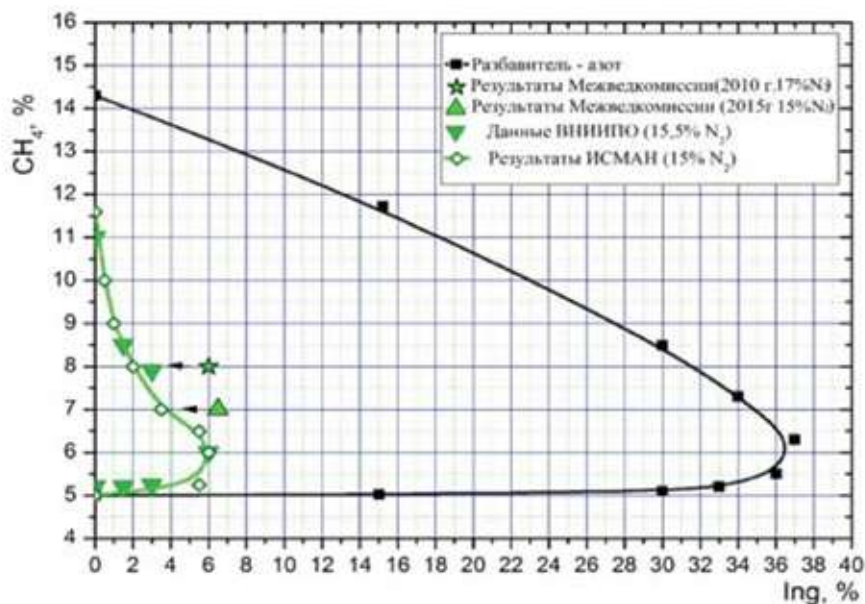


Рис.3.XIII. Результаты испытаний влияния фреона –23 в присутствии  $\text{N}_2$  на КППП метано-воздушных смесей. Зеленые значки – отсутствие возгорания, остальные –предельные концентрации.

2. Реакции молекул углеводорода с носителями цепей H, O и OH являются не только актами развития цепей, но одновременно выступают в качестве актов ингибирования, поскольку активные частицы заменяются значительно менее активным радикалом  $\text{CH}_3$ .

3. В процессе горения метана атомы H, реализующие разветвление цепей, образуются только при более глубоких стадиях окисления метана. Это замедляет регенерацию атомарного водорода и замедляет развитие реакционных цепей.

Способность углеводородов относительно быстро реагировать с активными частицами горения была использована при разработке методов ингибирования горения, взрыва и детонации [13–17]. В работах [17–22] в качестве ингибитора использовался также трифторметан. В отличие от бромхлоронов,  $\text{CF}_3\text{H}$  экологически безвреден. Из константы скорости реакции



равной,  $9,5 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{7759}{T}\right) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [23], следует, что эта реакция способна конкурировать с реакцией разветвления (I).

На рисунке 2.XIII из работы [11], видно, что присадки трифторметана сокращают концентрационную область воспламенения и горения метано-воздушных смесей намного эффективнее, чем добавки инертного газа – азота, влияние которого вызвано только разбавлением. Объяснить подавление воспламенения большей теплоемкостью трифторметана невозможно, поскольку, например, у верхнего предела распространения пламени его концентрация в несколько раз меньше концентрации метана, причем теплоемкости  $\text{CH}_4$  и  $\text{CF}_3\text{H}$  различаются не сильно. Кроме того, влияние  $\text{CF}_3\text{H}$  сильнее, чем влияние  $\text{CF}_4$ , несмотря на то, что теплоемкость  $\text{CF}_4$  больше. Таким образом, предотвращение воспламенения присадками трифторметана вызвано обрывом реакционных цепей.

Аналогично показано, что присадки трифторметана предотвращают воспламенение пропано-воздушных смесей [17], в хорошем согласии с выводом незначительной скорости реакций  $\text{O}_2$  непосредственно с молекулой углеводорода. О гашении пламени керосина малыми присадками АОС было сказано в главе VIII.

### §3. Особенности кинетического механизма, обеспечивающего высокую эффективность ингибирования горения

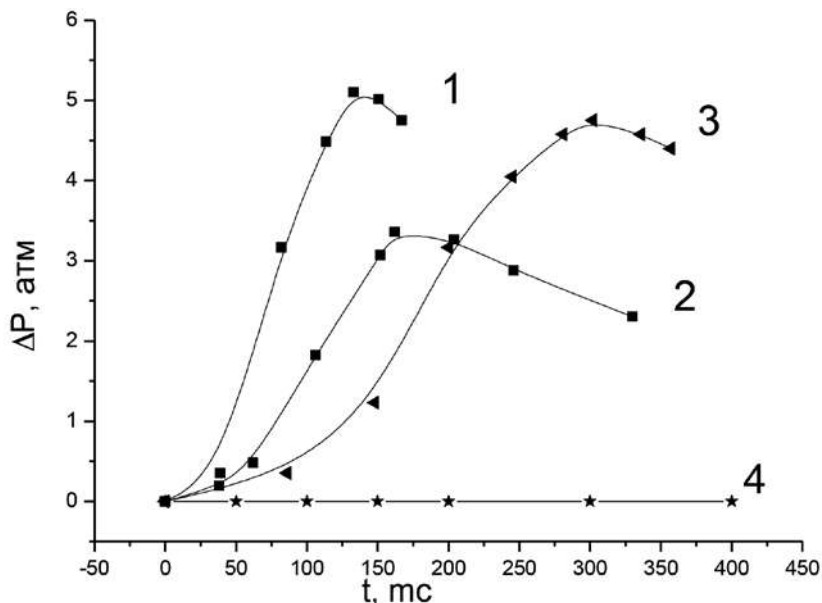
В главах VIII, IX было показано, что концентрации активных частиц зависят от разности  $f - g$  экспоненциально. Из уравнения (22.IX) видно, что уменьшение разности  $f - g$ , вызванное наличием ингибитора, приводит не только к экспоненциальному уменьшению скорости, но также к экспоненциальному уменьшению температурной зависимости скорости, т.е. величин

ны  $\frac{dW}{dT}$ . При наличии ингибитора в величину  $g$ , входит произведение константы скорости реакции ингибирования на концентрацию ингибитора, т.е. скорость экспоненциально зависит от скорости ингибирования. Этим и определяется наблюдаемое очень сильное влияние ингибиторов на горение газов. Если при наличии ингибитора разность  $f - g$  все же остается положительной, то горение происходит, но скорость реакции экспоненциально уменьшается. В этом случае, как было сказано выше, в ингибировании горения участвуют также продукты неполного окисления ингибиторов. В главе V было обращено внимание на то, что уменьшение величины квадратной скобки приводит к экспоненциальному уменьшению также температурной зависимости скорости реакции, т.е. величины  $\frac{dW}{dT}$ . В результате этого ослабевает ускоряющее влияние саморазогрева. Это в свою очередь уменьшает интенсивность горения, скорость распространения пламени и интенсивность цепно-теплового взрыва. Также сильно затрудняется переход дефлаграционного распространения пламени в детонацию. Из выражения (22.IX) видно, что при данной суммарной концентрации смеси влияние ингибитора тем сильнее, чем величина  $g$  близка к величине  $f$ , т.е. вблизи критических условий воспламенения. При концентрациях ингибитора выше критического значения подынтегральное выражение становится отрицательной, и реакция скачкообразно переходит в стационарный режим, т.е. горение прекращается.

Для теории и практики ингибирования весьма важной характеристикой ингибиторов является их химическая стабильность в горючей смеси в отсутствие цепной лавины. Стабильностью ингибитора в указанных условиях определяется эффективность и длительность превентивного действия ингибиторов, надежность предотвращения воспламенения и взрывов. Подбор ингибиторов, использованных, например, в указанных работах [6–8] проводился с учетом этих требований. Если ингибитор и область его применения подобраны правильно, то при концентрациях присадки, превышающих критическое значения, цепной путь блокируется полностью, в горючей смеси признаков реакции не наблюдается. Определяется это тем, что в силу очень больших энергий активаций молекулы типа  $O_2$ , углеводородов, фторпроизводных алифатических соединений непосредственно между собой реагируют крайне медленно даже при температурах горения [1–8].

#### §4. Синергизм совместного влияния ингибитора и инертных газов на горение

Синергизм совместного влияния присадок на неразветвленно-цепные процессы обычно связывали с реакциями между присадками и продуктами их превращений между собой. Из рассмотренной в главах IV и V специфики зависимости скорости реакции и критических условий воспламенения от концентраций компонентов смеси следует, что неаддитивный характер со-



**Рис.4.XIII.** Кинетические кривые развития горения смесей 8% метана с воздухом в присутствии различных присадок: 1 – без присадок, 2 – 4%  $\text{CHF}_3$ , 3 – 15%  $\text{CO}_2$ ; 4 – 4%  $\text{CHF}_3$  + 15%  $\text{CO}_2$

вместного влияния присадок на кинетику процесса и на концентрационные пределы возможен также в результате реакций ингибитора и инертной присадки. В этом случае явление также определяется экспоненциальной зависимостью скорости реакции от разности  $f - g$ . При добавлении инертного газа концентрация  $\text{O}_2$ , входящая величину  $f$  в показателе степени, уменьшается. Соответственно, экспоненциально уменьшаются концентрации активных частиц и скорость процесса. Этот вывод подтверждается данными работ [25–32] по совместному влиянию инертных газов и ингибитора на горение метано воздушных смесей. Явление синергизма позволяет снизить концентрации ингибитора, необходимые для предотвращения воспламенения. На *рис.4.VIII* видно, что влияние добавок инертного газа и ингибитора не аддитивно усиливается.

### §5. Причины незначительного расходования ингибитора и других реагентов при предотвращении воспламенения

В главе VIII было констатирувано, что все показатели концентраций регистрировали фактическое отсутствие расходования исходных реагентов, в том числе – ингибитора. Такая закономерность обусловлена следующим.

Из полученных данных очевидно, что несмотря на отсутствие явных признаков расходования исходных веществ, все же при участии ингибитора протекают реакции, которые практически полностью предотвращают пре-

вращение исходных веществ и лишают горючую смесь реакционной способности. Причиной предотвращения воспламенения не может быть расходование кислорода с ингибитором, поскольку, как было сказано выше, при концентрациях ингибитора, даже ненамного превышающих критическое значение (2%), концентрация  $O_2$  и других исходных реагентов остаются неизменными после запуска инициирующей искры. Отсутствие реакции ингибитора непосредственно с  $O_2$  подтверждает и хроматографический анализ, показывающий с точностью сотых долей процента неизменность концентраций реагентов после запуска искры (см. ниже).

Аналогичные результаты показывают описанные в главе VIII эксперименты, в которых для инициирования воспламенения использовалась падающая ударная волна. В этих экспериментах предотвращение горения ингибитором с точностью малых долей процента констатировалось по осциллограммам, показывающим отсутствию роста давления после прохождения падающей ударной волны через исследуемую горючую смесь, а также по отсутствию хемилюминесценции гидроксила. Таким образом, в описанных выше разных по характеру экспериментах и в разных условиях реакционной смеси ингибиторы, выводя смесь из области воспламенения, тем самым с точностью сотых долей процента предотвращают расходование исходных веществ.

Столь незначительное расходование исходных реагентов при предотвращении воспламенения ингибированием обусловлено следующим. Диссоциация молекул и последующие реакции образующихся осколков молекул протекают в разряде и в непосредственно прилегающей к нему зоне. Расстояние между электродами составляло 0.7 – 0.8 см. В отсутствие ингибитора тепло выделяющееся от начавшейся цепной реакции атомов  $O$  и  $H$  с исходными реагентами поддерживает высокую температуру. Переход тепла и активных частиц теплопроводностью и диффузией в прилегающие слои свежей смеси обуславливают цепное последовательное воспламенение в этих слоях. Реализуется распространение пламени.

При наличии, однако, ингибитора вскоре после инициирующего импульса протекает быстрый обрыв цепей. В случае, например, присадок пропана уже в ближайшей окрестности очага инициирования протекает быстрая реакция:



Энергия активации реакции (III), равная 30.5 кДж/моль, почти на 40 кДж/моль меньше энергии активации реакции разветвления цепей



Поэтому уже невысокие концентрации ингибитора оказываются выше критического значения, и обеспечивают превышение скорости реакции обрыва цепей (V) над скоростью разветвления цепей (I) даже если не считать, обрыв цепей, протекающий также по реакции в остывающем газе:



Тем самым предотвращаются воспламенение и ускоряющееся расходование исходных реагентов. Реакционная смесь, оказавшись вне области воспламенения, продолжает быстро остывать. Из приведенных выше величин энергии разряда конденсатора и теплоемкости газовой смеси следует, что температура в зоне, непосредственно прилегающей к разряду, в момент прекращения искры близка к 3000–3200К. Расчет по соотношению Эйнштейна – Смолуховского с использованием известного коэффициента температуропроводности водородо-воздушной смеси показывает, что спустя уже десятые доли секунды после искры тепло от инициирующего импульса успевает рассеяться до расстояния  $\approx 1\text{ см}$ , т.е. в объеме в 5–8 раз большем объема разряда. Поэтому, уже на этом расстоянии от зоны разряда температура падает во столько же раз и оказывается ниже 450К. Тот же результат показывает численное моделирование. Концентрации активных частиц становятся крайне низкими, поскольку скорость их гибели намного превышает скорость разветвления цепей (см. ниже) при незначительной скорости зарождения. Соответственно, становится незначительной также скорость реакций расходования исходных реагентов. Объем описанного выше реактора, равен  $3,2 \cdot 10^3 \text{ см}^3$ . Объем же зоны разряда не больше  $1 \text{ см}^3$ . Поэтому очевидно, что доля израсходованного кислорода в зоне разряда не может превышать 0,03%, что и показывает хроматографический анализ.

Таким образом, практическое отсутствие расходования исходных реагентов при предотвращении воспламенения обусловлено тем, что межмолекулярные реакции вне разряда не протекают, а концентрации атомов и радикалов, способных быстро реагировать с молекулярными компонентами, вне области воспламенения крайне низкие. Мы видим, что предотвращение воспламенения ингибированием вызвано не расходованием кислорода, а является результатом блокировки реакции путем обрыва реакционных цепей. Поскольку расходование ингибитора вне области воспламенения, как показывает также эксперимент, незначительно, то продуктов его неполного окисления практически нет, и в обрыве цепей участвуют только исходные молекулы ингибитора.

Уравнения цепного процесса позволяет рассчитать скорость расходования ингибитора в отсутствии горения. В главе IV было приведено следующее уравнение, относящееся к концентрации носителей цепей вне области воспламенения после достижения ее стационарного значения:

$$n_{\text{ст}} = \frac{\omega_o}{f\left(\frac{g}{f} - 1\right)}. \quad (6.\text{IV})$$

где  $\omega_o$  – скорость зарождения цепей, равная  $k_o [\text{H}_2][\text{O}_2]$ ,  $f = 2k_1[\text{O}_2]$ ,  $g$  – сумма скоростей обрыва цепей по реакциям при единичной концентрации активных частиц, включая обрыв на ингибиторе.

При подстановке в выражение (1.XIII) величин  $f$  и  $g$ , рассчитанных по приведенным выше их выражениям с использованием принятых из литературы констант скорости реакций (0) и (I), равных соответственно  $6 \cdot 10^{13} \exp \frac{-26000K}{T}$  см<sup>3</sup>моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> и  $1.9 \cdot 10^{14} \exp \left( -\frac{8350K}{T} \right)$  см<sup>3</sup>моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, а также концентрации Н<sub>2</sub> и О<sub>2</sub>, получается, что при 450К при превышении скорости разветвления цепей над скоростью обрыва лишь в два раза, т.е. при  $\frac{g}{f}$ , равным двум, концентрация атомов Н оказывается ниже 10<sup>-18</sup> моль/см<sup>3</sup>. Это в 10<sup>12</sup> раз ниже концентрации смеси. Столь низкая стационарная концентрация носителей цепей определяется тем, что скорость их образования по реакции зарождения  $\omega_o$  намного меньше, чем разность скоростей образования в звене цепи и расходования в реакции с ингибитором. Действительно, из уравнения стационарной концентрации атомов Н:

$$\frac{d[H]}{dt} = \omega_o + 2k_1[O_2][H] - k_4[H][O_2][M] - k_3[In][H] = 0 \quad (2.XIII)$$

Следует, что:

$$[H] = \frac{\omega_o}{k_3[In] + k_4[O_2][M] - 2k_1[O_2]} \quad (3.XIII)$$

Низкая концентрация атомов Н определяется величиной этой дроби.

Вследствие очень низких концентраций атомов Н вне области воспламенения реакция расходования ингибитора чрезвычайно медленная. Действительно, скорости реакции (III) соответствует уравнение

$$-\frac{d[In]}{dt} = k_3[In][H] \quad (4.XIII)$$

Учитывая, что в рассматриваемом режиме реакции величина  $[H]$  стационарна, из этого уравнения получаем:

$$\ln \{ [In]_o / [In] \} = k_3 [H] t.$$

При 450К константа скорости реакции (III) близка  $6 \cdot 10^9$  см<sup>3</sup>моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> [34]. Из приведенных выше величин  $k_3$  и  $[H]$  следует, что при 450К величина  $\ln \{ [In]_o / [In] \}$  на много порядков меньше единицы даже в течение многих дней и, значит, вне зоны горения ингибитор фактически не расходуется. Такой же результат показывает хроматографический анализ: если содержание ингибитора больше критического значения, то после иницирующего импульса его концентрация, а также концентрации других исходных веществ, остаются неизменными с точностью 0,03% [33].

### §6. Реакции ингибитора в распространяющемся пламени и в детонации

В смесях, в которых концентрация ингибитора несколько ниже критического значения, горение подавляется не полностью. На небольших расстояниях от зоны искры температура еще значительно выше комнатной. Если концентрация ингибитора ниже критической величины, то скорость размножения активных частиц все же превышает суммарную скорость их гибели, и реализуются слабая цепная лавина и цепное воспламенение. Выделившееся тепло и образующиеся активные центры цепей частично переходят в прилегающий слой свежей смеси. Если при этом создаются условия, в которых скорость размножения активных частиц становится больше скорости их гибели, то в этом слое также происходит цепное самовоспламенение. Аналогично воспламеняется следующий слой газа, и пламя распространяется. Поскольку в каждом новом слое реакция начинается и развивается в присутствии ингибитора, то реакция и распространение пламени протекают медленнее, чем в отсутствие ингибитора. Замедление пламени под воздействием ингибитора иллюстрируют экспериментальные данные, представленные на *рисунках 3а, 3б и 5 главы VIII*. Из этих рисунков видно также, что влияние ингибиторов сказывается как на скорости роста хемилюминесценции, так и на скорости роста давления, т.е. на скорости тепловыделения. Уменьшение сверхзвуковой скорости пламени под воздействием ингибитора показано на *рис. 4.Х*. Тормозящее воздействие ингибитора на скорость пламени показано также численным расчетом [32].

Показателем того, что окисление ингибиторов горения происходит только в результате реакций с носителями цепей, являются также результаты специальных экспериментов, показавших, что при замене водорода на гелий воспламенение углеводородной малой примеси практически не происходит во всем исследованном интервале температур до 1750°K. Между тем, эти примеси, взятые в таком же количестве, предотвращают горение водорода и синтез газа во всем указанном интервале температур и разрушают стационарную детонационную волну, как было показано в главе XII.

Выше было обращено также внимание на то, что торможение горения никак не может быть результатом расходования кислорода в реакции с ингибитором, поскольку в этом случае силу наличия параллельного пути быстрой реакции скорость процесса в присутствии присадки должна была не уменьшаться, а, наоборот, возрастать. Между тем, ингибитор, наоборот, предотвращает и с самого начала подавляет горение, участвуя только в обрыве цепей.

## Литература к главе XIII

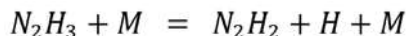
1. *Lewis B., Von Elbe G.* Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
2. *Lozinsky D., Buckmaster J., Accjnny P.* // Combust. Fame. 1994. V. 97. № 2. P. 301.
3. *Бабкин В.С., Сеначин П.К.* Процессы горения газов в ограниченных объемах. 2017.
4. *Neumann M. B., Serbinov A.I.* // Phys. Sovjetunion. 1932. V 1. P. 536.
5. *Азатян В.В., Тимербулатов Т.Р., Шклдыченко В.З.* Патент RU 24307633 2009 С.
6. *Азатян В.В., Ведешкин Г.К., Филатов Ю.М.* // Вестник РАН. 2019. №1.
7. *Азатян В.В., Сайкова Г.Р.* // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1640
8. *Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М.* // Горение и взрыв. 2016. Т.8.
9. *Baulch D.L., C.T. Bowman, Cobos C.J. at al.* // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3. P. 757.
10. *Srinivan N.K., Michael J.V.* // Comb. Flame 2007. V. 149. N1/2. P. 104
11. *Азатян В.В., Тимербулатов Т.Р., Трубицын А.А. и др.* // Вестник научного центра по безопасности работ в горной промышленности. 2012. №2. С.38.
12. *Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakiv A G. at al.* // Proc Comb Institute. 2007.V. 31. P. 2741.
13. *Азатян В.В., Андреева Н.В., Эльнатанов А.И.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 821.
14. *Азатян В.В., Бакулев В.И., Калканов В.А. и др.* // Патент РФ №1835139, 1992.
15. *Азатян В.В., Набоко И.М., Петухов В.А. и др.* // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 1. С. 61.
16. *Азатян В.В.* // Журнал физю химии. 2011. ,Т. 85. №8. С.1405.
17. *Азатян В.В., Панкратов М., Сайкова Г.Р.* // Доклады РАН. 2012. Т. 446, № 4. С.416.

18. Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М. // Горение и взрыв. 2016. Т.8.
19. Азатян В.В., Шебеко Ю.М. // Пожарная безопасность 2008. № 1. С. 54.
20. Азатян В.В., Тимербулатов Т.Р., Трубицын А.А. и др. // Вестник научного центра по безопасности работ в горной промышленности. 2012. №2. С.38.
21. Тимербулатов Т.Р., Азатян В.В., Баймуратова Г.Р. и др. // Патент РФ
22. Азатян В.В. // Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. 2017. М.; Изд. РАН. 448 с.
23. Takashi K., Yamatory J., Yamamota T. // J. Phys. Chem. A 1997. Vol. 101. P. 9105.
24. Тимербулатов Т.Р., Азатян В.В., Баймуратова Г.Р. и др. // Патент РФ
25. Азатян В.В., Абрамов С.К., Балаян Г.В. Прокопенко В.М., Чанышева Н.В. // Доклады РАН. 2016. 466. 4. 4
26. Азатян В.В., Шебеко Ю.М. // Пожарная безопасность 2008. № 1. С. 54.
27. Азатян В.В., Тимербулатов Т.Р., Трубицын А.А. и др. // Вестник научного центра по безопасности работ в горной промышленности. 2012. №2. С.38.
28. Азатян В.В., Болодьян И.А., Шебеко Ю.Н., Навценя В.Ю. // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 449.
30. Азатян В.В., Абрамов С.К., Балаян Г.В. Прокопенко В.М., Чанышева Н.В. // Доклады РАН. 2016. Т. 466. 4. С. 426.
31. Шебеко Ю.Н., Шебеко А.Ю. // Пожарная безопасность. 2014. №2. С.106.
32. Азатян В.В., Андрианова.З.С., Иванова А.Н. // Кинетик и катализ. 2010. Т.51, № 4. С. 483.
33. Азатян В.В., Абрамов С.К., Балаян Г.В., Прокопенко.В.М., Чанышева Н.В. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 588.
34. Hidaka Y., Oki T., Kawano H. // Intern. J. Chem. Kinet. 1989. Vol. 21. N 3. P. 698.

## ГЛАВА XIV

### ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ, ВЗРЫВА И ДЕТОНАЦИИ ГИДРАЗИНА

Гидразин широко используется в химической промышленности и в технике, чем и определяется интерес к его распаду и окислению на практике. Эти процессы привлекают к себе внимание также своими необычными кинетическими закономерностями, обеспечивающими большие скорости реакций, протекающих в режимах горения, взрыва и детонации. Однако приводимые литературе механизмы окисления и распада гидразина во многом расходятся между собой и с наблюдаемыми закономерностями. Экспериментальные данные обычно рассматриваются с использованием гипотетических соотношений, соответствующих схеме одностадийной реакции. Авторы работ [1,2], обнаружившие зависимость характеристик горения от свойств поверхности реактора, указывают на участие свободных радикалов в процессе без конкретизации этих частиц и пытаются объяснить процесс в рамках теории теплового горения. Между тем, как теперь уже известно, большие скорости реакций и их сильная температурная зависимость, необходимые для реализации процессов газофазного горения и взрыва, реализуются лишь в цепных процессах, благодаря высокой химической активности свободных атомов и радикалов, а также специфической, сильной зависимости скорости процессов от температуры. В работах по численному моделированию окисления и распада гидразина с использованием многих десятков реакций атомов и радикалов роль цепного механизма, конкуренции разветвления и обрыва цепей не анализировалась. В работах [3,4] отмечается, что расчеты согласуются с экспериментом лишь частично. Авторы работы [5], обнаружив ингибирование окисления гидразина, не указывают на цепной характер процесса. С экспериментом обычно сопоставляются рассчитанные периоды задержки воспламенения. При этом также отмечают расхождение расчетов с экспериментом. Например, в работе [6], указывается, что кинетическая схема, включающая 98 реакций, предсказывает корректные результаты лишь в ограниченном интервале параметров. Расчет задержки воспламенения с использованием формулы Аррениуса и энергии активации, равной 217 кДж/моль, не согласуется с данными полученными на основе указанной кинетической схемы. С повышением начального давления эмпирическая величина энергии активации уменьшается до 157 кДж/моль. Для описания распада гидразина в некоторых работах (например, [7]) приводятся цепные механизмы, включающие в качестве ключевой реакции стадию:



Поскольку эндотермический эффект этой стадии больше 138 кДж/моль/моль, то при ее ключевой роли быстрый цепной процесс невозможен. Такой процесс противоречит также, например, обнаруженному в работе [8] образованию  $H_2$  в качестве одного из основных продуктов. В расчетах работы [5] задержки воспламенения также рассматриваются с использованием формулы Аррениуса, эмпирических величин энергии активации и предэкспоненциального множителя. Между тем, как показано в работе [9] и в Главе VI, использование функции Аррениуса не позволяет получить линейную анаморфозу логарифма периода индукции воспламенения от обратной величины температуры, особенно в области не очень высоких температур.

### §1. Механизм окисления и распада гидразина

Изучение механизма и кинетики окисления и распада гидразина в работах [8,10–12] проводилось с использованием кинетических методов, ЭПР-спектроскопии и химического анализа. Для изучения роли реакционных цепей изучались закономерности самовоспламенения. Реакция проводилась в термостатированной при 325 К камере. Такая температура обеспечивала давление паров гидразина выше 7,3 кПа, что позволяло проводить кинетические измерения, не осложненные конденсацией исходного реагента. Согласно данным хроматографического и химического анализа, конечными продуктами горения смесей  $N_2H_4$  с  $O_2$  в области давлений смеси до 13,3 кПа являются  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$  и следы аммиака [8,11]. Цепной характер реакции горения был установлен путем регистрации первого предела самовоспламенения в кварцевом реакторе в интервале температур 680 – 850 К и зависимости величины предела от материала покрытия стенок реактора. Показателями цепной природы самовоспламенения смесей  $N_2H_4$  с  $O_2$  являются также гистерезис величины первого предела (*рис. 1.XIV*) и влияние ингибиторов на предел. Поскольку к началу воспламенения единственным горючим является гидразин, то именно он, а не продукты его разложения, участвует в начинающемся самовоспламенении.

В стационарном пламени стехиометрической смеси гидразина и кислорода при 1000 К и 2,1 кПа был обнаружен атомарный водород по его спектру ЭПР [8,10]. Концентрация этих частиц достигает  $5 \cdot 10^{15}$  атомов/см<sup>3</sup>, что составляет 1–2% от суммарной концентрации смеси и на 6 порядков превышает равновесное значение при этой температуре. Из сверхравновесных концентраций атомов H в разреженном пламени следует, что эти частицы являются носителями реакционных цепей, т.е. регенерируются и размножаются. Атомарный кислород и радикалы OH при этих давлениях обнаружить было невозможно в силу ударного уширения линий спектра ЭПР, вызванного наличием орбитального магнитного момента этих частиц при таких дав-

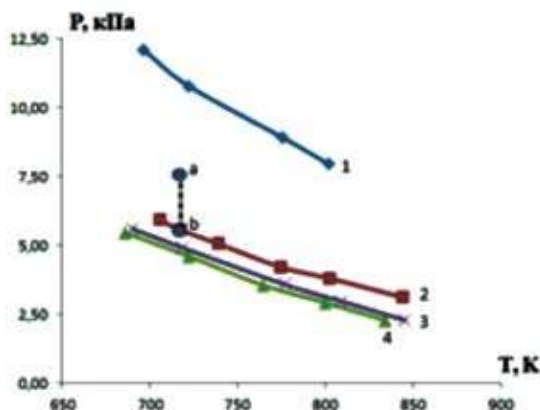


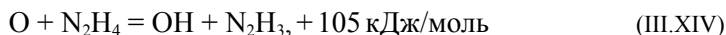
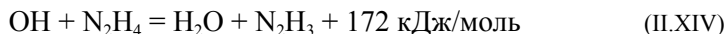
Рис.1.XIV. Зависимость первого предела от химического состава и состояния поверхности кварцевого реактора.

1 – поверхность покрыта оксидом магния; 2 – промыта плавиковой кислотой; 3 – покрыта  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 4 – покрыта  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . а и b – пределы самовоспламенения, измеренные соответственно путем последовательного повышения и понижения начального давления смеси до критического значения.

лениях. Получить стационарное пламя при более низких давлениях в этом эксперименте было невозможно в силу специфики механизма первого предела, рассматриваемой ниже. Однако очевидно, что при указанных выше температурах и концентрациях горючей смеси протекает быстрая реакция:



В начальных стадиях горения пока  $\text{H}_2$  практически нет, регенерация и размножение атомов H, обеспечивающие наблюдаемые их большие концентрации, могут протекать только в быстрых реакциях, образующихся в реакции (I.XIV) атомов O и радикалов OH с единственным водородсодержащим соединением – гидразином:



и последующим образованием наблюдаемых атомов H при быстром распаде радикалов  $\text{N}_2\text{H}_3$ . Тепловые эффекты соответствуют термохимическим данным справочников [13,14]. На большую скорость распада радикалов  $\text{N}_2\text{H}_3$ , превышающую скорость их гибели указывает следующая закономерность процесса. Наличие атомарного водорода в пламени означает, что протекает реакция:



Константа скорости, этой реакции, известная из литературы [15–17], равна  $7 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{1000}{T}\right) \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ , что значительно больше константы скорости акта разветвления (I.XIV). Очевидно, что без быстрого распада  $\text{N}_2\text{H}_3$  с регенерацией атомарного водорода реакция (IV.XIV) так же, как и реакции (II.XIV) и (III.XIV), были бы очень эффективным обрывом цепей, предотвращающим цепную лавину, вопреки наблюдаемому факту воспламенения.

Вывод о быстром распаде радикалов  $\text{N}_2\text{H}_3$  о подтверждается результатами изучения реакции гидразина с атомарным водородом, полученным СВЧ разрядом в струе  $\text{H}_2$  с He [11]. В этом эксперименте по известному из [18,19] методу определялась константа скорости реакции (IV) как угловой коэффициент в линейной зависимости  $\ln \frac{[H]_0}{[H]}$  от  $[\text{N}_2\text{H}_4]t$  согласно уравнению:

$$\ln \frac{[H]_0}{[H]} = k_4 [\text{N}_2\text{H}_4] t. \quad (1.\text{XIV})$$

В уравнении (1.XIV)  $[\text{N}_2\text{H}_4]$  – концентрация гидразина, взятого в избытке над  $\text{H}_2$ .  $[H]$ ,  $[H]_0$  – концентрации атомов H в конце зоны реакции (в резонаторе спектрометра ЭПР) в оплах, в которых к струе атомов H из разряда через боковое сопло добавлялся гидразин или равное количество гелия;  $t$  – время прохождения струей от бокового сопла до места регистрации атомов (до резонатора спектрометра). Методика определения константы скорости описана в работах [18,19].

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель, полученные из линейной зависимости  $\ln k$  от  $1/T$  в интервале 300 – 505K и равные, соответственно, 9,2кДж/моль и  $4.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ , находятся в хорошем согласии с литературными данными (например, [15–17]), полученными другими методами. Вместе с тем, благодаря методике, позволяющей следить за концентрацией атомарного водорода, было установлено, что при повышении температуры над 500K величина  $\ln \frac{[H]_0}{[H]}$  уменьшается (рис. 3.XIV). Это значит, что выше этой температуры, несмотря на увеличение скорости расходования атомов H по реакции (IV.XIV), становится значительным их образование в результате распада образующихся радикалов  $\text{N}_2\text{H}_3$ . Быстрый распад этих радикалов находится в согласии с цепным горением гидразина, поскольку, как было сказано выше, без этой быстрой реакции распада наблюдаемое цепное горение не могло бы реализоваться.

Тепловой эффект эндотермической реакции:

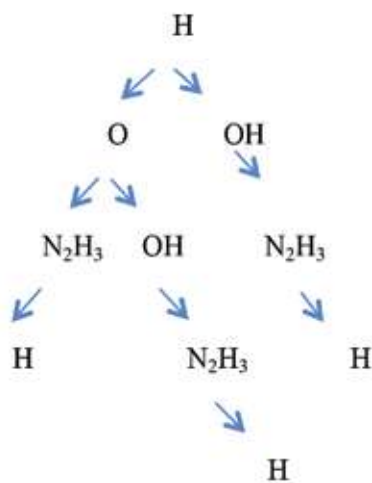


как было сказано выше, больше 138 кДж/моль. Если бы распад протекал по этому пути, то такой же большой была бы энергия активации регенерации атомарного водорода, и разветвление цепей оказалось бы намного медленнее гетерогенной гибели атомов Н, и самовоспламенение не наблюдалось бы. Распад по эндотермическому пути (V.XIV) противоречит также наблюдаемому уменьшению  $\ln \frac{[H]_0}{[H]}$  выше 500 К. Большая же скорость распада  $N_2H_3$  обеспечивается тем, что фактически одновременно с атомарным водородом получают также  $H_2$  и  $N_2$  с использованием в ходе этой реакции энергии образования молекулы азота. Благодаря одновременному протеканию отрыва атома Н и образования  $N_2$  энергия активации экзотермической реакции:



оказывается настолько небольшой, что уже при 500°C наблюдается замедление уменьшения концентрации атомов Н в описанных выше опытах по определению константы скорости реакции (IV.XIV). Благодаря быстрому протеканию распада радикала по реакции (VI.XIV) молекулярные компоненты  $N_2$  и  $H_2$  регистрируются в качестве основных продуктов реакции наряду с парами воды. Тепловыделение в реакции (VI.XIV), так же как и других реакций продолжения цепей в процессе горения  $N_2H_4$ , обуславливает сильный саморазогрев реакционной смеси, легко приводящий к взрыву и детонации.

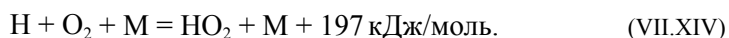
Таким образом, реакции (III.XIV) и (IV.XIV), (IX.XIV) атомов Н, О и радикалов ОН, следующие за реакцией (I.XIV), являются стадиями разветвляющихся цепей, по схеме:



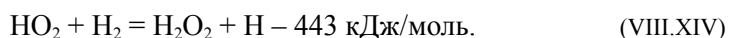
Одновременно реализуется неразветвленная цепь чередования экзотермических реакций (IV.XIV) и (VI.XIV).

## §2. Причина отсутствия второго предела самовоспламенения гидразина с кислородом

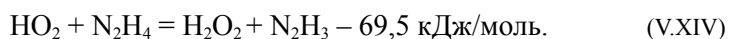
Большая скорость распада радикала  $N^2H_3$  с образованием атомов Н проявляется также в том, что область самовоспламенения смеси гидразина и кислорода не имеет второго предела во всем изученном интервале температур 695–890К и при давлениях, по крайней мере, до 13,3 кПа, несмотря на то, что при этих давлениях скорость тримолекулярной реакции (VI.XIV) образования радикалов  $HO_2$ , протекающего при участии атомов Н, больше скорости бимолекулярной реакции разветвления (I.XIV). Превышение скорости реакции (VI.XIV) над скоростью реакции (I.XIV) следует как из табличных величин констант скорости [14], так и из наличия известного второго предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом при температурах ниже 850К [21]. Как известно, этот второй предел определяется равенством скоростей реакции разветвления цепей (I) и тримолекулярной реакции:



В смесях водорода с кислородом при температурах ниже 830К и давлениях ниже 40кПа радикалы  $HO_2$  в основном диффундируют до стенок реактора и адсорбируются, тем самым приводя к обрыву реакционных цепей. Неспособность радикала  $HO_2$  в условиях второго предела воспламенения водорода участвовать в развитии цепей обусловлена большой энергией активации ( $\approx 110$ кДж/моль) эндотермической реакции:

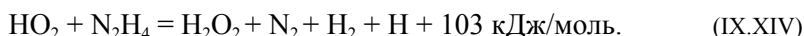


Давление смеси гидразина с кислородом в экспериментах работ [8,10–12] даже несколько выше второго предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом в практически том же интервале температур. В условиях воспламенения гидразина с кислородом скорость реакции (VII.XIV) превышает скорость реакции разветвления (I.XIV) еще больше. И тот факт, что тем не менее, второй предел самовоспламенения смесей  $N_2H_4$  с  $O_2$  не наблюдается, можно объяснить лишь тем, что в этих смесях радикалы  $HO_2$  к обрыву цепей не приводят. К началу самовоспламенения единственным реагентом, с которым может реагировать радикал  $HO_2$ , является  $N_2H_4$ . Реакцией, приводящей в итоге к продолжению цепей, является процесс:



Однако, как мы видим, эта стадия эндотермическая, и значит, ей присуща значительная энергия активации. Поскольку реакция, обратная (V.XIV),

тоже требует преодоления энергетического барьера, то таким образом, стадии (V.XIV) присуща энергия активации, значительно превышающая 70 кДж/моль. Соответственно, характеристическое время стадии (V.XIV) значительно больше характеристических времен основных стадий цепного процесса. Большая энергия активации стадии (V.XIV) и, вместе с тем, отсутствие второго предела самовоспламенения означают, что в этих условиях радикалы  $N_2H_3$  распадаются практически в момент своего образования в реакции (V.XIV) с использованием энергии, освобождающейся при образовании молекулы  $N_2$ . Таким образом, взаимодействие радикалов  $HO_2$  с  $N_2H_4$  протекает фактически по реакции:



Отсутствием тримолекулярного линейного обрыва цепей обусловлено также то, что гидразин с кислородом самовоспламеняется при температурах, более низких, чем температура мыса полуострова самовоспламенения водородо-кислородных смесей (рис. 3.XIV). Таким образом, закономерности окисления и распада гидразина показывают, что радикал  $N_2H_3$  легко распадается на  $H_2$ ,  $N_2$  и  $H$ .

### §3. Особенности первого предела самовоспламенения смесей гидразина с кислородом

Еще одной спецификой горения гидразина является «аномально» высокий первый предел самовоспламенения. Очевидно, что на первом пределе эффективная скорость гетерогенной гибели атомов  $H$ , равна скорости реакции (I.XIV) разветвления цепей. Из рис. 2.XIV видно, что в реакторе, поверхность которого покрыта  $MgO$ , первый предел самовоспламенения  $N_2H_4$  с  $O_2$  почти вдвое выше аналогичного предела  $H_2$  с  $O_2$ , несмотря на то, что акт разветвления цепей в обоих процессах один и тот же, и коэффициент гибели атомов  $H$  на  $MgO$  лимитируется диффузией этих частиц. Из рис. 2.XIV видно, что первый предел самовоспламенения гидразина с  $O_2$  выше даже второго предела  $H_2$  с  $O_2$ .

Наблюдаемый высокий первый предел является результатом большой скорости реакции (IV) и гетерогенной гибели части радикалов  $N_2H_3$ , протекающей наряду с гетерогенной гибелью атомов  $H$ . Учет этих реакций позволяет оценить величину константы скорости распада радикалов  $N_2H_3$ . Поскольку в силу больших констант скорости реакций (III.XIV) и (IV.XIV) все атомы  $O$  и радикалы  $OH$  участвуют в регенерации атомов  $H$ , и с  $N_2H_4$  реагирует только атомарный водород, то условием самовоспламенения является:

$$2k_1 [O_2] = k_4 + k_4 [N_2 H_4] \varepsilon,$$

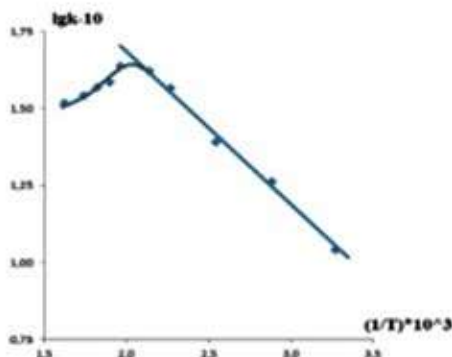


Рис. 2 XIV. Зависимость  $lgk$  от  $1/T$

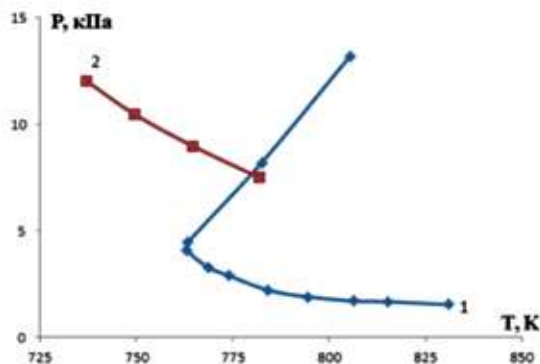
где  $k_1$ ,  $k_4$ ,  $k_4$  – константы скорости реакций (I.XIV), (IV.XIV) и гетерогенной гибели атомов H,  $\varepsilon$  – доля погибающих на поверхности радикалов  $N_2H_3$ .

При замене концентраций компонентов мольными долями последнее уравнение получается в следующем виде:

$$[M]_1 = \frac{k_4}{2k_1f_{O_2}} \left(1 - \frac{k_4\varepsilon f_{N_2H_4}}{2k_1f_{O_2}}\right)^{-1}. \quad (3.XIV)$$

Дробь, стоящая перед скобкой, представляет собой предел, который наблюдался бы, если бы  $k_4$  или  $\varepsilon$  были бы равны нулю. Из выражения (3.XIV) видно, что если дробь  $\frac{k_4\varepsilon f_{N_2H_4}}{2k_1f_{O_2}}$  близка к единице, то первый предел  $[M]_1$  может во много раз превышать предел не ингибированного воспламенения, поскольку в данном случае нет тримолекулярного обрыва. Кроме того, из выражения (3.XIV) видно, что величина  $[M]_1$  пропорциональна константе скорости  $k_4$  гетерогенного обрыва, каким бы высоким ни был первый предел. В главе V было показано, что если адсорбированные атомы и радикалы частично участвуют в развитии реакционных цепей, то констант скорости гетерогенного обрыва зависит от свойств поверхности даже при лимитирующей роли диффузии к стенкам. В полном согласии с этим эксперимент [10,11] показывает, что, несмотря на очень большие значения, предел зависит от материала поверхности реактора и от состава адсорбционного слоя, гистерезис (рис. 3.XIV).

Таким образом, специфика механизма цепного горения с кислородом и распада гидразина заключается в том, что развитие реакционных цепей реализуется за счет энергии образования прочной молекулы  $N_2$  в ходе распада радикала  $N_2H_3$  наряду с образованием атомов H также молекул  $H_2$  и  $N_2$ . В главе VII было показано, что энергия образования прочной молекулы  $N_2$



**Рис.3 XIV.** Пределы самовоспламенения смесей:  
1 –  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ; 2 –  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$  над  $\text{MgO}$ .

используется для разветвления цепей также в процессах горения и взрывного распада треххлористого азота. Выясненный механизм окисления гидразина позволяет объяснить все наблюдаемые закономерности процесса. Быстрое расхождение гидразина при горении в воздухе во многом определяется также тем, что с большой скоростью протекает неразветвленно-цепная реакция.

#### §4. Механизм повышенной горючести гидразина

Поскольку реакция является разветвленно-цепной, то проявляет все основные особенности этого класса реакций, в том числе большие скорости в режиме воспламенения и горения, а также очень сильную температурную зависимость кинетики процесса, определяемую положительной обратной связью между скоростью изменения концентраций носителей цепей и самой концентрацией:

$$\frac{d[H]}{dt} = \omega_o + (f - g)[H] \quad (4.XIV)$$

В этом уравнении  $\omega_o$  – скорость реакции между  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{O}_2$  с зарождением радикалов  $\text{HO}_2$  и  $\text{N}_2\text{H}_3$ ,  $f$  и  $g$  скорости реакций разветвления и обрыва цепей при единичных концентрация активных частиц, равные, соответственно:

$$f = 2k_1^o e^{-\frac{E}{RT}} [\text{O}_2], \quad (5.XIV)$$

$$g = k_{\text{обр}}, \quad (6.XIV)$$

$k_1$  – константа скорости реакции (I),  $k_{\text{обр}}$  – эффективная величина константы скорости обрыва цепей,  $[O_2]$  – концентрация  $O_2$ .

Из уравнения (4.XIV) следует, что концентрации носителей цепей с ростом температуры возрастают по закону «экспоненты в положительном показателе степени», так же как это происходит при воспламенении водорода (глава IX). Поскольку исходные реагенты расходуются практически только в реакциях с активными промежуточными продуктами, то скорость реакции горения фактически равна:

$$W = k_1[H][O_2],$$

и с ростом температуры возрастает по такому же закону «экспоненты в экспоненте».

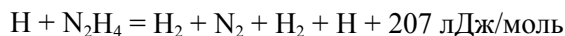
Обусловленные разветвленно-цепным механизмом большая скорость реакции горения смеси гидразина с кислородом и очень сильная зависимость этой скорости от температуры обеспечивают условия теплового воспламенения в результате выполнения известного соотношения [22]:

$$\frac{\partial q_+}{\partial T} > \frac{\partial q_-}{\partial T} \quad (6.XIV)$$

где  $q_+$  и  $q_-$  – скорости тепловыделения и теплоотвода.

Совместное развитие цепной лавины и быстрое накопление тепла в системе приводит к цепно-тепловому взрыву и детонации. Этому способствует также то, что в развившемся горении пероксид водорода распадается, создавая дополнительный цикл разветвления цепей.

Распад гидразина как, было показано в §3, протекает по неразветвленно-цепному пути. Поэтому нет положительной обратной связи типа соотношения (1.XIV). Однако, благодаря большому тепловому эффекту экзотермической реакции, реакции продолжения цепей:



и ее большой константе скорости, равной  $4,2 \cdot 10^{12} \exp(-1060/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , саморазогрев сильно ускоряет процесс распада. Поэтому неразветвленно-цепной распад гидразина тоже способен протекать в режиме взрыва и детонации, благодаря цепному характеру процесса.

## Литература к главе XIV

1. *Одрит Л.*, ОГГ Б. Химия гидразина. М; 1954. ИЛ. 237с.
2. *Gray P., Lee I.C.* //Proc. Of the FifthSymp.(International) on Combustion and explosion.Comb. Institute.1955. P.692 –700.
3. *Васильев А.А., Валишев А.И., Васильев В.А., Панфилов Л.В.* // Физика горения и взрыва. 2000. Т.36. № 3. С. 81 – 97.
4. *Коннов А.А., J.de Вууск* // Comb. Flame. 2001. Vol. 124.P. 106 –126.
5. *Коробейничев О.П.* // Физика горения и взрыва. 2014. Т.50. № ?. С. ?
6. *Bawen B.J., Birlyay ?* // Trans. FaradaySoc. 1951. Vol. 47.P. 580 –583.
7. *Mishell R.W., Wagner H.G.* // X –th Symp. (international) on Combustion. 1964. P. 353.
8. *Чобанян С.А.* Дисс. Канд. хим. наук. 1988. Ереван. ИХФ АН Армении.
9. *Азатян В.В., Вагнер Г. Гз.* // Кинетика и катализ. 1998. Т.39. № 2. С. 165.
10. *Чобанян С.А., Мкрян Т.Г., Саркисян Э.Н.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 990–993.
11. *Азатян В.В., Мкрян Т.Г., Саркисян Э.Н., Чобанян С.А.* // Химическая физика. 1991. Т.10. № 3. С. 331 – 346.
12. *Саркисян Э. Н., Борисов А.А., Азатян В.В.* // Химическая физика. 1999. Т. 18. № 5. 49–52.
13. Сб. Химия горения. Под ред. У. Гардинера. М.; 1988.Мир. 461с.
14. *Baulch D.L., C.T. Bowman, Cobos C.J. at al.* // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34. N 3.P.757.
15. *Slet L.J., Payne W.A.* // J. Phys. Chem. 1976. Vol. 64.P. 4892.
16. *Vaghijiani G.L.* // Intern. Journal Chem. Kinetics. 1995. Vol. 27. N 3. P. 777–797.
17. *Vaghijiani G.L.* // J. Phys. Chem. 1997. A 101.P. 4167–4171.
18. *Азатян В.В., Филиппов С.Б.* // ДАН СССР. 1969. Т. 184. № 3.С.625–628.
19. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. №. 2.С.165 – 181.
20. *Семенов Н.Н.* Избранные труды. М. Наука .2005. Т. 3. 499 с.

21. *Lewis B., Von Elbe G.* Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Academic. Press. 1987. 592 p.
22. *Семенов Н.Н.* Избранные произведения. М.; Наука. Т.3. 499 с.
23. *Азатян В.В.* // Журнал физической химии. 2014. Т.88, № 5, с. 759–771.
23. *Азатян В.В., Борисов А.А., Смирнов Н.Н.* // Сб. Горение и взрыв. 2014. Т. 7. С. ?
24. *Азатян В.В., Андрианова З.С. Иванова А.Н.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. №3. С. 358 –368.

# ГЛАВА XV

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ПО КРИТИЧЕСКИМ УСЛОВИЯМ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Выше мы увидели, что на пределах цепного самовоспламенения роль вторичных реакций, в том числе стадий взаимодействия промежуточных продуктов между собой, незначительна. В результате этого уравнивания, относящиеся к критическим условиям самовоспламенения, становятся более простыми и представляют собой равенство скоростей конкурирующих между собой реакций разветвления и обрыва реакционных цепей. Такое равенство позволяют определить отношение эффективных скоростей, этих конкурирующих между собой реакций и по известной величине скорости одной из них определить скорость второй реакции. В эти уравнения входят только начальные концентрации исходных реагентов и константы скорости. Поэтому, становится возможным определить также константы скорости. Резкость изменения кинетики цепного процесса при переходе через предел, обеспечивает большую точность экспериментального определения критических концентраций исходных реагентов.

По величине второго предела воспламенения водорода с кислородом Н.Н. Семеновым [1] была определена константа скорости реакции



Метод пределов используется также для идентификации основных стадий сложного процесса, для определения констант скорости реакций атомов и радикалов с различными соединениями (например, [1–11]). В главе IV было показано, что чувствительность метода позволяет определить даже кинетический изотопный эффект при температурах горения.

Преимущество метода пределов по сравнению со многими другими методами изучения кинетики реакций определяется тем, что в этом методе не требуется определять концентрации атомов и радикалов, проводить скоростные измерения. Важным достоинством метода является также то, что он позволяет определить константы скорости реакций активных частиц при температурах, относящихся к горению газов, в то время как методы, требующие проведения реакции в потоке, эффективны при невысоких температурах. Метод пределов наиболее эффективен при определении нижнего критического давления в условиях лимитирующей роли диффузии активных

частиц в гетерогенном обрыве цепей [11]. Лимитирующую роль диффузии обеспечивают использованием покрытий поверхности реактора, обладающих высокой эффективностью гетерогенной рекомбинации. В этих условиях не требуется знание других констант скорости, кроме тех, которые подлежат определению. Константа скорости реакции гетерогенного обрыва цепей с хорошей точностью рассчитывается с использованием коэффициента диффузии активной частицы, как это было показано в главе V.

### §1. Кинетика расходования исходных реагентов под первым пределом самовоспламенения

Точность метода пределов во многом определяется резкостью критического условия самовоспламенения, т.е. величиной изменения скорости реакций при переходе через предел, а также химической устойчивостью исходных веществ вне области воспламенения. Ниже для выяснения резкости предела рассматриваются изменение скорости расходования исходных реагентов при переходе через первый предел при температурах, характерных для воспламенения водорода и синтез газа. В реакторе диаметром, например, 5 см, обычном для таких экспериментов, давление на первом пределе самовоспламенения при средней температуре (900K) близко к 6,5 Тор (см. главу 3). В главах V и VIII было показано, что в силу очень большой энергии активации молекулярные вещества даже при высоких температурах непосредственно между собой практически не реагируют. Энергии активации реакций свободных атомов и радикалов. Соответственно, на порядки больше константы скорости. Поэтому, расходование исходных реагентов происходит в реакциях с томами и радикалами. Рассмотрим, насколько малы скорости, которые расходуются ингибитор и  $O_2$  с атомарным водородом при 900K непосредственно под первым пределом самовоспламенения, например, при давлении, лишь на 2% ниже предела. Концентрация атомарного водорода, входящая в уравнение расходования  $O_2$ ,

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \omega_o + k_p[O_2][H] \quad (1.XV)$$

вне области самовоспламенения, согласно выражению (7.IV) определяется выражением:

$$[H] = \frac{\omega_o}{f(\frac{g}{f} - 1)}, \quad (2.XV)$$

где  $f=2k_1 [O_2]$ ,  $g$  – суммарная эффективная константа скорости, в которую входят константы скорости реакций:





Подставив в выражение (2.XV) известные из литературы [12,13] величины констант скорости реакций (0) и (I), а также концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , при 6,5 Тор, получаем:

$$[\text{H}] = \frac{3,8 \times 10^{-17}}{\frac{g}{f} - 1} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}.$$

Значит, например, при  $g/f = 1.02$ , т.е. при давлении смеси ниже первого предела на 2%,  $[\text{H}] = 1,14 \times 10^{-15} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$ . Эта концентрация атомов  $\text{H}$  стационарна, поскольку смесь находится вне области самовоспламенения. Учитывая известную величину константы скорости реакций атомов  $\text{H}$  с пропаном, равную  $2,1 \cdot 10^{13} \exp(-4150/T) \text{ моль}^{-1} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , получаем:

$$\ln \frac{I_n}{I_0} = k_{11}[\text{H}] = 1,7 \cdot 10^{-3} t,$$

Это значит, что за 5 секунд ингибитор расходуется мене, чем на 1%. Это время намного больше наблюдаемого в эксперименте периода индукции. Поскольку при рассматриваемой температуре константа скорости реакции (I) на два порядка меньше константы скорости реакции (XI), то расходование кислорода, соответственно, в сотни раз медленнее. Таким образом, вне области самовоспламенения, несмотря на относительно высокие температуры, скорости расходования исходных реагентов незначительны, что и определяет резкость предела.

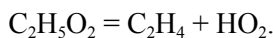
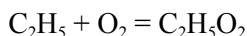
## §2. Основные реакции превращений углеводородных ингибиторов

В работе [14] основные пути расходования углеводородных ингибиторов были изучены на примере присадок этана к горючей смеси водорода с кислородом комбинированием методов ЛМР и ЭПР – спектроскопии и кинетической струевой установки. Реакция проводилась в области второго предела самовоспламенения, т.е. в условиях значительной роли тримолекулярной реакции:



Пламя в струе реакционной смеси поддерживалась электропечью. Как было сказано в главе VIII, в этом эксперименте как в отсутствие, так и при наличии этана в пламени был зарегистрирован радикал  $\text{HO}_2$ . Было установлено также, что в присутствии присадок этана, превышающих 1,0% (объ.), горение прекращается. При меньших же добавках углеводорода горение ослабевает, концентрации  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ , и  $\text{OH}$  падают, что также вызвано ингибированием

нием горения. Но при этом наблюдается рост концентрации радикалов  $\text{HO}_2$ . Это показывает, что гидропероксидные радикалы образуются не только в реакции (VI), но также в последовательности реакций:



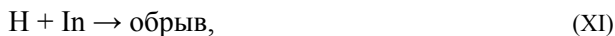
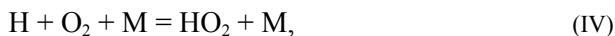
На образование олефина при распаде алкилпероксидного радикала при более низких температурах указывалось в работах [15,16]. Анализ продуктов горения водорода в присутствии примесей углеводородов, показал, что образующиеся в актах ингибирования продукты превращения углеводородов и, в том числе, олефины, претерпевают дальнейшие превращения с участием носителей цепей и окисляются до конечных продуктов [16,17]. Полупродукты окисления ингибитора, конечно, также участвуют в ингибировании горения водорода.

### §3. Определение констант скорости по величинам пределов самовоспламенения

Путем изучения влияния углеводородов на второй предел воспламенения водорода с кислородом были определены константы скорости атомов  $\text{H}$  с этими соединениями с использованием следующего уравнения критического условия:

$$[M]_2 = \frac{2k_1}{k_6} - \frac{k_7 f_{In}}{k_6 f_{O_2}} \quad (3.XV)$$

где  $[M]_2$ — концентрация смеси на втором пределе,  $k_1$ ,  $k_6$ ,  $k_{11}$  константы скорости реакций:



$f_{In}$  и  $f_{O_2}$ — мольные доли ингибитора и кислорода [8,9].

Величина  $k_7$  определялась из отношения углового коэффициента ( $\frac{k_7}{k_6}$ ) линейной зависимости  $[M]_2$  от  $\frac{f_{In}}{f_{O_2}}$  к свободному члену ( $\frac{2k_1}{k_6}$ ) с использованием известной величины  $k_1$ . Показателем правильности метода и точности измерений долж-

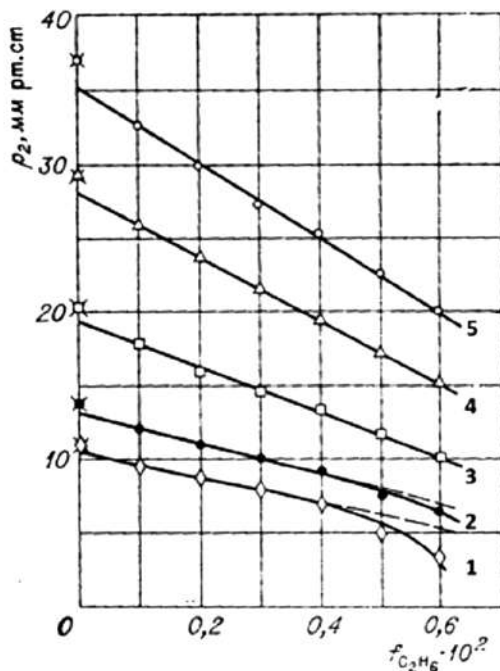


Рис. 1.XV. Зависимость второго предела самовоспламенения водорода от мольной доли этана.

но служить равенство отрезка на оси ординат величине второго предела воспламенения  $H_2$  с  $O_2$  в отсутствие ингибитора. На рис. (1.XV) представлена зависимость второго предела самовоспламенения смеси  $2H_2 + O_2$  от мольной доли этана. Видно, что зависимость линейна при всех содержаниях этана и всех температурах за исключением области больших мольных долей ингибитора и невысоких температур, при которых сказывается роль не учтенных в уравнении (3. XV) реакций гетерогенной гибели атомов Н и реакций атомов О с этаном.

Методы, разработанные в работах [6,11] для изучения реакций атомов и радикалов, основаны прежде всего на измерении первого предела самовоспламенения. Для определения констант скорости первый предел значительно удобнее, благодаря большей простоте эксперимента, а также химическому механизму воспламенения. В этих условиях скорости тримолекулярных стадий и, соответственно, роль реакций, образующихся в этих стадиях радикалов  $HO_2$  с газофазными компонентами незначительны. Кроме того, на первом пределе температурный интервал, в котором можно определить константы скорости, шире. Воспроизводимость результатов измерений особенно хорошая в условиях лимитирующей роли диффузии в гетерогенном обрыве цепей. В таком режиме гетерогенной гибели активных частиц константу скорости обрыва можно рассчитать по величине коэффициента диффузии, как это было показано в главе V. Такой метод позволяет, в отличие от других методов, также ос-

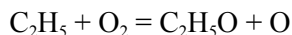
нованных на решении обратной кинетической задачи, определить искомую константу скорости не в виде отношения с вспомогательной величиной константой скорости другой реакции, а в виде отношения с коэффициентом диффузии реагирующей активной частицы. Это значит, что фактически независимо определяется абсолютная величина константы скорости. Разработанный в [6,11] метод получил широкое применение в России и за рубежом (например, [18–20,24])

Для обеспечения необходимой точности расчетных формул необходимо, чтобы температура опытов была далека от температуры мыса полуострова самовоспламенения, при которой одновременно становятся значительными гетерогенные и гомогенный тримолекулярный обрыв. При использовании второго предела следует учесть также ограничение со стороны высоких температур, при которых становится существенной реакция радикалов  $\text{HO}_2$  с  $\text{H}_2$ , нивелирующая тримолекулярный обрыв. В области же первого предела этого ограничения нет, поскольку радикалы  $\text{HO}_2$  погибают на стенках.

Определение констант скорости реакций атомарного водорода с органическими соединениями вкратце рассмотрим на примере реакции:



Энергия активации реакции:



составляет 117 кДж/моль [23], что на 50 кДж/моль больше энергии активации даже самой медленной стадии развития цепей горения водорода – реакции (I) [12]. Кроме того, радикалы адсорбируются на стенках реактора. С кислородом же и реакция радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5$  значительно быстрее реагируют по пути образования этилпероксидного радикала:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}$ . Таким образом, протекание реакции (XI) равносильно обрыву цепей.

Уравнение первого предела самовоспламенения:

$$2k_1[\text{O}_2]_1 = k_4 + k_{11}[\text{C}_2\text{H}_6] \quad (3.\text{XV})$$

учитывает также обрыв цепей в реакции гетерогенной гибелью атомов H



Самовоспламенение происходило в диффузионной области обрыва цепей. Переходя от концентраций к давлениям и учитывая выражение (21.IV), уравнение (3.XV) можно представить в следующем виде, удобным для проверки его согласия с экспериментом:

$$Pp_{02} = \frac{k_4^0 T^{2,6}}{2k_1 B} + \frac{k_{11}}{2k_1} Pp_{RH} \quad (4.\text{XV})$$

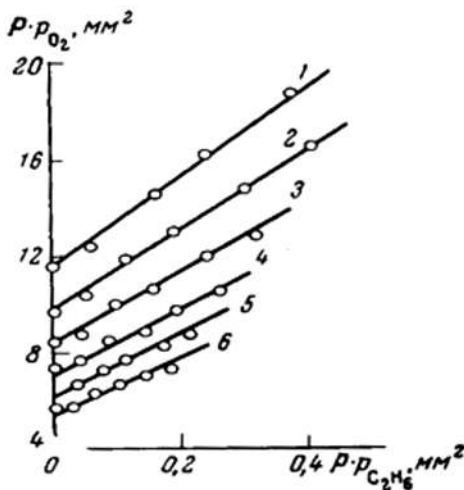
где  $P$ ,  $p_{O_2}$ ,  $p_{RH}$  – давление смеси, парциальные кислорода и этана. Величина  $k_4^0$ , как было показано в главе IV, равна:

$$k_4^0 = \frac{23,2 D_0 P_0}{d^2 T^{1,6}}.$$

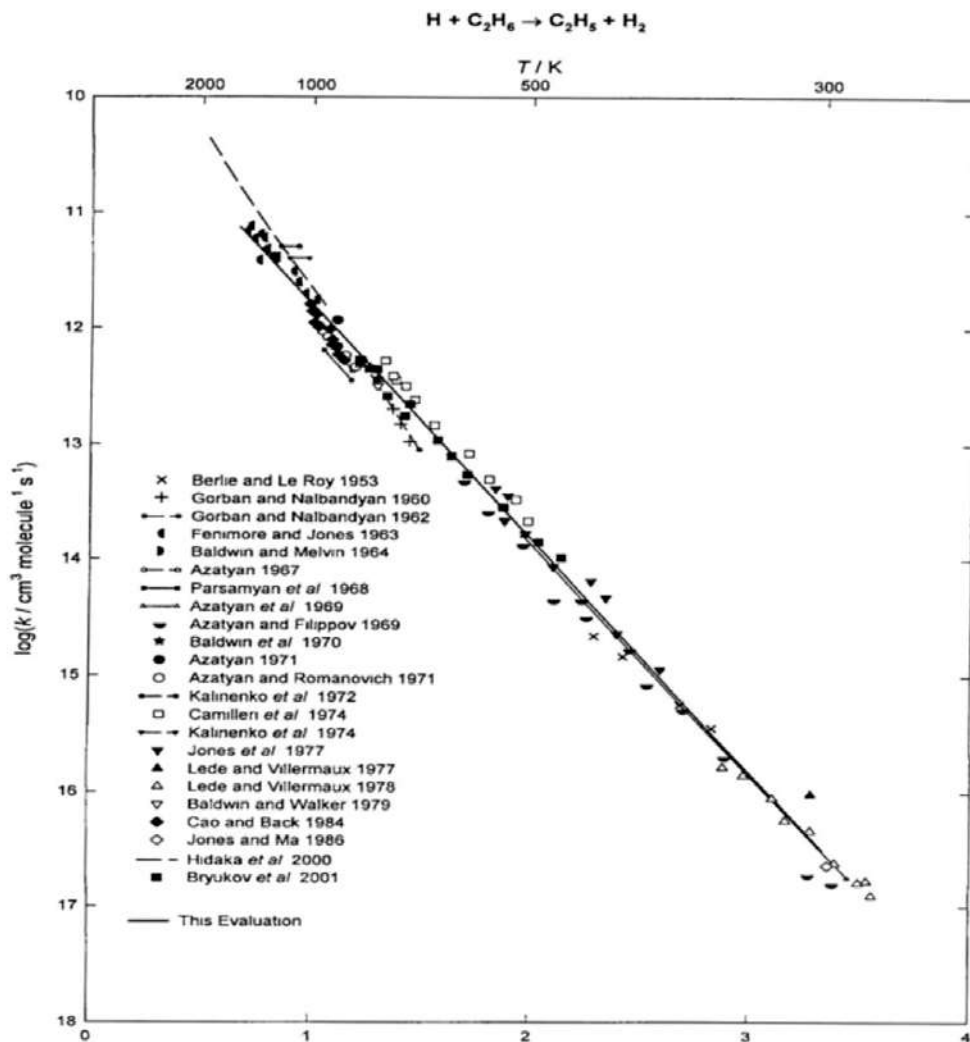
Как видно из *рис. 2.XV*, величина  $Pp_{O_2}$  при каждой постоянной температуре линейно зависит от  $Pp_{RH}$ . Отрезки на оси ординат равны величине  $(Pp_{O_2})^0$ , относящейся к водородо-воздушной смеси без ингибитора в хорошем согласии с уравнением (4.XV). Рассчитанная из этих данных описанным выше методом константа скорости реакции атомов Н с этаном приведена на *рис. 3.XV* совместно с величиной этой константы, определенной в разного типа экспериментах, в том числе с атомарным водородом из разряда в  $H_2$  кинетической ЭПР – спектроскопии [23]. Благодаря тому, что в методе пределов воспламенения не требуется проведение измерений концентраций атомов и радикалов, также как и проведения скоростных измерений, точность определения констант скорости высокая. Это видно из согласия результатов, полученных методом пределов, с данными, приведенными на *рисунке 3.XV*, взятого из справочника [13].

В работе [23] описана разновидность метода пределов, позволяющая при определении констант скорости реакций данной активной частицы с молекулой присадки учитывать также реакции других активных частиц с этой присадкой без необходимости знания констант их скорости. Эта разновидность метода расширяет интервал начальных составов смеси при определении констант скорости.

Другим примером, иллюстрирующим чувствительность метода пределов к различию реакционной способности функциональных групп в молекуле, являются результаты изучения реакций атомов Н с метиленовой и метиль-

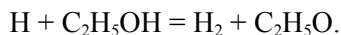


**Рис. 2.XV.** Зависимость  $Pp_{O_2}$  от  $Pp_{RH}$  для смесей  $2H_2 + O_2 + n\%C_2H_6$  при температурах (К): 1 – 853; 2 – 873; 3 – 893; 4 – 913; 5 – 933; 6 – 953.



**Рис.3. XV.** Итоговые данные по константе скорости реакции атомов H с этаном в аррениусовских координатах, определенные метом пределов и другими методами по данным справочника [13].

ной группами молекулы этанола [24]. В этой работе изучалось влияние паров этанола на первый предел самовоспламенения стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  в интервале 843–933 К. Методика эксперимента в основном аналогична описанной в главе IV. Поскольку константа скорости реакции (I) значительно меньше констант скорости реакций (II) и (III), то в смесях  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$ , не бедных водородом, с парами этанола реагирует практически только атомарный водород:



Условие самовоспламенения соответствует уравнение, аналогичное уравнению (4.XV). Из углового коэффициента и свободного члена линейной зависимости  $Pp_{O_2}$  от  $Pp_{in}$ , построенной по величинам измеренных первых пределов самовоспламенения стехиометрической смеси  $H_2$  с  $O_2$ , в присутствии разных малых количеств паров спирта при разных температурах были определены константы скорости реакции разветвления (I) и реакции атомов H с молекулой спирта, являющейся актом ингибирования. Аррениусовские параметры реакции разветвления, равные  $17400 \text{ кДж/моль}$  и  $5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , находятся в хорошем согласии с общепризнанными величинами этих параметров [12]. Аррениусовские параметры реакции с этанолом оказались равными:  $4200 \text{ кДж/моль}$  и  $8,1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , соответственно. Эти величины находятся в хорошем согласии с данными работы [25], полученными при значительно более низких температурах и экстраполированными до температур опытов работы [24]. Величина предэкспоненциального множителя константы, значительно меньшая частоты двойных столкновений, и малая энергия активации, составляющая лишь  $\text{кДж/моль}$ , указывают на то, что отрыв атома водорода происходит от слабой метиленовой, а не от метильной группы молекулы. Этот вывод согласуется с тем, что энергия активации отрыва атома H от метильной группы, например, в молекуле этана составляет  $37 \text{ кДж/моль}$ , что на  $20 \text{ кДж/моль}$  больше полученной в данной работе энергии активации. Кроме того, энергия связи C–H в молекуле спирта на  $30 \text{ кДж/моль}$  больше энергии связи C–H в метиленовой группе [26]. Разность энергий активации соответствует разности прочностей связи метильных и метиленовых группах молекулы с учетом эмпирического правила Семенова–Поляны. Малую величину предэкспоненциального множителя константы скорости можно объяснить трудной доступностью метиленовой группы в реакции с атомарным водородом.

В главе 4 высокая точность метода пределов была продемонстрирована также на примере изучения кинетического изотопного эффекта. Большим достоинством метода пределов применительно к изучению изотопного эффекта в реакциях атомов водорода является то, что в этом методе известные быстрые реакции прямого вытеснения атомов из молекул [22] атомарным реагентом не играют роли.

#### §4. Определение констант скорости реакций атомарного кислорода

Точное определение констант скорости атомарного кислорода с водородсодержащими соединениями с помощью уравнения (7.X) возможно при выборе такой реакционной системы, в которой изучаемая элементарная реакция является единственной стадией продолжения цепей, лимитирующей разветвление совместно с актом размножения свободных валентностей. В очень бедных водородом смесях, например,  $H_2$  с  $O_2$  вблизи первого предела скорость реакции продолжения цепей



сравнима со скоростью гетерогенного обрыва при участии атомов О. Однако пределы воспламенения бедных горючим смесей крайне нечеткие, и измерения недостаточно точные.

От указанных недостатков свободен процесс окисления СО в присутствии малых добавок водородсодержащих соединений. Зависимость пределов воспламенения и концентраций носителей цепей в пламени от начального состава смеси [6,11] (глава IV) показывает, что актом разветвления является реакция (I.XV). Благодаря большому содержанию СО и большой константе скорости стадии



радикалы ОН вступают практически только в эту реакцию продолжения цепей и, соответственно, не лимитируют скорость разветвления. В то же время в результате малого количества водородсодержащего реагента реакция



замедлена настолько, что с ней эффективно конкурирует реакция гибели атомов кислорода:



Поэтому, как было сказано также в главе 5, реакция (I) приводит к разветвлению только в тех, сравнительно редких случаях, когда атомы О вступают в реакцию (IIIa). Осуществляется изображенная в главе IV длинная цепь чередования  $\text{H} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \dots$  с редкими разветвлениями за счет реакции (IIIa).

Из сказанного следует, что путем изучения пределов самовоспламенения смесей СО с  $\text{O}_2$  в присутствии малых примесей водородсодержащих соединений можно изучить реакции атомарного кислорода с этими веществами наряду с реакцией (I). При этом знание других констант скорости не требуется, если обеспечить обрыв цепей в диффузионной области.

В работах [6,27] величина  $k_3$  была определена путем изучения первых пределов смесей СО и  $\text{O}_2$  с малыми примесями  $\text{H}_2$  в условиях гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области. В этих условиях основными стадиями процесса являются:





Вследствие больших величин констант скорости реакций (IIa) и (II), также большого содержания CO роль гетерогенного обрыва цепей с участием радикалов OH незначительна.

На основании приведенного выше механизма получается следующее уравнение первого предела промотированного самовоспламенения CO с O<sub>2</sub>:

$$Pr_{O_2} = \frac{C_1 T^{2,6}}{2k_1} \left( 1 + \frac{C_1 T^{2,6}}{k_3 Pr_{H_2}} \right) \quad (5.XV)$$

В хорошем согласии с этим уравнением зависимость  $Pr_{O_2}$  от  $\frac{1}{Pr_{H_2}}$  имеет линейный характер, как это видно, например, на *рис. 4* из статьи [6].

Из уравнения (5.XV) следует, что отрезки, отсекаемые на оси ординат прямыми, равны:

$$b_1 = \frac{CT^{2,6}}{2k_1}.$$

Эти отрезки получены экстраполяцией прямых до таких больших мольных долей водорода, при которых вторая слагаемая в скобке в уравнении

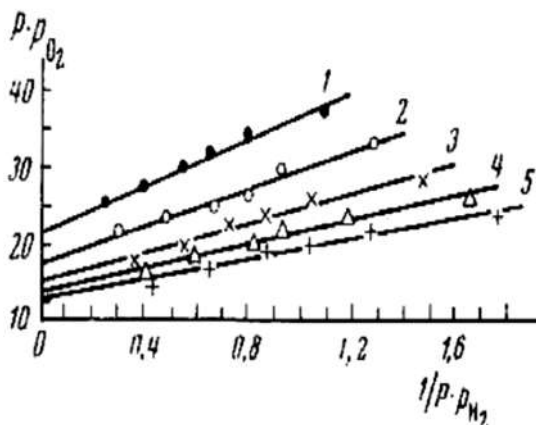


Рис. 4.XV. Зависимость  $Pr_{O_2}$  от  $1/Pr_{H_2}$  для смесей  $2\text{CO} + \text{O}_2 + n\text{H}_2$  при температурах (К):

1 – 839; 2 – 863; 3 – 888; 4 – 903; 5 – 924.

(5.XV) равна нулю. При таких больших содержаниях водорода коэффициент диффузии относится, однако, к водородо-воздушной смеси, в хорошем согласии с теорией. При учете отношения коэффициентов диффузии атомарного водорода в смесях  $2\text{CO} + \text{O}_2$  и  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , равного 0,72, величины указанных отрезков оказываются равными величинам  $Pp_{\text{O}_2}$ , относящимся к первому пределу водородо-воздушной смеси. Как это видно из таблицы 1 отклонения не превышают 10% в хорошем согласии с теорией первого предела:

ТТ (К)	$(P_1^{H_2} p_{\text{O}_2}^{H_2})_1 \cdot 5,6 \cdot 10^{-5} (\text{Па})^2$	$(\frac{D_{\text{H}}^{\text{CO}}}{D_{\text{H}}^{H_2}} Pp_{\text{O}_2})^{H_2} \cdot 5,6 \cdot 10^{-5} (\text{Па})^2$	$(Pp_{\text{O}_2})^{\text{CO}} \cdot 5,6 \cdot 10^{-5} (\text{Па})^2$
843	24,1	17,3	19,2
883	16,8	12,1	12,9
933	12,4	8,8	9,5

Отношение углового коэффициента прямых к свободному члену, как это видно из уравнения (9.11), равно:

$$\frac{tg \alpha}{b_1} = \frac{CD_{\text{O}}^{\text{CO}}}{k_3}$$

Константы скорости реакций (I) и (III), определенные из величин свободных членов и угловых коэффициентов прямых *рис. 4XV*, равны:

$$K_I = 1,9 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{8300 \pm 500}{T}\right) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}, \quad k_3 = 3,9 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{5200 \pm 500}{T}\right) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

Использовались известные в литературе коэффициенты диффузии атомов Н и О [5].

Величина константы скорости реакции (III), полученная методом пределов, была подтверждена данными последующих работ [13], выполненных с использованием принципиально других методов. С данными из справочников находится в хорошем согласии также величина  $k_2$ , полученная из описанных выше данных, а также в других экспериментах по пределам самовоспламенения.

Описанный выше метод позволяет изучить реакции атомов кислорода также с многоатомными водородсодержащими молекулами [19,20,28,29]. В присутствии примесей углеводородов протекают реакции:



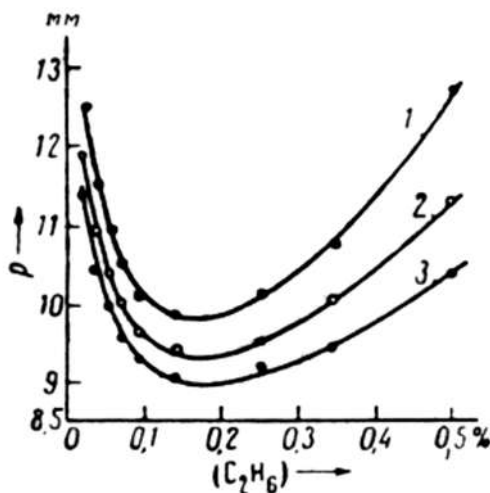


Рис. 5. XV. Экстремальная зависимость предела от процентного содержания этана

первая из которых является реакцией продолжения цепи, поскольку протекает без увеличения числа свободных валентностей. Эта реакция, так же, как и реакция (III) реализует увеличение числа активных центров путем замены бирадикала O на два монорадикала и этим реализует разветвление в той мере, в какой радикал R не вступает в другие реакции, приводящие к обрыву цепей. Поскольку, однако, как было сказано выше, радикал R в процессах горения водорода и CO малоактивен, то разветвление реализуется значительно реже, чем в реакции (III). Реакция же (VI.XV) приводит к обрыву цепей, поскольку атом H заменяется на малоактивный радикал углеводорода. Поэтому при очень низких концентрациях RH реакция (IIIa.XV) лимитирует скорость разветвления. В этой области мольных долей присадки увеличение ее содержания расширяет область воспламенения, первый предел снижается, второй предел повышается. При дальнейшем же увеличении содержания RH и ускорении реакции (IIIa.XV) ее лимитирующая роль уменьшается. Одновременно увеличивается тормозящая роль реакции обрыва (VI.XV). Поэтому при более высоких концентрациях RH воспламенение затрудняется, и требуется повышение концентрации  $O_2$  для успешной конкуренции с обрывом цепей на стенке и по реакции (VI.XV), т.е. первый предел повышается (рис. 5 XV) [11].

Механизму реакции, включающему реакции (I), (IIa), (IIIa), (IV)–(VI), соответствует следующее уравнение первого предела:

$$[O_2] = \frac{k_4}{k_1} \left[ 1 + \frac{k_{11}[RH]}{k_5} \right] \left[ 1 + \frac{k_5}{k_{3a}[RH]} \right], \quad (6.XV)$$

где номера констант соответствуют номерам реакций:

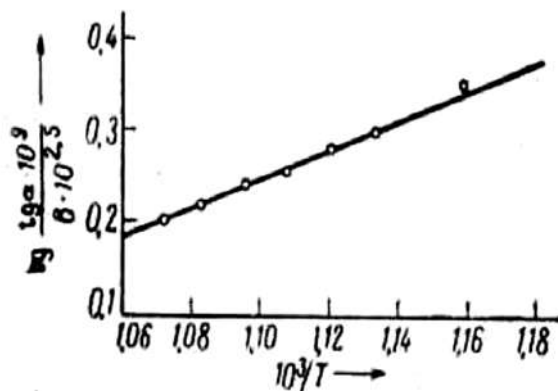


Рис. 6. Проверка согласия линейной анаморфозы уравнения (8.X) с экспериментом



В хорошем согласии с экспериментом и с механизмом реакции уравнение (6.XV) [11] отражает экстремальный характер зависимости концентрации кислорода на первом пределе от содержания углеводорода. От содержания присадки экстремальный характер имеют также зависимости концентраций атомов кислорода от водорода. Для отдельного определения констант скорости реакций (IIIa) и (XI) измеряются первые пределы самовоспламенения смесей водорода и оксидов углерода с кислородом в присутствии малых примесей данного углеводорода, и результаты обрабатываются по уравнениям (6.XV) и (4.XV). Параметры констант скорости реакций атомов кислорода определялись по экспериментальным данным из линейной анаморфозы температурной зависимости параметров уравнения (6.XV). Приведенный на рис. 6.XV пример относится к реакции атомов O с этаном.

Величины констант скорости реакций атомарного кислорода, определенные методом пределов, также согласуются полученными позже данными, полученными различными методами, как это видно на рисунке 7.XV из справочника [13].

В работе [30] предложена разновидность метода, позволяющая для независимого определения констант скорости реакций атомов H и O с органическими соединениями использовать экстремальный характер зависимости предела са-

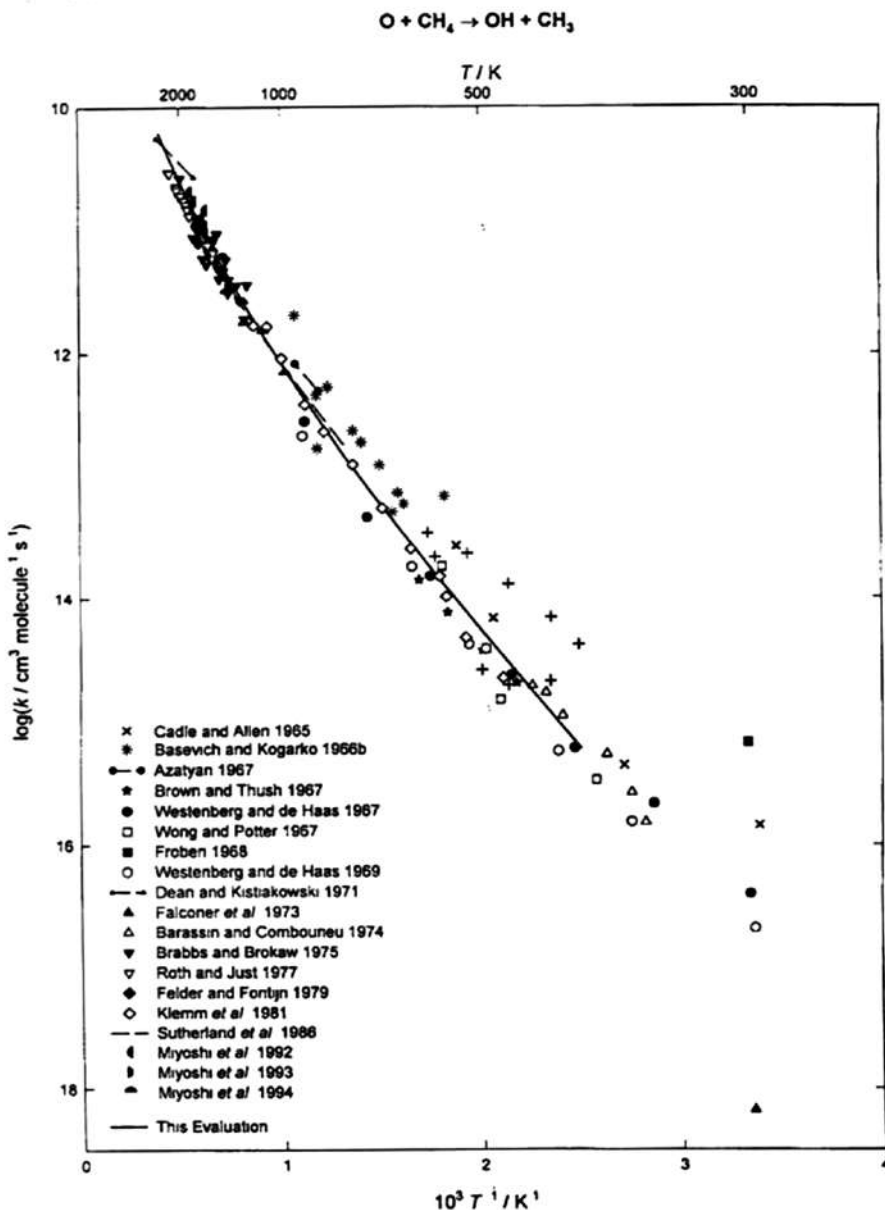
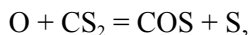


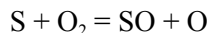
Рис.7.XV. Итоговый график зависимости константы скорости реакции атомов кислорода с метаном по справочнику [13].

мовоспламенения смеси  $\text{CO}$  с  $\text{O}_2$  от мольной доли углеводорода. В этом методе используется условие экстремума в уравнении предела самовоспламенения.

Методом пределов самовоспламенения были определены также константы скорости быстрой реакции прямого вытеснения атома из молекулы:



и было показано, что эта реакция необходима для последующего разветвления цепей:



при воспламенении смесей сероуглерода с кислородом [8].

В заключение заметим следующее о расчетных методах решения обратных задач. В отличие от экспериментальных методов определения констант скорости расчетные методы определения констант скорости путем решения обратных задач обычно используют реакционные схемы со многими десятками и сотнями элементарных стадий. Поскольку далеко не все константы скорости известны, то производится подбор некоторых из них, что снижает достоверность результатов. Кроме того, анализ на чувствительность решений по отношению к той или иной константе скорости лишь предполагает, что основные реакции процесса, в том числе гетерогенные, учтены правильно. в главе X совокупность не учтенных до недавнего времени реакций гетерогенного обрыва цепей, определяющих энергоотвод из реакционной системы при распространении пламени. Возможность такого типа искажений возрастает при большом числе констант скорости. Моделирование, не учитывающее гетерогенные реакции атомов и радикалов, неспособно объяснить и описать также наблюдаемую зависимость характеристик распространения пламени от химических свойств контактирующей поверхности. Не случайно также в работах по моделированию горения переход развившегося горения во взрыв не был зарегистрирован даже после обнаружения этого явления (глава X).

## Литература к главе XV

1. Семенов Н.Н. Избранные произведения. 2005. М.; Наука. Т.3.
2. Воеводский В.В., Тихомирова Н.Н. Сб. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. 1955. М.; Изд. АН СССР. С. 172.
3. Baldwin R.R., Simmons R.F. // *Trans. Faraday Soc.* 1957. V. 53. P. 955; 964.
4. Baldwin R.R., Melwin A. // *J. Chem Soc.* 1964. V.5. p.1785.
5. Baker R.R., Baldwin R.R., Walker R.W. // 13–th Symp. On Combustion. 1971. P.291.
6. Азатян В.В., Воеводский В.В., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. №. 3. С. 340.
7. Азатян В.В. // Докл. АН СССР. 1971. Т.196. № 3. С. 617.
8. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 3. С. 567.
9. Азатян В.В., Наморадзе М.А. // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9. № 1. С.90.
10. Kondratiev V.N., Azatyan V.V. // 14 –th Symp. On Combustion. 1973. P.37.
11. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 1. С. 61.
12. Michael J.V., Sutherland J.W., Harding L.B. Wagner A.F. // 28 –th Symp. On Combustion. 2000. P. 1471.
13. Baulch D.L., T. Bowman, Cobos C.J. et al. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* 2005. Vol. 34. N 3. P. 757.
14. Азатян В.В., Гаганидзе К.И., Колесников С.А., Трубников Г.Р. // Кинетика и катализ. 1982. Т.23. № 1. С. 245.
15. Knox J.H., Turner J.M.C. // *J. Chem. Soc.* 1965. P.4391.
16. Fish A. International Oxidation Symposium. 1967. V. P 431
17. Азатян В.В., Балаян Г.В., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В. // Докл. РАН. 2016. Т.
18. Азатян В.В., Балаян Г.В., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В. // Кинетика и катализ 2016. Т.
19. Kurzius S.C., Boudart M. // *Comb. Flame.* 1968. V. 12. P. 477.

20. Дзоценидзе З.Г. Дисс. доктор хим. наук. 1984. Тбилисский. Гос. Университет.
21. Мкрмян Т.Г. Дисс. канд. хим. наук. ИХФ АН Арм. ССР. 1988.
22. Bozzelli J.W., Dean A.M. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 3313.
23. Азатян В.В. // Кинетика и катализ 1970. Т.11. № 1. С. 239.
24. Брауер Г.Б. Пугачев Д.И., Азатян В.В. // Журнал Физической химии. 2016. Т. 90. № ?С.?
25. Adders W.K., Wagner H.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 712 (1973).
26. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Под ред. В.Н. Кондратьева. 1974. М.; Наука.
27. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т.18. № 1. С. 61.
28. Азатян В.В., Налбандян А.Б., Цуй-Мен Юань // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147. №. 2. С. 361.
29. Азатян В.В., Налбандян А.Б., Цуй Мэн-Юань. // Кинетика и катализ. 1964. Т.5. №2. С. 201.
30. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1970. Т.11. №1. С. 239.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ГЛАВА I. Необходимые сведения из химической кинетики	7
ГЛАВА II. Основные факторы самоускорения реакций горения	29
ГЛАВА III. Особенности газофазных неразветвленных цепных реакций	39
ГЛАВА IV. Закономерности, присущие разветвленно-цепному механизму процессов	51
ГЛАВА V. Закономерности горения, обусловленные гомогенным и гетерогенными нелинейными реакциями носителей цепей	91
ГЛАВА VI. Периоды индукции цепного воспламенения, роль в распространении пламени и в детонации	130
ГЛАВА VII. Специфика горения и взрыва при наличии нелинейного разветвления цепей	143
ГЛАВА VIII. Цепная природа газофазных процессов воспламенения и распространения пламени в области атмосферного и повышенных давлений	159
ГЛАВА IX. Особенности неизотермических режимов цепных процессов	207
ГЛАВА X. Определяющая роль реакционных цепей в распространении пламени в газах	238
ГЛАВА XI. Цепно-тепловой взрыв	260
ГЛАВА XII. Цепная природа детонации газов. управление процессом кинетическими методами	287
ГЛАВА XIII. Особенности влияния ингибиторов на кинетику реакций горения	316
ГЛАВА XIV. Особенности механизмов воспламенения, взрыва и детонации гидразина	329
ГЛАВА XV. Методы изучения кинетики элементарных реакций по критическим условиям самовоспламенения	341

*Научное издание*

В.В. Азатян

**Цепные реакции горения,  
взрыва и детонации в газах.  
Химические методы  
управления**

Подписано в печать 18. 12. 2020

Формат 70х100/16

Гарнитура Times

Печ. л. 22,5 Уч.-изд. л. 19

Тираж 300 экз.

Издатель — Российская академия наук

Верстка – Ларичева М.М.

Отпечатано ООО «Тип-Топ»

Издается в соответствии с постановлением Научно-издательского совета  
Российской академии наук (НИСО РАН) от 11 февраля 2020 г. № 01  
и распространяется бесплатно