

Неизотермические режимы разветвленно-цепных процессов и их химическое регулирование

В.В.Азатян

*Институт структурной макрокинетики и основ материаловедения Российской академии наук
142432 Черногловка Московской области, факс (095)962–0025*

Представлен аналитический обзор данных по неизотермическим режимам разветвленно-цепных реакций. С позиций современной теории обсуждены особенности процессов этого класса, обусловленные совместным действием цепной лавины и саморазогрева, приведены новые данные, показывающие, что в процессах горения газов разветвление цепей является доминирующим фактором не только при очень низких давлениях, как это считали ранее, но также в области атмосферного и более высоких давлений. Рассмотрены особенности температурной зависимости скорости цепных реакций, результаты по обнаружению особого режима цепного горения — цепно-теплового взрыва. Показана эффективность химического регулирования цепного горения во всех его режимах, включая взрыв, распространение пламени и его переход в детонацию, с использованием высокоэффективных коррозионно-безопасных ингибиторов.

Библиография — 135 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1122
II. Основные различия теплового и цепного воспламенения	1123
III. Особенности энергетики разветвленно-цепных процессов	1125
IV. Зависимость удельной скорости разветвленно-цепных процессов от температуры	1127
V. Определяющая роль разветвленно-цепного механизма в воспламенении и горении газов при атмосферном и более высоких давлениях	1129
VI. Особенности гетерогенных реакций, определяющие зависимость характеристик горения от свойств поверхности при высоких давлениях	1134
VII. Роль цепного механизма в переходе дефлаграционного горения в детонацию	1135
VIII. Тепловые режимы цепного горения в области низких давлений	1136
IX. Заключение	1139

I. Введение

Значение открытия разветвленно-цепных процессов (РЦП) и цепного горения^{1–3} для развития химии хорошо известно. В разнообразии кинетических закономерностей реакций этого широко распространенного класса особое место занимает режим горения, принципиально отличающийся от «чисто теплового» горения как феноменологически, так и по факторам, определяющим этот режим. В последние годы установлено, что разветвленно-цепной механизм (РЦМ) является доминирующим в большинстве газофазных процессов горения не только при очень низких давлениях, как считали до недавнего времени, но также в области атмосферного и более высоких давлений. Реакции горения в воздухе практически всех водородсодержащих соединений (в том числе углеводородного топлива), неорганических газообразных гидридов, а также многих пирофорных соединений, не содержащих водорода, протекают по РЦМ. Известны процессы

разветвленно-цепного распада, например треххлористого азота.³

До недавнего времени теория РЦП рассматривала лишь изотермические процессы цепного горения, реализующиеся в интервале давлений в десятки и сотни раз ниже атмосферного, в основном в области первого предела воспламенения (P_1) (рис. 1). В изотермических условиях отсутствуют саморазогрев и конвекция, поэтому основную роль играют химические механизмы. Для выявления особенностей химических факторов и их роли в цепном горении такой подход оказался продуктивным. В то же время процессы цепного горения в силу своей экзотермичности и больших скоростей, при давлениях, заметно превышающих P_1 , сопровождаются значительным повышением температуры реакционной смеси. Совместное действие двух принципиально разных факторов, ускоряющих процесс, — лавинного размножения активных промежуточных частиц и саморазогрева — определяет специфический характер практически всех особенностей разветвленно-цепного горения, их коренное отличие от закономерностей, присущих «чисто тепловому» горению, вызванному саморазогревом и теплопередачей. В отличие от теории РЦП в теории горения до недавнего времени фактически ограничивались рассмотрением второго типа горения, представляя химический процесс в виде простой одностадийной и, крайне редко, двухстадийной реакции. Систематическое же изучение особенностей неизотермических РЦП стали проводить относительно недавно.

В.В.Азатян. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией гетерофазных цепных процессов ИСМ РАН.
Телефон: (095)962–8045, e-mail: azatyan@ism.ac.ru
Область научных интересов: химическая кинетика, катализ, процессы горения, строение вещества.

Дата поступления 15 марта 1999 г.

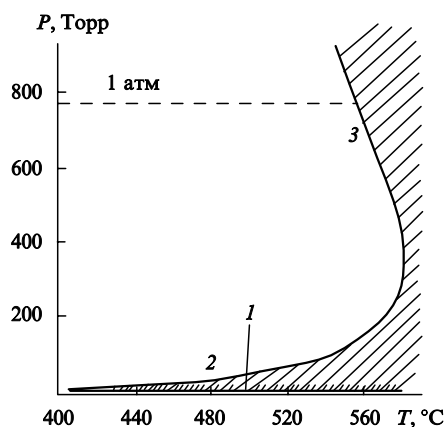


Рис. 1. Область самовоспламенения стехиометрической смеси H_2 с O_2 в реакторе диаметром 7.4 см с поверхностью, покрытой KCl .^{6,3} 1, 2 и 3 — первый, второй и третий пределы воспламенения соответственно.

В настоящем обзоре рассмотрены закономерности РЦП в неизотермических условиях, вызванных саморазогревом реагирующего газа, и роль цепного механизма в широком интервале давлений, в том числе в области, важной для практики. Приведены данные, позволяющие выявить определяющую роль цепного механизма при атмосферном и более высоких давлениях во всех режимах горения газов, выяснить специфический характер температурной зависимости скорости РЦП, обнаружить режим цепно-тепловое взрыва, выяснить важную роль РЦМ в возникновении детонации. Описаны эффективные способы и средства химического регулирования воспламенения, развившегося горения, взрыва и перехода дефлаграции в детонацию. Рассмотрены новые аспекты соответствующих областей теории горения и химической кинетики.

II. Основные различия теплового и цепного воспламенения

Воспламенение и развивающееся горение — химические реакции с прогрессирующим самоускорением. Кинетика таких реакций характеризуется возрастанием не только скорости, но и ускорения (см., например,³⁻⁵):

$$\frac{dW}{dt} > 0, \quad \frac{d^2W}{dt^2} > 0, \quad (1)$$

где W — скорость реакции, t — время.

Одним из факторов, определяющих воспламенение и горение, является положительная обратная связь между скоростью реакции и саморазогревом. Тепловое воспламенение, вызванное только этим фактором, реализуется, если скорость тепловыделения (q_+) превалирует над скоростью теплоотвода (q_-) и при этом с повышением температуры скорость тепловыделения возрастает сильнее, чем скорость теплоотвода, т.е. одновременно должны выполняться следующие условия:³⁻⁵

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

$$\frac{dq_+}{dT} \geq \frac{dq_-}{dT}, \quad (3)$$

где

$$q_+ = WQ, \quad (4)$$

Q — тепловой эффект реакции,

$$q_- = \frac{\alpha S(T - T_0)}{V}, \quad (5)$$

α — коэффициент теплоотдачи, S и V — соответственно площадь поверхности и объем реакционной камеры, $(T - T_0)$ — разность температур реакционной смеси и стенок реактора.³⁻⁶ Знаки равенства в соотношениях (2) и (3) относятся к критическому условию теплового воспламенения.

В теории горения химический процесс обычно представляют в виде простой реакции, скорость которой зависит от температуры по закону Аррениуса. Поскольку скорость реакции (а значит и тепловыделения) с повышением температуры возрастает нелинейно, в отличие от скорости теплоотвода, то при повышении температуры и достижении определенного ее значения наряду с соотношением (2) начинает выполняться также неравенство (3). Благодаря этому накопление тепловой энергии в реакционной системе приобретает прогрессирующий характер, что вызывает ускоренное повышение температуры. Соответственно химический процесс прогрессирующе самоускоряется — происходит тепловое воспламенение.

Разветвленно-цепное воспламенение, в отличие от теплового, вызвано лавинным размножением активных промежуточных продуктов — свободных атомов, радикалов и иногда также возбужденных частиц — в их быстрых реакциях с исходными реагентами и между собой.¹⁻⁸ Такое размножение происходит, если скорость появления активных частиц — носителей цепей (НЦ) — больше скорости их гибели. Скорость РЦП равна

$$W = -\frac{d[B]}{dt} = w_0 + k_b n[B], \quad (6)$$

где $[B]$ и n — концентрации исходного реагента и НЦ соответственно, w_0 — скорость зарождения цепей, т.е. скорость возникновения НЦ в реакциях с участием только исходных молекул, k_b — эффективная константа скорости разветвления цепей (лимитирующей стадии процесса).^{1,3,8}

Изменение концентрации НЦ описывается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + (f - g)n, \quad (7)$$

где f и g — соответственно скорости разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации НЦ (удельные скорости по НЦ), равные

$$f = 2k_b[B], \quad (8)$$

$$g = k_{het} + k_{hom}[B][M] \quad (9)$$

(k_{het} и k_{hom} — соответственно эффективные константы скорости гетерогенного и тримолекулярного обрыва, $[M]$ — концентрация газовой смеси).¹⁻³ Разность $(f - g)$ часто обозначают через φ .

Из уравнения (6) следует, что на начальных стадиях процесса, когда снижение концентрации исходных веществ еще не существенно, но уже можно пренебречь величиной w_0 , выполняются соотношения

$$W \sim n,$$

$$\frac{dW}{dt} \sim \frac{dn}{dt},$$

$$\frac{d^2W}{dt^2} \sim \frac{d^2n}{dt^2} \quad (10)$$

поскольку относительное изменение концентрации $[B]$ намного меньше относительного изменения n .

Очевидно, что при $f > g$ концентрация НЦ возрастает во времени с усиливающимся самоускорением, т.е.

$$\frac{d^2n}{dt^2} > 0. \quad (11)$$

Это следует также из уравнения (7). Соответственно, прогрессирующе возрастает скорость изменения концентраций исходных веществ в их реакциях с активными промежуточными частицами, т.е. скорость процесса в целом. На это указывает также соотношение (10) при условии выполнения неравенства (11). Достижение большой скорости реакции за короткое время в результате прогрессирующего самоускорения есть воспламенение. Таким образом, цепное самоускорение вызвано положительной обратной связью между скоростью процесса и концентрацией НЦ (см. уравнения (6) и (7)). Самоускорение переходит в режим цепного воспламенения, если размножение активных промежуточных частиц приобретает лавинный характер, вызванный превышением скорости их размножения над скоростью гибели. Для цепного воспламенения саморазогрев не является необходимым. В ходе прогрессирующего самоускорения достигаются большие скорости реакции, которая, будучи экзотермической, при сколько-нибудь значительных концентрациях реагентов сопровождается заметным выделением тепла и света. Но это — лишь следствие цепного воспламенения.

Из уравнения (7) видно, что в условиях, когда $f < g$, процесс с самого начала протекает в качественно ином кинетическом режиме, в котором рост n (а следовательно, и W) происходит с замедлением

$$\frac{d^2n}{dt^2} < 0.$$

В этом режиме по мере приближения концентрации НЦ к стационарному значению

$$n_{st} = \frac{w_0}{g-f}$$

правая часть уравнения (7) и соответственно dn/dt уменьшаются, приближаясь к нулю, что означает полное прекращение роста n и W . Поскольку скорость реакции между валентно-насыщенными соединениями w_0 очень мала, то из последнего выражения следует, что в условиях, когда обрыв значительно превалирует над разветвлением (т.е. величина g сколько-нибудь заметно превышает f), стационарные значения n и W тоже крайне малы.

Таким образом, соотношение

$$f \geq g \quad (12)$$

является условием цепного воспламенения. Знак равенства определяет критическое условие перехода из стационарного режима, где скорость реакции крайне мала, в режим цепного воспламенения и горения.

Для начальных стадий, когда еще можно пренебречь изменениями величин f и g в ходе изотермической реакции, после интегрирования уравнения (7) получим^{1,3,7}

$$W = \frac{w_0}{f-g} \{ \exp(f-g)t - 1 \}. \quad (13)$$

Из этого выражения (см. также уравнение (7)) видно, что при $f > g$ скорость процесса увеличивается с возрастающим самоускорением, а в условиях $f < g$, рост скорости уменьшается вплоть до достижения стационарного значения.

Заметим, что для того, чтобы величины f и g можно было считать неизменными во времени, не следует ограничиваться условием изотермичности процесса и пренебрегать только расходом исходных веществ, как это делалось до

недавнего времени (см. ниже). В уравнении (13) не учитывается также гетерогенное развитие реакционных цепей.⁹

Поскольку f и g по-разному зависят от концентраций исходных реагентов, температуры и геометрии реактора, то соотношение этих величин определяется условиями протекания процесса. В работах^{1-3,6} замечено, что специфика зависимости f и g от $[B]$ и $[M]$, а также от температуры обуславливает наличие двух предельных давлений воспламенения, лежащих намного ниже атмосферного. С понижением температуры для большинства горючих газов эти пределы сходятся, образуя полуостров воспламенения^{1-3,6-9} (см. рис. 1).

Если цепи разветвляются в результате реакций НЦ не только с исходной молекулой, но также между собой (нелинейное разветвление), то условие воспламенения можно записать в виде

$$f \geq g - 2(w_0k_+)^{1/2}, \quad (14)$$

где k_+ — эффективная константа скорости нелинейного разветвления.³ В отсутствие внешнего источника атомов и радикалов второй член правой части несравненно меньше первого, и условие воспламенения фактически определяется соотношением (12). Поэтому, в настоящей статье фигурирует соотношение (12), но сказанное относится также к выражению (14).

Если наряду с линейным обрывом цепей, характеризующимся величиной g , учитывать и квадратичный обрыв (например, вследствие рекомбинации НЦ друг с другом), то скорость изменения n в одноцентровом рассмотрении будет

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + (f-g)n - k_- n^2, \quad (15)$$

где k_- — константа скорости квадратичного обрыва.

Решения уравнения (7) при $f > g$ неустойчивы (неустойчивость по Ляпунову), решения нелинейного уравнения (15) устойчивы при любом соотношении f и g (при $f > g$ устойчивость является неасимптотической). Исходя из этого, ряд исследователей (см., например,¹⁰⁻¹⁵), считая в отличие от авторов работ¹⁻⁹ воспламенение кинетическим режимом, которому присущи только неустойчивые решения уравнений, сделали вывод, что для цепного самовоспламенения необходим саморазогрев, учет которого и обеспечивает неустойчивость решений. Тем самым они отвергли одно из основных положений теории РЦП — необязательность саморазогрева для цепного самовоспламенения. Для определения условий воспламенения предлагалось на основе анализа характера 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 понятия воспламенения и такой подход к определению предела не соответствуют существу явления и поэтому противоречат экспериментальным данным. Эксперимент показывает, что цепное воспламенение возможно даже при монотонном охлаждении реакционной системы, если при этом соблюдается неравенство (12). Это можно проиллюстрировать на примере модельного РЦП — горения H_2 с O_2 над первым пределом воспламенения.¹⁶ При низком давлении (~0.1 Торр), незначительном (на 5–8%) превышающем P_1 , горение после периода индукции длилось 10–15 с. За это время наряду с монотонным падением давления, вызванным уменьшением числа молей газа в результате реакции, можно зарегистрировать также специально проводимое монотонное снижение температуры непосредственно после запуска смеси в реактор. Воспламенение регистрировали по появлению после периода индукции хемилюминесценции и по прогрессирующему ускорению расхода исходных реагентов.

В работах^{17–19} показано, что уравнения типа (15) (а в более общем случае, система уравнений с отрицательными квадратичными членами, отвечающими концентрациям НЦ), несмотря на устойчивость всех их решений, описывают два качественно разных изотермических режима РЦП: прогрессирующее самоускорение ($d^2W/dt^2 > 0$) до больших скоростей, т.е. воспламенение, и режим крайне медленного протекания реакции с установлением стационарной скорости ($d^2W/dt^2 < 0$). Показано также, что переход от одного изотермического режима к другому при варьировании начальных условий имеет критический характер и определяется условием

$$f = g \quad (16)$$

как при учете, так и без учета квадратичного обрыва. Если входящие в f и g константы скорости известны, то критические условия воспламенения, например первый и второй пределы, рассчитанные по выражению (16) с учетом (8) и (9), совпадают с измеренной величиной (см., например,^{3, 8, 20–23}). Тем самым еще раз подтверждается, что саморазогрев не является необходимым условием цепного воспламенения.

Таким образом, при правильном определении понятия воспламенения кинетические уравнения позволяют описать его возникновение в отсутствие саморазогрева. Строгий математический анализ дифференциальных уравнений воспламенения и горения с учетом приведенного выше определения явления как кинетического режима прогрессирующего самоускорения проведен в работах^{24, 25}. На количественной теории первого и второго пределов воспламенения основаны прецизионные методы определения констант скорости.^{21–23, 26–32} При учете реакций НЦ между собой (в первую очередь бимолекулярных) и гетерогенного развития реакционных цепей теория количественно описывает также кинетику изотермического цепного горения вблизи первого предела, изотермические критические явления внутри области воспламенения, гистерезисы различных кинетических характеристик в широкой области давлений.^{9, 33–36}

В работе³⁷ различие между тепловым и цепным самоускорением рассматривается с молекулярно-кинетической точки зрения, т.е. с точки зрения механизма увеличения в ходе процесса числа частиц, способных преодолеть энергетический барьер реакции (рис. 2). На оси абсцисс отмечены энергии активации реакций исходных молекул между собой (E_1) и с активными промежуточными частицами (E_2). Площади под кривыми максвелловского распределения частиц по энергиям вправо от E_1 и E_2 отвечают количеству исходных молекул с энергией, превышающей энергию, необходимую для их вступления в соответствующие реакции. При повышении температуры кривая распределения смещается вправо (см. рис. 2), и число молекул исходного вещества, способных

преодолеть энергетические барьеры E_1 и E_2 , увеличивается. В случае РЦП, даже если в реагирующей смеси не происходит повышения температуры (нет смещения функции распределения в сторону больших энергий), число частиц, способных преодолеть энергетический барьер и вступить в реакцию, увеличивается. Это объясняется размножением свободных атомов и радикалов в их реакциях с исходными веществами, протекающих с преодолением барьера E_2 , который значительно меньше E_1 . Площадь под кривой распределения вправо от E_2 (доля исходных молекул, способных реагировать со свободными атомами и радикалами) весьма велика даже при невысоких температурах. Поскольку атомы и радикалы в реакциях с исходными молекулами не только образуют конечные продукты, но также регенерируются и размножаются, то процесс самоускоряется даже в отсутствие саморазогрева. При этом, если $f > g$, то самоускорение является прогрессирующим, происходит воспламенение. Таким образом, цепное воспламенение и горение обусловлены химическими факторами; они принципиально отличаются от факторов саморазогрева и способны самостоятельно обеспечить протекание реакции в этом режиме.

При цепном горении, сопровождаемом саморазогревом, кривая распределения также смещается в сторону высоких температур, поэтому число частиц, способных вступить в химическую реакцию, увеличивается не только за счет цепной лавины, но и вследствие дополнительного увеличения числа реакционноспособных реагентов (промежуточных и исходных), вызванного повышением температуры. Это дополнительно усиливает цепную лавину. Особенности горения, обусловленные совместным эффектом образования цепной лавины и саморазогрева, рассмотрены в разделах V и VIII. При повышении начальных концентраций реагентов выше области первого предела саморазогрева, сопровождающий цепное горение, становится все более значительным. Его влияние на цепное горение во многом определяется спецификой энерговыделения в ходе таких процессов.

Таким образом, явления цепного и теплового воспламенения вызваны принципиально разными факторами, различны и процессы, определяющие критические условия их возникновения и механизмы самоускорения. Для цепного воспламенения саморазогрев не является необходимым.

III. Особенности энергетики разветвленно-цепных процессов

В простых экзотермических реакциях энергия, равная разности химической энергии исходных и конечных компонентов, превращается только в поступательную энергию частиц, т.е. выделяется в виде тепла. На стадиях же развивающегося горения РЦП значительная ее часть переходит в химическую энергию активных промежуточных продуктов. Это — один из основных факторов, определяющих кинетические особенности РЦП.

Рассмотрим энерговыделение развивающегося цепного горения при реализации одного звена цепи[†] на примере модельной реакции H_2 с O_2 аналогично тому, как это сделано в работе³. В данном случае звено состоит из представленных в табл. 1 элементарных реакций; в таблице приведены также соответствующие изменения энтальпии (ΔH) и величины энергии активации (E). Величины ΔH рассчитаны по термохимическим данным³⁸, значения E соответствуют рекомендациям работ^{39, 40}.

Видно, что в каждом звене цепи наряду с двумя молекулами конечного продукта образуются два дополнительных

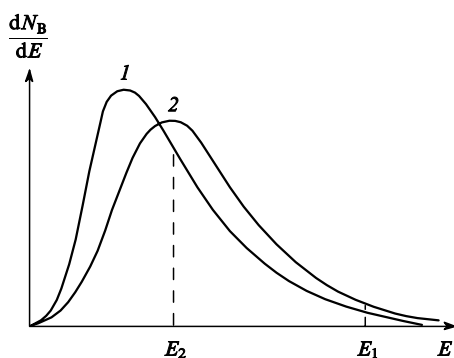


Рис. 2. Равновесное распределение исходных молекул по энергиям при температурах T_1 (1) и T_2 (2) ($T_1 < T_2$). E_1 и E_2 — энергии активации реакций исходных молекул между собой и с носителями цепей соответственно.

[†] Звеном цепи является многократно повторяющаяся совокупность небольшого числа элементарных реакций НЦ, включая их регенерацию.^{3, 8, 31}

Таблица 1. Энергетические характеристики элементарных реакций звена реакционной цепи.

Номер стадии	Реакция	ΔH , кДж·моль ⁻¹	E , кДж·моль ⁻¹
I	$H + O_2 = OH + O$	66.9	69.9
II	$OH + H_2 = H_2O + H$	-60.7	21.5
III	$O + H_2 = OH + H$	8.4	43.5
II	$OH + H_2 = H_2O + H$	-60.7	21.5
A	$2 H_2 + O_2 + H_2 = 2 H_2O + 2 H$	-46.1	

носителя цепей — свободные атомы водорода. Если бы брутто-реакция



протекала по молекулярному пути, то выделилось бы 477.8 кДж·моль⁻¹ тепла. В реальном же процессе A, протекающем по РЦМ, в звене разветвленной цепи выделяется лишь 46.1 кДж·моль⁻¹ тепла, т.е. менее 10% теплового эффекта брутто-процесса B.

Как сказано выше, в экзотермических реакциях простого типа разность химической энергии исходных и конечных компонентов практически полностью превращается в тепло (с точностью до очень малой части энергии, рассеивающейся в виде излучения). В отличие от этого в развивающемся разветвленно-цепном процессе горения значительная часть разности энергий исходных и конечных компонентов идет на образование свободных атомов и радикалов, т.е. аккумулируется в системе в виде химической энергии неспаренных спинов. Это наиболее рациональная форма энергии, используемой для самоускорения процесса, в силу не только очень высокой химической активности частиц со свободной валентностью, но и их способности регенерироваться в реакциях с исходными валентно-насыщенными реагентами. Действительно, доля выделившегося в ходе горения тепла, используемая на увеличение числа исходных молекул, способных преодолеть энергетический барьер молекулярной реакции, крайне мала из-за большой энергии активации. Остальная часть тепловой энергии рассеивается, а также непроизводительно затрачивается на нагрев конечных продуктов. Между тем в реакциях НЦ, характеризующихся малыми энергетическими барьерами, участвует гораздо большая доля исходных молекул, и при этом энергия свободной валентности (в виде высокой реакционной способности) фактически эстафетно передается вновь образующимся атомам и радикалам и даже расходуется на их размножение. Лишь по мере уменьшения содержания в горючей смеси исходных реагентов и приближения к конечному этапу горения, когда рекомбинация начинает играть все более существенную роль, энергия выделяется в виде тепла. Конечно, помимо участия в развитии цепей (см. табл. 1, стадии I–III) НЦ частично рекомбинируют и на начальных стадиях процесса, когда исходных реагентов еще много. В процессах горения водородсодержащих соединений особенно велика роль обрыва цепей по реакции, обратной стадии I, даже при низких давлениях.⁹

Доля выделившейся при обрыве цепей энергии, обеспечивающей саморазогрев реакционной смеси, зависит от скорости гетерогенной рекомбинации, теплота которой отводится стенкой. Например, при очень низких давлениях (вблизи первого предела) обрыв цепей протекает гетерогенно, и практически вся выделившаяся энергия поглощается стенками реактора. В рассмотренном выше примере энерговыделения при реализации звена цепи лишь указанные ~10% энергии брутто-процесса B выделяются в объеме газовой фазы. При низких давлениях фактически все выделившееся тепло отводится стенками реактора посредством кондуктивной теплопередачи, поскольку продолжитель-

ность горения в сотни и тысячи раз больше характерного времени теплоотвода. Этим обусловлено практическое отсутствие саморазогрева вблизи первого предела.

В результате рекомбинации число свободных атомов и радикалов снижается, и тем не менее в зоне разветвленно-цепного горения значения концентраций этих частиц на много порядков превышают термодинамически равновесные значения и даже те концентрации, которые могли реализоваться, если бы не было разветвления цепей. Это подтверждается прямыми измерениями концентраций атомов и радикалов в процессах цепного горения различного типа (см., например,^{41–47}).

Из уравнения итоговой реакции A звена цепи видно, что в атомарный водород превращается лишь третья часть прореагировавшего молекулярного водорода. Остальная его часть расходуется на образование H₂O. Именно благодаря этому просходит такое снижение термодинамического потенциала (G), при котором становится возможным накопление атомарного водорода (и других НЦ) и связанное с этим локальное повышение G. Суммарное же изменение потенциала G имеет отрицательное значение, поэтому горение протекает самопроизвольно. С учетом сказанного выше очевидно, что встречающиеся в литературе (см., например,⁴⁸) утверждения о превращении в кислородо-водородном пламени половины молекулярного водорода в атомарный противоречат запрету термодинамики: для реализации такого процесса потребовалось бы поглощение системой большого количества тепла ($\Delta H \approx 200$ кДж на 1 моль O₂) и почти такое же увеличение термодинамического потенциала (роль изменения энтропии здесь не существенна). Это значит, что самопроизвольное протекание такого процесса невозможно. Очевидно также, что число свободных атомов водорода, даже если бы они совсем не рекомбинировали, не может превышать числа образующихся молекул H₂O (это видно и из итоговой стехиометрии звена цепи). Поэтому приведенные, например, в монографии⁴¹ на рис. 136 концентрации атомов водорода, заметно превышающие суммарную концентрацию H₂O в пламени стехиометрических и более богатых горючим смесей H₂ с O₂, нереальны.

Поскольку в разветвленно-цепном горении значения концентраций возбужденных частиц намного выше равновесных значений, то излучение такого пламени гораздо интенсивнее, чем при нецепном горении. В ряде процессов в разветвлении цепей участвуют частицы, находящиеся в возбужденных состояниях, причем не только колебательных,^{49–55} но и электронных.^{53, 54} Инверсная заселенность энергетических уровней при реализации разветвленно-цепного механизма используется в химических лазерах.^{56–58}

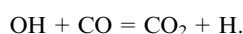
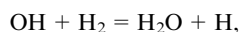
Таким образом, большие концентрации активных промежуточных частиц, их высокая реакционная способность, а также способность регенерироваться и размножаться в реакциях с исходными реагентами определяют преимущество РЦМ по сравнению с нецепным механизмом. Это преимущество реализуется не только в области низких давлений.

В работах^{59, 60}, посвященных выявлению особенностей взаимного влияния разветвления цепей и саморазогрева, обращено внимание на то, что при $f > g$ величины W , dn/dt , dW/dt находятся в положительной обратной связи с n (см. также выражения (7) и (10)). Константа скорости разветвления (k_b), связанная с кинетическим коэффициентом f (см. уравнение (8)), увеличивается с повышением температуры по закону Аррениуса. Температурная зависимость g намного слабее по сравнению с такой зависимостью f . Более того, при тримолекулярном обрыве g , как сказано выше, уменьшается с ростом температуры. Поэтому повышение температуры приводит к сильному увеличению разности $f - g$, входящей в уравнение (7) в качестве положительного множителя перед n , тем самым усиливается положительная обратная связь n с величинами dn/dt , W , dW/dt . Прогресси-

рующий же рост W , dW/dt вызывает такое же прогрессирующее увеличение скорости тепловыделения (q_+) и повышение температуры. Таким образом, саморазогрев интенсифицирует цепную лавину и рост скорости процесса, а усиливающаяся цепная лавина, в свою очередь, ускоряет саморазогрев. Это неаддитивное совместное действие разветвления цепей и саморазогрева определяет специфику неизотермического РЦП и, в том числе особенности температурной зависимости скорости цепного горения.

IV. Зависимость удельной скорости разветвленно-цепных процессов от температуры

Кинетическим закономерностям РЦП посвящено гораздо меньше исследований, чем первому и второму пределам воспламенения. Еще меньше работ по температурной зависимости скорости РЦП. В работе⁴¹ по экспериментальным данным, относящимся к очень низким давлениям, обнаружена пропорциональная зависимость между скоростями горения H_2 и CO в кислороде и скоростями стадий



На этом основании утверждается, что температурная зависимость этих и некоторых других разветвленно-цепных процессов «очевидно, должна следовать закону Аррениуса». В работе⁵⁵ данное утверждение обобщено на случаи, когда наблюдаются одинаковые температурные зависимости скоростей лимитирующей стадии и цепного процесса в целом. При этом, однако, не учитывается, что реакции развития цепей (в том числе лимитирующая реакция) являются стадиями развития разветвляющейся цепи. Значит зависимость их скоростей от температуры определяется не только температурной зависимостью констант скорости самих этих стадий, но в большей мере также и зависимостью концентраций носителей цепей от температуры. Поэтому при попытках описать температурную зависимость скорости РЦП аррениусовской функцией энергии активации каждого цепного процесса оказывается разной (в зависимости от условий его протекания)^{61–66} и, как правило, очень большой (иногда $> 600–700$ кДж·моль^{–1}). Это не только несравненно больше энергий активации, характерных для реакций свободных атомов и радикалов, но и превышает энергию активации реакций исходных валентно-насыщенных молекул между собой и даже энергии разрыва связей в этих молекулах. Очевидно, что такие «энергии активации» не соответствуют реальным энергетическим барьерам реакций и лишь указывают на то, что температурная зависимость удельной скорости РЦП коренным образом отличается от закона Аррениуса. Это следует также из неестественно больших величин «предэкспоненциальных множителей» констант скорости (см., например,^{61, 65}).

В работе¹⁵, где рассматривалась роль саморазогрева в воспламенении H_2 с O_2 , показатель степени аррениусовской функции константы скорости был преобразован по известному⁵ способу «разложения показателя экспоненты». Однако затем полученная новая функция была разложена в ряд Тейлора по температуре, причем ряд ограничили линейным членом. Между тем нелинейный характер зависимости скорости реакции от температуры является важнейшей особенностью горения, и без учета этой нелинейности теряет смысл само понятие горения (см., например,⁵).

Температурная зависимость скорости РЦП в работах^{1, 7, 41} описывается следующим выражением:

$$W = \frac{A \exp(-E/RT)}{1 - B \exp(-E_1/RT)}, \quad (17)$$

где A и B — коэффициенты, не зависящие от температуры, E и E_1 — эффективные энергии активации. Однако эта формула неприменима к реальному процессу. Действительно, если $B \exp(-E_1/RT) > 1$, то $W < 0$, что лишено физического смысла. Кроме того, при некоторой конечной температуре, соответствующей равенству

$$B \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) = 1,$$

скорость процесса становится бесконечно большой, причем даже в начале реакции, что также не имеет физического смысла.

Недостатки выражения (17) обусловлены тем, что оно получено с использованием следующей формулы для длины разветвленных реакционных цепей (v_b) (см.^{1, 3, 7}):

$$v_b = \frac{\alpha}{\beta - \delta}, \quad (18)$$

где α , β , δ — вероятности продолжения, обрыва и разветвления цепей, равные отношению эффективной скорости соответствующей стадии к сумме скоростей всех этих стадий.

При выводе уравнения (17) в работах^{1, 7} величину v_b , выраженную формулой (18), подставляли в известное соотношение

$$W = w_0 v, \quad (19)$$

где v — длина цепи, а также учитывали температурную зависимость констант скорости, входящих в величины α , β , δ .

Однако нами показано,⁵⁹ что формула (18), использованная и в других работах (см.^{41, 65, 67}), тоже не соответствует реальному процессу. Например, при $\delta > \beta$, т.е. в условиях, соответствующих воспламенению и горению, она однозначно приводит к отрицательной величине длины цепи. В работе⁶⁷ разность $\beta - \delta$, входящая в выражение для скорости распространения пламени (при $\delta > \beta$), приводит к получению мнимых значений этой скорости.

В работе⁵⁹ предложено принципиально другое выражение для v_b :

$$v_b = \frac{(\alpha/\beta)[(\alpha\delta h/\beta)^m - 1]}{\alpha\delta h/\beta - 1}. \quad (20)$$

Здесь h — среднее число новых ветвей при одном разветвлении,

$$m = k_b[B]\alpha_1\delta t, \quad (21)$$

где α_1 — вероятность того, что хотя бы два из всех активных центров, образованных в акте их размножения, вступят в реакции продолжения.

В отличие от выражения (18) уравнение (20) дает реальные, положительные значения длин цепей при любом соотношении вероятностей разветвления и обрыва. Это уравнение показывает также, что v_b (длина растущей цепи) увеличивается со временем, причем кинетический закон такого увеличения зависит от соотношения вероятностей разветвления и обрыва реакционных цепей, что согласуется с существом явления. В условиях, когда выполняется неравенство $\alpha\delta h > \beta$, рост v_b и, в силу (19), также увеличение W происходят с возрастающим ускорением до весьма больших величин. В условиях же, когда $\alpha\delta h < \beta$, величины v_b и W возрастают с замедлением до достижения стационарных значений. Критическим условием перехода из одного кинетического режима в другой является равенство:

$$h\alpha\delta = \beta. \quad (22)$$

Из уравнения (21) видно, что в показатель степени m входит величина k_b , являющаяся аррениусовской функцией температуры. Поэтому в режиме горения, т.е. при $\alpha\delta h > \beta$,

температурные зависимости v_b и W_b содержат положительный больцмановский фактор в показателе степени (закон двойной экспоненты) и, таким образом, принципиально отличаются от аррениусовских зависимостей.

При выводе аналитического выражения зависимости скорости РЦП от температуры нами⁵⁹ было учтено, что в развивающемся процессе горения, за исключением самых начальных его стадий, вклад w_0 в скорость изменения концентраций НЦ незначителен. Это дает основание, рассматривая процесс после времени $t > t_0 \approx 2.5/\varphi$, пренебречь в уравнениях (6) и (7) величиной w_0 . Интегрированием полученного при этом из (7) уравнения

$$\frac{dn}{dt} = (f - g)n, \quad (23)$$

с учетом значения f (см. уравнение (8)) и температурной зависимости k_b найдено следующее выражение для зависимости концентрации носителей цепей от температуры:⁵⁹

$$n = n_0 \exp \left\{ \int_{t_0}^t \left[f_0 \exp \left(-\frac{E_b}{RT} \right) - g \right] dt \right\}. \quad (24)$$

Здесь n_0 — концентрация носителей цепей при t_0 , E_b — энергия активации разветвления, $f_0 = 2k_b^0[B]_0$, где k_b^0 — предэкспоненциальный множитель константы k_b , $[B]_0$ — начальная концентрация исходного реагента В, участвовавшего в акте разветвления цепей.

Подставив это выражение в уравнение скорости

$$W = k_b n [B], \quad (25)$$

получим температурную зависимость удельной скорости⁵⁹

$$\frac{W}{[B]_0} = k_b n_0 \left\{ \exp \int_{t_0}^t \left[f_0 \exp \left(-\frac{E_b}{RT} \right) - g \right] dt \right\}. \quad (26)$$

Константы скорости реакций обрыва цепей зависят от температуры несравненно слабее, чем константа скорости разветвления, поэтому температурная зависимость скорости процесса определяется в основном первым членом в квадратной скобке.

Таким образом, при положительных значениях $\varphi = f - g$, т.е. в режиме цепного горения, рост удельной скорости РЦП с повышением температуры вызван не только увеличением k_b , но также (и в большей мере) сильным возрастанием величины n , температурная зависимость которой (см. уравнения (24) и (26)) содержит в положительном показателе степени эту константу скорости и ее больцмановский фактор.

Такой характер зависимости был экспериментально проверен на примере модельного РЦП — горения H_2 с O_2 вблизи первого предела воспламенения.⁶⁰ Реакцию проводили при различных температурах, которые поддерживали постоянными в каждом опыте с помощью термостата. Осуществляли скоростную регистрацию давления, хемилюминесценции и температуры. Благодаря низким давлениям смеси, лишь ненамного превышающим давление первого предела воспламенения P_1 , гетерогенному обрыву цепей, обеспечивающему отвод энергии рекомбинации, и большой скорости кондуктивного теплоотвода обеспечивалась практическая изотермичность процесса при каждой заданной температуре. Время достижения максимальной скорости реакции, отсчитываемое после периода индукции, составляло 0.36–0.5 с, что в тысячи раз превышает время теплоотвода. Рассматривались небольшие глубины превращения, при которых без большой ошибки можно пренебречь расходом O_2 , т.е. считать подинтегральную функцию в выражении (26) постоянной. Это позволило применительно к данной реакции представить уравнение (26) в виде

$$\frac{W}{[O_2]_0} = k_1 [H]_0 \exp \left\{ \left[2k_1^0 [O_2]_0 \exp \left(-\frac{E_1}{RT} \right) - k_{het} \right] (t - t_0) \right\}. \quad (27)$$

Таблица 2. Отношения скоростей реакции при температурах 773 и 768 К.

$t - t_0$, с	Эксперимент	Расчет по формуле (27)	Расчет по формуле Аррениуса
0.06	1.60	1.45	—
0.08	1.70	1.62	1.07
0.10	1.62	1.75	—

В этом выражении E_1 — энергия активации лимитирующей стадии (акта разветвления), равная 69.9 кДж·моль⁻¹, а k_{het} — константа скорости гетерогенной гибели атомов Н, равная, как известно,^{3,8} $2k_1[O_2]_1$, где $[O_2]_1$ — концентрация O_2 на первом пределе воспламенения. По этой формуле определялось отношение скоростей цепного горения при различных температурах, протекающего практически изотермично. В табл. 2 приведены результаты эксперимента и расчетов по формуле (27). В последнем столбце представлены также результаты расчетов роста скорости реакции по закону Аррениуса с использованием той же энергии активации акта разветвления.

Поскольку саморазогрев смеси в этих опытах весьма невелик и практически одинаков, то при рассмотрении отношения скоростей саморазогревом можно пренебречь с еще большей точностью. Как видно из табл. 2, наблюдаемое в эксперименте увеличение скорости, вызванное повышением температуры, находится в согласии с расчетом по уравнению (27) и намного превышает то увеличение, которое следовало ожидать по закону Аррениуса. Небольшой во времени рост величины, представленной в третьем столбце, обусловлен тем, что расходование O_2 в расчетах не учитывалось.

Необычайно сильная температурная зависимость скорости разветвленно-цепного горения («закон двойной экспоненты») обусловлена рассмотренной выше положительной обратной связью величины n с dn/dt , W и dW/dt , которая приводит к неаддитивности совместного влияния цепной лавины и саморазогрева на скорость процесса. Закон двойной экспоненты определяет повышенную чувствительность скорости цепной реакции к изменениям температуры, облегчая, в частности, выполнение условия (3). Другой важной особенностью изменения скорости РЦП с температурой является экспоненциальная зависимость от разности удельных скоростей разветвления и обрыва цепей ($f - g$). Поэтому как сама скорость реакции, так и ее температурная зависимость очень чувствительны к концентрациям реагентов и другим параметрам реакционной системы.

Из уравнения (20) следует также, что в условиях, когда выполняется неравенство $\alpha\delta h < \beta$, длина цепи достигает стационарного значения

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

В соответствии с равенством (16) в этих условиях становится стационарной также скорость процесса, причем с самого начала самоускорение реакции ослабевает. При подстановке величины v_b из последнего равенства в уравнение (19) с учетом температурной зависимости скоростей стадий, определяющих величины α , β и δ , получим выражение, аналогичное (17), которое относится только к стационарному, очень медленному режиму реакции в отсутствие воспламенения.

Таким образом, характер температурной зависимости скорости РЦП качественно различается в зависимости от того, протекает ли он в режиме горения или в режиме очень малых скоростей без прогрессирующего самоускорения.

Выявленный в работе⁵⁹ характер температурной зависимости скорости РЦП позволяет объяснить также приведенные в упомянутых выше публикациях неестественно большие

значения эффективных энергий активации, разные для одной и той же реакции в зависимости от условий эксперимента. Действительно, любую непрерывную функцию, в том числе относящуюся к зависимости скорости реакции от температуры, можно в некотором небольшом интервале значений аргумента приближенно представить в виде

$$W(T) = b \exp\left(-\frac{a}{RT}\right),$$

где величины a и b — постоянные коэффициенты в рассматриваемом интервале температур, выступающие в роли энергии активации и предэкспоненциального множителя соответственно.

Прологарифмировав обе части этого выражения с учетом условия касания заданной и аппроксимированной функций и продифференцировав по T , получим

$$a = RT_0^2 \left[\frac{d \ln W(T)}{dT} \right]_{T_0}, \quad (28)$$

$$b = W(T_0) \exp\left\{ T_0 \left[\frac{d \ln W(T)}{dT} \right]_{T_0} \right\}, \quad (29)$$

где T_0 — середина рассматриваемого температурного интервала. Скорость РЦП зависит от температуры очень сильно (см. выражение (26)), поэтому при представлении этой зависимости в аррениусовской форме производная, стоящая в формуле (28) в квадратных скобках, а значит, и эффективная энергия активации оказываются необычно большими. Поскольку f и g , находящиеся под знаком первой экспоненты выражения (26), зависят от условий протекания процесса поразному (см. уравнения (8) и (9)), то эффективная энергия активации данного РЦП должна сильно меняться с изменением условий его протекания. Это подтверждают все экспериментальные данные. При использовании аррениусовской функции для описания температурной зависимости скорости РЦП «предэкспоненциальный множитель» b по уравнению (29) получается очень большим и не имеет физического смысла.

V. Определяющая роль разветвленно-цепного механизма в воспламенении и горении газов при атмосферном и более высоких давлениях

Экспериментальной базой теории РЦП служили данные, полученные в изотермических условиях, так как практически все исследования кинетики цепного горения проводили при очень низких давлениях в отсутствие саморазогрева. Очевидно, что экстраполировать закономерности изотермического процесса на неизотермические условия нельзя, поэтому теория, базирующаяся на экспериментальных данных, относящихся лишь к изотермическому режиму, является, по существу, теорией только изотермических цепных процессов. Выяснение роли разветвления цепей и лавинного размножения активных промежуточных частиц в феноменологии процесса в широкой области давлений, включая атмосферное и более высокие, представляет большой интерес как для теории химической кинетики и горения, так и для решения прикладных задач, относящихся к проблемам регулирования режимов горения.

До последнего времени считалось, что РЦМ играет решающую роль в горении только при очень низких давлениях — в десятки и сотни раз ниже атмосферного (см., например,^{3–7, 41, 55, 68–76}). В формировании этих представлений большое значение имеет интерпретация природы третьего предела воспламенения. Давление этого предела (P_3), например, для смесей H_2 и O_2 , находится в области > 40 кПа (включая атмосферное давление) и повышается с пониже-

нием температуры^{3, 6} (см. также рис. 1). В соответствии с общепринятыми представлениями воспламенение в области P_3 имеет нецепной характер и обусловлено лишь саморазогревом, сопровождающим реакцию (см., например,^{3–7, 13, 41, 48, 55, 69–82}). Важная роль цепного механизма признавалась лишь при очень низких давлениях, в области полуострова воспламенения, ближе к первому пределу (область I на рис. 1).

Утверждение о тепловом, нецепном характере процесса в области P_3 аргументировали тем, что при этих (и более высоких) давлениях воспламенение сопровождается очень большим саморазогревом реакционной смеси и взрывом, а также тем, что значения P_3 водородно-воздушной смеси, рассчитанные, исходя из критического условия теплового взрыва,^{5, 82} хорошо согласуются с результатами измерений, приведенными в работах^{83, 84}. Например, в монографии³ (стр. 436) говорится: «Прекрасное согласие между расчетом и опытом не оставляет сомнения в том, что третий предел смесей водорода с кислородом имеет тепловую природу». Аналогичные утверждения приведены в исследованиях^{4, 5, 41, 55}.

Интерпретация третьего предела воспламенения как явления нецепной природы равнозначна утверждению, что воспламенение и горение газов при атмосферном и более высоких давлениях вызваны только саморазогревом. Действительно, поскольку третий предел включает такие давления, то факторы, определяющие воспламенение и горение играют решающую роль при всех давлениях в области P_3 и выше. Кроме того, поскольку распространение, например, ламинарного пламени происходит путем послыонного воспламенения по мере передачи тепла из горящей зоны в соседний слой пока еще не реагирующей смеси, то представление о нецепном «чисто тепловом» характере воспламенения при давлениях в области P_3 равносильно утверждению о нецепной природе распространения пламени.

Окисление водорода обычно рассматривается как модельный РЦП, поскольку основные стадии в его механизме и некоторые кинетические закономерности являются общими для процессов этого класса. Многие закономерности других разветвленно-цепных реакций и процессов горения интерпретируют, исходя из представлений об окислении H_2 . Это относится и к представлениям о незначительной роли РЦМ в области атмосферного и более высоких давлений, а также высоких температур. Например, в монографии⁷⁰ (стр. 52) утверждается: «Разветвленные цепные реакции не так уж часто встречаются; к тому же при температурах горения выше $1000^\circ C$, которые существуют даже в пламенах разбавленных водородо-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 . В холодных пламенах углеводородов и других органических соединений этот механизм самоускорения, вероятно, тоже является преобладающим. Однако в так называемых горячих пламенах, с которыми обычно приходится иметь дело на практике, самоускорение происходит тепловым, а не цепным путем». И далее: «Рост температуры в реагирующей системе приводит к тепловому взрыву при давлениях ниже тех, при которых выполняется условие цепного взрыва ...» (стр. 182).

Эти представления были фактически общепринятыми. Даже в настоящее время пределами цепного воспламенения обычно считают только два нижних предела, и при графическом изображении области цепного горения приводят графики лишь этих пределов.^{3–7, 48, 58, 74–81, 85, 86} Разветвленно-цепные химические процессы рассматривались как класс реакций, хотя и интересных, но протекающих лишь в экзотической области очень низких давлений и при невысоких температурах.

данных с результатами расчетов по уравнению (30), справедливого для реакций любого типа, не дает оснований для отрицания важной роли цепной лавины в горении в области высоких давлений.

Заметим, что наряду с упомянутыми выше экспериментальными данными,^{83,84} согласующимися с расчетом,⁸² известны результаты (см., например,^{62,63,65}), значительно отличающиеся от расчетных величин. Поскольку уравнение (30) получено для реакций любого типа, то в одних случаях расхождение данных, найденных по этому уравнению и полученных экспериментально, свидетельствует лишь о несоответствии тех или иных расчетных параметров условиям эксперимента; в других же случаях причиной расхождения может быть недостаточно правильное описание явления кинетическими уравнениями. Например, в работе¹⁰¹, посвященной численному моделированию горения водорода, утверждается, что расчет, выполненный при допущении постоянства температуры, не указывает на возможность резкого перехода от режима медленного процесса в режим воспламенения в области третьего предела воспламенения. Согласно этому расчету наблюдается лишь плавное увеличение скорости реакции при повышении начального давления смеси, т.е. процесс не имеет цепного характера. Этот результат, однако, нельзя считать свидетельством «чисто теплового» характера реального третьего предела, поскольку в основу расчетов были положены кинетические уравнения, степень которых не соответствует реальному протеканию реакции. А именно, в указанной работе уравнения составлены в предположении пропорциональности констант скорости гетерогенной гибели активных промежуточных частиц (в том числе радикалов HO_2) коэффициентам гетерогенной рекомбинации, т.е. сделано допущение, что скорость гетерогенного обрыва лимитирована вероятностью адсорбции НЦ при их столкновении с поверхностью (кинетическая область гетерогенного обрыва цепей) даже при давлениях третьего предела воспламенения. Между тем, используя известные коэффициенты гетерогенной гибели атомов Н, О, радикалов ОН и HO_2 даже на пассивных поверхностях, а также коэффициенты диффузии этих частиц, и сопоставив скорости их гибели в кинетической и диффузионной областях, легко убедиться, что при столь значительных давлениях гетерогенные реакции обрыва лимитируются в основном скоростью диффузии, а не вероятностью адсорбции при столкновении с поверхностью. Например, приведенным в работе¹⁰¹ коэффициентам гетерогенной гибели НЦ соответствуют такие константы скорости обрыва, которые в несколько раз больше констант, наблюдаемых в условиях лимитирующей роли диффузии и рассчитанных по известной формуле³

$$k_D = \frac{39D}{d^2}, \quad (32)$$

где D — коэффициент диффузии активной промежуточной частицы, d — диаметр реактора, а численный коэффициент перед D учитывает сферическую форму реактора.

Таким образом, наиболее медленной (лимитирующей) стадией захвата активных частиц поверхностью в условиях, рассмотренных в работе¹⁰¹, является диффузия, а не акт присоединения частицы к поверхности. Поскольку коэффициент диффузии (а значит и «константа» скорости k_D) обратно пропорционален давлению, то степень кинетических уравнений по концентрации газа должна быть равна не двум, а трем. Поэтому при учете лимитирующей роли диффузии, даже если не принимать во внимание саморазогрев, решение системы кинетических уравнений в определенном интервале температур указывает на наличие наряду с двумя первыми критическими давлениями (P_1 , P_2) третьего критического давления (P_3) цепного самовоспламенения, которое намного выше P_1 и P_2 . При достижении начальным

давлением каждого из этих пределов происходит резкий переход от медленного, стационарного режима реакции к режиму быстрого, прогрессирующего самоускорения, т.е. воспламенению. Без учета саморазогрева давление P_3 оказывается несколько завышенным по сравнению с экспериментальным значением. Это обусловлено тем, что небольшой саморазогрев, сопровождающий реакцию в медленном режиме при столь высоких давлениях несколько облегчает выполнение условия цепного воспламенения: вследствие небольшого повышения температуры разветвление цепей начинает превалировать над обрывом при более низких давлениях, чем это имело бы место без саморазогрева. Аналитическое выражение, указывающее на наличие трех пределов самовоспламенения в отсутствие саморазогрева, получено в работе¹⁰⁷, где проведена его проверка путем численного решения системы уравнений.

Чтобы выяснить, являются ли воспламенение, горение и взрыв при высоких давлениях результатом только лавинообразно ускоряющегося саморазогрева или же эти процессы в первую очередь определяются разветвлением цепей, следует рассмотреть такие закономерности процесса, которые присущи только одному из этих двух ускоряющих факторов — или саморазогреву, или цепной лавине. В качестве специфических закономерностей в области атмосферного и более высоких давлений нами¹⁰³ были выбраны зависимость кинетики процесса и величины P_3 от химических свойств поверхности реактора, а также влияние очень малых примесей на воспламенение и распространение пламени, в том числе на его переход в детонацию.

Известны экспериментальные данные, показывающие зависимость P_3 и кинетики процесса от материала поверхности. Например, в работах^{4,29} показано, что P_3 над поверхностью КСl заметно выше, чем над поверхностями кварца и стекла. Многие данные (см., например,^{6,29,62,63}) свидетельствуют, что при давлениях третьего предела кинетика процесса зависит от химических свойств стенок реактора. Известно явление гистерезиса, заключающееся, например, в том, что кинетическое поведение реакционной системы в данном опыте определяется тем, какая реакция была проведена в предыдущем опыте перед откачкой реактора.^{6,62,108–111} Однако при рассмотрении роли цепного механизма в воспламенении и горении в области атмосферного давления эти данные не принимались во внимание. Между тем, если бы процесс был «чисто тепловым», то ни кинетика реакции, ни P_3 не зависели бы от материала и, тем более, от «предыстории» поверхности. Такая зависимость характерна именно для радикальных и цепных процессов. Эта зависимость — неотъемлемое свойство третьего предела воспламенения и кинетики реакции при наличии контакта реагентов с твердой поверхностью. Заметим также, что без учета процессов гетерогенного развития цепей и химического модифицирования поверхности, даже несмотря на включение в схему процесса большого числа реакций и учет саморазогрева, результаты расчетов не могут соответствовать наблюдаемым характеристикам процессов. Например, результаты расчета температурной зависимости первого предела воспламенения в работе¹⁰¹ не соответствуют экспериментальным данным, приведенным в этой же статье, поскольку в расчетах не учитывалось гетерогенное развитие цепей. В некоторых работах, посвященных численному решению систем уравнений, для третьего предела гетерогенные реакции вовсе не учтены (см., например,^{112,113}).

На цепной механизм процесса при атмосферном давлении однозначно указывают также данные о влиянии добавок ряда соединений на воспламенение различных горючих газов, причем в ряде случаев зависимость эффективности действия от величины добавки имеет экстремальный характер (см. рис. 3).⁸⁹ Другим примером является снижение верхнего концентрационного предела воспламенения водо-

рода в воздухе при атмосферном давлении с 75 до 55% под воздействием 1.5% тетрафтордибромэтана.¹⁰³

До недавнего времени в работах прикладного характера действие добавок на воспламенение обычно пытались объяснить только разбавлением смеси и изменением тепловых характеристик (увеличением теплоемкости, ускорением теплоотвода) или ставили эти факторы в один ряд с ионизацией и обрывом цепей, не отдавая предпочтения какой-либо одной из этих причин (см., например,^{114–117}). Однако малые количества добавок (0.3–1.5%) не могут сколько-нибудь заметно разбавить смесь, изменить теплоемкость или уменьшить саморазогрев.

Очевидно, что теория, в которой саморазогрев считается единственным фактором, обуславливающим возникновение и протекание горения, не способна объяснить сильное влияние малых химически активных добавок на эти процессы в области атмосферного и более высоких давлений. Не объясняет она и зависимость эффективности действия добавки от ее химических свойств, так же как и отмеченный выше экстремальный характер воздействия пропана в концентрациях порядка десятых долей процента. Примечательно, что сильное влияние малых количеств примесей на воспламенение и горение, которое, как видно из приведенных примеров, наблюдается, в частности, при атмосферном давлении, однако в трудах по теории горения, где обстоятельно рассматриваются различные аспекты горения, воспламенения и взрыва, оно фактически не обсуждается. В последнее время, чтобы учесть неодинаковое влияние различных примесей на горение, иногда вводят эмпирические множители.¹¹⁶ Но использование лишь эмпирических параметров для описания наблюдаемых закономерностей не позволяет объяснить существо явления. Кроме того, при выполнении экстраполяции и даже интерполяции это может привести к искажению результатов, поскольку эмпирические «постоянные» обычно являются функциями концентраций, температуры и т.п. В то же время действие очень малых количеств ингибиторов на воспламенение и горение во всем диапазоне давлений (включая атмосферное и более высокие) свидетельствует об их эффективном влиянии на конкуренцию процессов разветвления и обрыва цепей. Действие ингибиторов вызвано тем, что они интенсивно реагируют с атомами и радикалами, в результате чего образуются радикалы другого типа, не способные регенерировать активные частицы.³¹

Иногда встречаются утверждения (см., например,^{6,117}), согласно которым ингибирование можно объяснить, допустив, что роль цепного механизма значительна только до момента воспламенения и что ингибитор подавляет лишь этот предпламенный режим, тем самым предотвращая тепловыделение. Однако нетрудно убедиться, что вне области воспламенения цепная реакция может протекать со сколько-нибудь заметной скоростью, только если скорость разветвления лишь немного уступает скорости обрыва цепей, т.е. если f немного меньше g . При разогреве значение f экспоненциально возрастает вместе с константой скорости разветвления (см. выражение (8)), в то время как величина g , относящаяся при этих давлениях к тримолекулярному обрыву, уменьшается. Поэтому уже при небольшом саморазогреве, несравненно меньшем, чем это необходимо для теплового воспламенения, f становится больше g , т.е. выполняется условие (12). При этом смесь входит в область цепного воспламенения и воспламеняется в результате возникновения цепной лавины. Например, простые расчеты, проведенные с использованием уравнения (13), показывают, что достаточен разогрев лишь на несколько градусов, чтобы при 1 атм и 830 К отношение скоростей разветвления и обрыва цепей (f/g) в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ изменилось от 0.95 (при котором реакция стационарна и практически незаметна) до 1.05 и в результате этого произошло цепное воспламенение. Заметим, что в этих условиях до начала воспламенения большого саморазогрева и не может быть,

поскольку вследствие крайне малой скорости реакции ($f < g$), тепло успевает отойти.

Экспериментальные данные и расчет по уравнению (13) показывают, что даже если смесь находится лишь на 5% дальше области воспламенения, рост скорости реакции, достигнув крайне малого значения, быстро прекращается. Саморазогрев становится значительным только в условиях развившегося цепного горения и усиливает цепную лавину. Но, как было сказано выше, чтобы саморазогрев принял характер тепловой лавины, необходимо выполнение также условия (3). Это требование, однако, может и не реализовываться до конца цепного горения (см. ниже).

В работах^{59, 103} на основании анализа уравнения длины разветвленной цепи и температурных зависимостей скоростей разветвления и обрыва также отмечено, что при разветвленно-цепном механизме саморазогрев при любых давлениях приводит сначала к реализации условия (12), и лишь вследствие этого происходит цепное воспламенение.

Экспериментальная проверка сделанных в работах^{59, 103, 104} выводов о доминирующей роли РЦМ в процессах горения в области атмосферного и более высоких давлений, а также о совместном действии цепной лавины и саморазогрева была выполнена в исследованиях^{89, 105, 118–121}. На определяющую роль разветвленно-цепного механизма горения оксида углерода на воздухе при атмосферном давлении указывают данные работы⁸⁹, в которой приведены также основные реакции, ответственные за прототирующее и ингибирующее действие добавок. Ниже в качестве примера рассмотрены основные результаты работы¹¹⁸, посвященной изучению влияния различных добавок — инертного разбавителя и химически активных соединений (ингибиторов) — на воспламенение и интенсивность горения в модельном процессе окисления водорода. Реакции проводили в металлическом замкнутом вакуумируемом реакторе диаметром 8.5 и высотой 25 см. Исследуемые газовые смеси составляли в реакторе по парциальным давлениям компонентов с точностью 0.6%. Поджиг производили посредством импульсного нагрева нихромовой спирали спустя некоторое время после приготовления смеси, достаточное для ее перемешивания. Система позволяла контролировать и варьировать длительность и мощность поджигающего импульса. С помощью фотоумножителя ФЭУ-39 (область длин волн 300–600 нм) и малоинерционного пьезодатчика давления регистрировали соответственно хемилюминесценцию и изменение давления, сопровождающие воспламенение. Сигналы от датчиков регистрировали на двухканальном цифровом запоминающем осциллографе. После завершения горения проводили хроматографический анализ. В различных сериях опытов начальное давление смесей составляло 1 и 5 атм.

Результаты измерений показали, что минимальная концентрация аргона, необходимая для предотвращения воспламенения водородно-воздушных смесей любого состава, т.е. так называемая пиковая концентрация разбавителя, превышает 85 мол. (об.)%. Пиковые же концентрации ингибиторов намного ниже: для тетрафтордибромэтана (хладона 114В2) и комплексного ингибитора серии АКАМ они не превышают соответственно 16 и 9.5% (рис. 4). При добавке например, 2.5%, ингибитора АКАМ верхний концентрационный предел воспламенения (ВКПР) снижается с 75 до 45%. Между тем при такой же добавке аргона ВКПР снижается лишь до 73%. Значительно большая эффективность ингибиторов по сравнению с аргоном, а также зависимость влияния ингибиторов от их химических свойств, показывают, что воздействие малых добавок ингибиторов на воспламеняемость (в отличие от действия аргона) определяется их химическими реакциями с носителями реакционных цепей. Таким образом, при атмосферном давлении процесс воспламенения H_2 , так же как и воспламенение CO в присутствии водородсодержащих соединений (см. рис. 3), протекает по цепному, а не «чисто

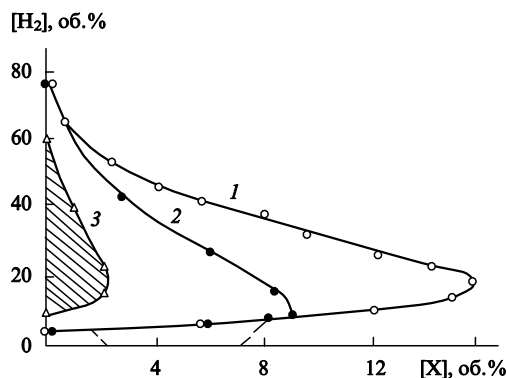
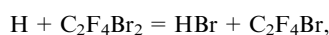


Рис. 4. Концентрационные пределы воспламенения (1, 2) и границы области цепно-теплого взрыва (3) водородно-воздушных смесей при различных добавках ингибиторов X: хладона 114B2 (1) и АКАМ-3 (2, 3); пунктирные линии относятся к воспламенению очень большой мощностью поджига в небольшом реакторе.

тепловому» механизму. Ингибирование вызвано быстрыми реакциями ингибитора с НЦ. В частности, воздействие хладона 114B2 определяется прежде всего протеканием реакции



приводящей к замене атомарного водорода на галоген-алкильный радикал, не способный регенерировать носители цепей.

Экспериментальные данные, полученные в работе¹¹⁸ позволили выяснить роль цепного механизма в уже развившемся горении. Поскольку окисление водорода сопровождается монотонным уменьшением числа молей газовой смеси, то наблюдаемый рост давления при протекании реакции в замкнутом объеме, может быть вызван только повышением температуры реагирующего газа — его саморазогревом. Соответственно скорость роста давления, а также максимальный скачок давления являются показателями интенсивности горения. О кинетике реакции можно судить также по скорости роста интенсивности хемилюминесценции и ее максимальной величине.

Эксперимент с варьированием начального состава смеси позволил выявить два разных кинетических режима горения. В отсутствие ингибиторов горение смесей водорода с воздухом, содержащих больше 16 и меньше 60 об.% H₂, протекает в режиме, характеризующемся очень резким ростом давления — до 6–7 атм (при начальном давлении 1 атм). Такой скачок давления указывает на повышение температуры до 2000 К и выше. Процесс сопровождается характерным грохочущим звуком. Время достижения максимальных значений давления и интенсивности хемилюминесценции в этом режиме составляет 1–2 мкс, т.е. не превышает характерного времени теплоотвода из реактора. Это — режим взрыва, кинетика которого сильно отличается от кинетики воспламенения, реализующегося в смесях, близких по составу к концентрационным пределам, т.е. в которых содержание H₂ больше 60 и меньше 16 об.%. При воспламенении таких «околопредельных» смесей достигаются на много меньшие максимальные значения давления и хемилюминесценции, а также скорости их роста. Температура возрастает до 1300–1600 К. При плавном варьировании начального состава смесей переход процесса из одного кинетического режима в другой происходит скачкообразно, т.е. имеет критический характер. Таким образом, воспламенение и горение водородно-воздушных смесей при атмосферном давлении в зависимости от начального состава может протекать в двух различных кинетических режимах: в одном случае процесс идет без теплового взрыва, хотя и сопровождается значительным саморазогревом, а в другом — реали-

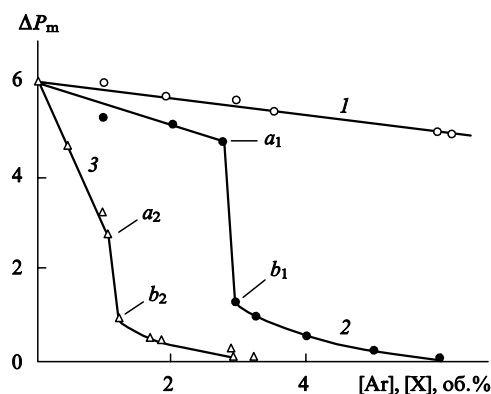


Рис. 5. Зависимость ΔP_m (отн. ед.) от начального содержания добавок X: аргона (1), хладона (2), ингибитора АКАМ-3 в смеси 40% H₂ в воздухе (3).

зуется тепловой взрыв. При параметрах применявшегося реактора (калибр 3.1) детонация исключена. Как известно, при тепловом горении (в отличие от цепного) нет двух разных кинетических режимов.

Для изучения роли цепного механизма в кинетике развившегося горения в исходную смесь вводили (в разных количествах) добавки аргона и ингибиторов. В качестве примера на рис. 5 представлены результаты нескольких серий опытов, показывающие зависимость максимального роста давления (ΔP_m) от содержания различных добавок: аргона, а также ингибиторов — хладона и АКАМ — в смеси 40% водорода с воздухом. Зависимость ΔP_m от величины добавки характеризует эффективность ее влияния на процесс. В отсутствие добавок воспламенение и горение этой смеси переходят в описанный выше режим взрыва. Из рисунка видно, что добавки инертного газа лишь незначительно уменьшают величину ΔP_m . Взрывной характер процесса при этом не меняется. Такое действие аргона обусловлено просто разбавлением смеси. При добавках хладона и АКАМ, не достаточных для сколько-нибудь значительного разбавления смеси или существенного изменения ее теплоемкости и теплопроводности, зависимость эффективности воздействия ингибиторов от их содержания (кривые 2 и 3) качественно отличается от той, которая наблюдается в смесях с инертным разбавителем. Кривая 1 не имеет никаких изгибов во всем интервале приведенных концентраций аргона. Кривые же 2 и 3 обнаруживают изломы в точках a_1 , b_1 и a_2 , b_2 соответственно. При концентрациях добавок, соответствующих точкам b_1 и b_2 , скачкообразно изменяется и максимальная интенсивность хемилюминесценции (на рисунке не приведена). Кроме того, эффективность действия ингибиторов на интенсивность горения намного больше, эффективности действия аргона, и зависит от их химических свойств (ср. кривые 1, 2 и 3). При содержаниях ингибитора АКАМ больше 3.4 об.% данная смесь водорода с воздухом не воспламеняется (отсутствует рост давления и хемилюминесценции). При таких концентрациях ингибитора исходные реагенты после включения источника поджига практически не расходуются. Смесь удается воспламенить лишь при содержании хладона ниже 6% и ингибитора АКАМ ниже 3.4%. Таким образом, смесь, содержащая 40% H₂ и 3.4% ингибитора АКАМ, находится на концентрационном пределе воспламенения. То же самое относится к смеси с 6% хладона.

Воспламенение тем интенсивнее, чем меньше количество ингибитора: с уменьшением содержания ингибитора в исходной смеси увеличивается ΔP_m (см. рис. 5). При наличии в исходной смеси 3.2% хладона конечная степень превращения O₂ в процессе горения составляет 40–50%. При содержании ингибитора АКАМ больше 1.2% и хладона больше 3.05% горение не переходит во взрыв, хотя рост давления, сопро-

вождающий воспламенение, указывает на значительный саморазогрев. При этом интенсивность горения возрастает с уменьшением содержания ингибитора. Эти факты прямо показывают, что в данном режиме развивающееся горение существенно подавлено ингибитором и, значит, процесс реализуется по РЦМ, а его кинетика определяется, в первую очередь, конкуренцией разветвления и обрыва цепей. Таким образом, цепной механизм определяет кинетические закономерности процесса не только до начала воспламенения, и в периоде индукции, как это допускается, например, при рассмотрении влияния добавок на период задержки воспламенения, но также в условиях развивающегося горения, после начала воспламенения.

Отсутствие признаков взрыва в этом режиме горения указывает на то, что единственным фактором, определяющим прогрессирующий характер самоускорения реакции, является цепная лавина, развивающаяся вследствие выполнения условия (12) и сопровождающаяся саморазогревом благодаря выполнению соотношения (2). Условие же теплового взрыва — неравенство (3) — в этих смесях не выполняется, и саморазогрев лишь интенсифицирует цепную лавину. Отсюда следует, что и горение смесей, состав которых близок к концентрационным пределам, протекающее без взрыва в отсутствие ингибиторов, обусловлено только цепной лавиной, усиленной саморазогревом.

Сравнение действия добавок инертного газа и ингибиторов в эксперименте¹¹⁸ позволило выявить ведущую роль разветвленно-цепного механизма также в условиях перехода горения во взрыв и в самом процессе взрыва. При уменьшении начального содержания ингибиторов максимальная интенсивность горения и величина ΔP_m , скачкообразно возрастают (см. рис. 5, области левее точек b_1 и b_2). Время достижения этих максимальных величин резко сокращается, и процесс сопровождается щелчком, характерным для взрыва. Судя по величине ΔP_m , температура при этом превышает 2000°C.

Таким образом, для каждого ингибитора имеются две критические концентрации: одна соответствует условию воспламенения, а другая (более низкая) — условию перехода горения в цепно-тепловой взрыв (см. рис. 4, кривые 2 и 3 соответственно).

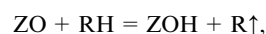
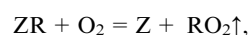
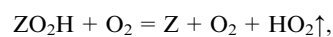
Значительно большие наклоны кривых 2 и 3 слева от точек a_1 и a_2 на рис. 5 по сравнению с наклоном кривой 1 показывают, что и в режиме взрыва хладон и АКAM влияют на горение намного сильнее, чем инертный газ. Различие наклонов кривых 2 и 3 отражает неодинаковую эффективность действия ингибитора, которая зависит от его химических свойств. Следовательно, в отличие от аргона, действие добавок хладона и АКAM на интенсивность взрыва обусловлено не разбавлением, а химическим воздействием — ингибированием. Большой наклон кривой 3 по сравнению с наклоном кривой 2 согласуется с большей ингибирующей способностью АКAM по сравнению с хладоном. Эти данные однозначно показывают, что цепной механизм доминирует также в режиме горения, реализующемся при выполнении условий (3), (13) и (2) и названном в работе¹¹⁹ цепно-тепловым взрывом (ЦТВ).

Данные, аналогичные описанным выше, в работе получены нами при начальном давлении смесей, равном 5 атм.¹¹⁸

VI. Особенности гетерогенных реакций, определяющие зависимость характеристик горения от свойств поверхности при высоких давлениях

Зависимость кинетических характеристик и критических условий от свойств поверхности является неотъемлемым свойством РЦП при всех давлениях. В частности, пределы воспламенения — это не только критические давления или концентрации, как считалось до недавнего времени, но также

их зависимость от состава и свойств адсорбционного слоя поверхности, способности адсорбированных частиц вступать не только в реакции рекомбинации, но также в реакции регенерации НЦ. Поэтому выявление и учет причин возникновения такой зависимости является необходимым условием правильной интерпретации закономерностей процесса. В работах^{9, 36, 121} с учетом цепного механизма воспламенения и горения в области атмосферного давления, и гетерогенного развития реакционных цепей^{9, 54, 122} были объяснены обнаруженные в этих исследованиях и описанные в литературе^{6, 62, 63, 65, 110} зависимости кинетики процесса в широкой области давлений (от самых низких до атмосферного), а также величины P_3 от свойств поверхности реактора. В том числе получили объяснение и упомянутые выше гистерезисы.[‡] Зависимость характеристик РЦП от свойств поверхности однозначно свидетельствует о важной роли гетерогенных реакций с участием НЦ в конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей. Поскольку в каждом опыте в реактор напускаются одни и те же количества исходных реагентов, то влияние предыдущего опыта на закономерности процесса обусловлено только реакциями с участием адсорбированных на поверхности промежуточных продуктов, образованных в предыдущем опыте и не полностью удаленных при откачке. Участвовать в развитии реакционных цепей способны адсорбированные атомы и радикалы. В работах^{9, 33–36, 54, 122} установлено, что при горении, например, H_2 гетерогенное развитие цепей протекает с участием радикалов HO_2 , образующихся в реакциях адсорбированных атомов H с O_2 , а также в газовой фазе. В данном обзоре рассматриваются те гетерогенные реакции, которые важны при высоких давлениях. В работах^{9, 122} обращено внимание на то, что в силу высоких давлений адсорбция HO_2 из газовой фазы лимитирована скоростью диффузии. Поэтому, если бы все адсорбированные радикалы HO_2 участвовали в обрыве цепей, то не было бы зависимости, например, P_3 от свойств поверхности. Наличие же этой зависимости показывает, что реакции некоторой доли адсорбированных радикалов HO_2 в итоге приводят к регенерации носителя цепей, т.е. активных частиц, переходящих в газовую фазу. В качестве примеров регенерации НЦ с участием адсорбированных радикалов можно привести следующие реакции:^{9, 36, 122}



где Z — центр адсорбции, R — радикал, стрелкой указан выход частицы в газовую фазу. В первой реакции атом H переходит от адсорбированного радикала HO_2 к атакующей из газовой фазы молекуле O_2 .

Поскольку на скорости реакций адсорбированных частиц влияют свойства поверхности, то от этих свойств зависит и доля находящихся на поверхности HO_2 регенерирующих НЦ. При учете этой доли (θ) эффективная константа скорости гетерогенного обрыва цепей равна

$$k_{het} = k_{het}^0(1 - \theta), \quad (33)$$

где k_{het}^0 — константа скорости захвата НЦ поверхностью. В отличие от k_{het}^0 , определяемой скоростью диффузии, величина θ зависит от характера связи HO_2 с поверхностью, т.е. от свойств поверхностного адсорбционного слоя.³⁶ Поэтому, несмотря на высокие давления, k_{het} зависит от состояния поверхности. Поверхность подвержена воздействию продуктов цепной реакции. При откачке реактора хемосорбированные радикалы удаляются не полностью, и после напуска новой порции смеси они вступают в реакции с

[‡] Заметим, что до недавнего времени большинство исследователей не учитывали реакции гетерогенного развития цепей (см., например,^{92–95, 98}).

газофазными компонентами свежей смеси, в чем и проявляется «память поверхности». Явление гистерезиса наблюдается также во многих каталитических процессах окисления и пиролиза.^{108–111, 123}

В работах^{9, 36} показано, что регенерация атомов и радикалов с участием НЦ, адсорбированных из газовой фазы (гетерогенное развитие цепей), принципиально отличается от гетерогенного образования активных частиц в реакциях с участием только исходных молекул (гетерогенное зарождение). Это различие обусловлено намного более высокими скоростями реакций гетерогенного развития цепей и их более важной и разнообразной функциональной ролью в РЦП. Зависимость кинетики процесса от свойств поверхности (в том числе гистерезис) определяется именно реакциями этого типа, а не реакцией зарождения, как это, согласно общепринятой интерпретации, просходит в каталитических процессах. В определенных условиях гетерогенное развитие цепей сказывается также на критических условиях распространения пламени¹²¹ и ЦТВ.¹⁰⁵

VII. Роль цепного механизма в переходе дефлаграционного горения в детонацию

Разветвленно-цепной механизм играет определяющую роль в воспламенении и горении при атмосферном давлении, поэтому конкуренция разветвления и обрыва цепей оказывает решающее влияние также и на распространение, например, ламинарного пламени, т.е. послойное воспламенение горючего газа. Этот вывод был экспериментально проверен при изучении воздействия ингибиторов на скорость распространения пламени¹¹⁸ и при выявлении зависимости концентрационных пределов распространения пламени от состава адсорбционного слоя контактирующей поверхности.¹²¹

Влияние ингибиторов на скорость распространения пламени исследовалось в горизонтальных трубах длиной 2 м и диаметрами 2.4 и 5.4 см. Поджиг осуществляли с торца трубы, пробег пламени регистрировали по хемилуминесценции, сигнал которой поступал в фотоэлектронный умножитель через три кварцевые окна, расположенные вдоль реакционной трубы, и разветвленный светопровод. Было показано, что ингибиторы не только сужают концентрационные области воспламенения, но при концентрациях ниже первой критической, т.е. соответствующих областям, ограниченным кривыми 1 и 2 на рис. 4, уменьшают скорость распространения пламени. Кроме того, если пламя не является стационарным и ускоряется, то ингибиторы снижают темп ускорения. Таким образом, разветвление цепей играет определяющую роль также в распространении пламени, благодаря чему с помощью ингибиторов удается регулировать как его концентрационные пределы, так и скорость распространения. Выше определенной концентрации ингибитора пламя становится затухающим.

В работе¹²¹ найдена зависимость критических условий распространения пламени от химических свойств поверхности, контактирующей с газом. В основе исследований лежит обнаруженное и изученное явление гистерезиса верхнего концентрационного предела распространения пламени H_2 в воздухе в реакторе, отличающемся специально увеличенным отношением поверхности к объему. Было установлено, что при последовательном повышении в каждом опыте начального содержания H_2 в исходной смеси (т.е. при подходе к пределу со стороны области воспламенения) достигаются более высокие значения, чем при уменьшении содержания H_2 и подходе к пределу со стороны не воспламеняющихся смесей. После каждого опыта реактор откачивали, поэтому зависимость критического условия воспламенения от того, происходило горение в предыдущем опыте или нет, является результатом только изменения химических свойств адсорбционного слоя поверхности реактора и его функций

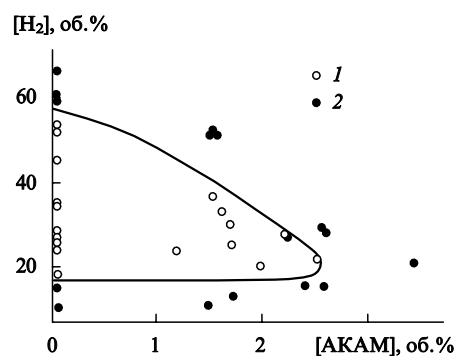


Рис. 6. Области нормального и детонационного горения водородо-воздушных смесей при работе стенда прямооточного воздушно-реактивного двигателя в присутствии различных количеств ингибитора АКМ;

1 — детонация, 2 — нормальное горение.

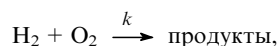
под воздействием промежуточных продуктов горения — адсорбированных НЦ (см. предыдущий раздел). Эти результаты имеют непосредственное отношение к фильтрационному и каталитическому горению.

Известно, что переход дефлаграции в детонацию есть результат прогрессирующего самоускорения пламени до скоростей, превышающих скорость звука (и возникновения вследствие этого ударной волны), за счет энергии химической реакции.^{4, 6} Замедляющее действие ингибиторов на распространение пламени с переводом его в режим затухания позволило нам сделать вывод о возможности предотвращения перехода дефлаграции в детонацию с помощью ингибиторов. Эта возможность была реализована в работе¹²⁴ в различных условиях протекания горения при атмосферном давлении. Результаты испытаний на стенде воздушно-реактивного двигателя представлены на рис. 6. Подавление детонации в водородно-воздушной смеси, содержащей 40% H_2 , было осуществлено также в реакционной трубе длиной 600 см из плексигласа путем введения 2.5% ингибитора серии АКМ.¹⁰³ Скоростная киносъемка позволила точно определить место возникновения детонации. В этих опытах было показано, что добавки 0.5 и 1.0% ингибитора значительно увеличивают период индукции детонации, а при добавках $> 2\%$ детонация не наблюдается.⁸

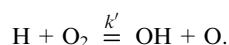
В работе²¹ показано, что гетерогенное развитие реакционных цепей сказывается на кинетике реакции не только в условиях развившегося горения, но и в период индукции (τ). Проявляется это в уменьшении времени τ и в проявлении гистерезиса, подобного описанному выше гистерезису верхнего концентрационного предела распространения пламени водородно-воздушных смесей (см.¹²¹). В обоих случаях явление обусловлено протеканием реакции гетерогенного развития цепей с участием адсорбированных атомов и радикалов, которые остаются на поверхности после предыдущего опыта, поскольку откачка реактора между опытами не позволяет полностью удалить адсорбированные частицы. Возможно, реакции гетерогенного развития цепей аналогично влияют и на период индукции детонации при переходе дефлаграционного горения в детонацию, например в ударных трубах. Это должно проявляться в сокращении преддетонационного расстояния в результате воздействия проведенной в предыдущем опыте детонации стехиометрической и богатых горючим смесей. В таких условиях, несмотря на высокие давления, доступ частиц газа к поверхности облегчен благодаря турбулизации.

§ Часть работы по ингибированию детонации выполнена совместно с Г.Г.Вагнером.

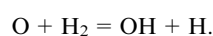
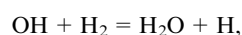
Температуры, характерные для детонационной волны водорода в воздухе, составляют 2100–2800 К в зависимости от состава смеси.⁴ Наряду с приведенными выше экспериментальными данными определяющую роль цепного механизма при этих температурах и атмосферном давлении подтверждают результаты сопоставления скорости расхода молекулярного кислорода в реакции с H_2 (см.¹⁰³)



которая является лимитирующей стадией процесса, идущего по молекулярному пути, со скоростью его расходования по цепному пути, т.е. в реакции с атомарным водородом

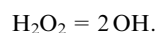
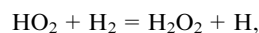
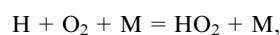


За этой лимитирующей реакционной цепью стадией следуют реакции продолжения



Отношение констант скорости реакций k и k' , рассчитанное с использованием рекомендованных в справочной литературе,^{39, 40} а также измеренных и рассчитанных^{125, 126} концентраций атомарного водорода в пламени H_2 при 2500 К, меньше $5 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, более 95% O_2 расходуется в цепном процессе, даже если не принимать во внимание то, что первичными продуктами реакции являются атомы и радикалы, способные начинать реакционные цепи.

При высоких давлениях и температурах важным каналом разветвления наряду с приведенной выше стадией становится также последовательность реакций (см., например,¹⁰⁷)



Из приведенных выше данных, свидетельствующих о доминирующей роли цепного механизма даже в области 2500 К, следует, что ингибитор способен существенно влиять на процесс также в условиях уже возникшей детонации вплоть до разрушения детонационной волны.

Таким образом, несмотря на то, что при высоких давлениях цепное горение сопровождается интенсивным саморазогревом реакционной смеси, который усиливает цепную лавину и в определенных условиях переводит процесс в режим ЦТВ, достаточно ослабить цепную лавину, например с помощью малых добавок ингибитора, чтобы скорость процесса во всех его режимах сильно уменьшилась, вплоть до полного подавления горения.^{16, 103, 105, 118, 121, 124} Высокая чувствительность к действию ингибиторов обусловлена тем, что скорость РЦП, ее зависимость от температуры и другие важные характеристики процесса определяются не столько абсолютными величинами скоростей разветвления и обрыва, сколько разностью этих скоростей ($f-g$, см. уравнения (7) и (20)). Поэтому для подавления горения необязательно, чтобы скорость ингибирования была близка к скоростям разветвления или обрыва, взятым отдельно. Нужно лишь, чтобы скорость ингибирования была сравнима с разностью указанных скоростей. Причем в функциональной зависимости скорости РЦП от температуры разность $f-g$ находится в показателе степени.

Концентрационные пределы воспламенения углеводородов на воздухе значительно уже по сравнению с пределами воспламенения водородно-воздушных смесей (см., например,⁶), хотя теплоты сгорания углеводородов существенно больше. Это обусловлено ингибированием горения, причем ингибитором выступает окисляющийся углеводород, в реак-

циях с молекулами которого носители цепей H , O и OH заменяются на менее активные промежуточные частицы.³¹

В заключение раздела вкратце перечислим закономерности газозафазного горения в области атмосферного давления, которые невозможно объяснить без учета определяющей роли разветвленно-цепного характера процесса, конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей.

1. Сильное влияние ингибиторов и промоторов на все режимы горения, включая воспламенение, развившееся горение, взрыв, дефлаграционное распространение пламени и переход в детонацию.

2. Наличие двух различных кинетических и соответственно тепловых режимов цепного горения; критический характер перехода процесса от одного режима к другому.

3. Зависимость критических условий воспламенения, цепно-теплого взрыва распространения пламени и кинетики процесса от свойств контактирующей поверхности, состава адсорбционного слоя, даже если доступ НЦ к поверхности лимитирован диффузией.

4. Необычайно сильная зависимость удельной скорости процесса от температуры, коренным образом отличающаяся от закона Аррениуса.

5. Значительно более узкие концентрационные пределы воспламенения углеводородов в воздухе по сравнению с пределами воспламенения водородно-воздушных смесей, при том, что молярные тепловые эффекты сгорания углеводородов существенно выше.

В отличие от традиционного, «чисто теплового» подхода, развиваемая в работах^{59, 103, 104, 119, 121} теория неизотермических цепных процессов, учитывающая наряду с линейными также нелинейные гетерогенные и гомогенные реакции НЦ и гетерогенное развитие цепей, объясняет все перечисленные и другие наблюдаемые закономерности. Ранее эти характерные особенности горения не рассматривались.

VIII. Тепловые режимы цепного горения в области низких давлений

При реализации условий цепного горения, обеспечивающего саморазогрев системы, а также очень сильной, неаррениусовской зависимости скорости цепного горения от температуры, облегчающей выполнение условия (13), цепное горение способно переходить в ЦТВ даже при низких давлениях и температурах, при которых процессы, протекающие не по разветвленно-цепному механизму, в режим теплового взрыва не переходят. Это было показано в работах^{16, 105, 125} на примерах окисления H_2 , SiH_4 и GeH_4 . В этих экспериментах установлено, что существование двух различных кинетических (и соответственно различных тепловых) режимов присуще разветвленно-цепному горению независимо от наличия или отсутствия тепло- и массопереноса и конвекции, градиентов концентраций и температуры.

Горение проводили в термостатированных нагретых кварцевых реакторах, стенки которых предварительно обрабатывали плавиковой кислотой, что обеспечивало малые коэффициенты гибели НЦ на поверхности, протекание гетерогенного обрыва в кинетической области и очень низкие величины P_1 . Тем самым практически исключались градиенты концентраций НЦ, скоростей процесса и температуры в реакторе, благодаря чему горение было однородным по всему объему. Использование заранее приготовленных смесей, позволяло исключить возможное лимитирование процесса диффузией. С момента напуска реакционной смеси в откачанный реактор и до прекращения горения проводили скоростную регистрацию хемилюминесценции в диапазоне длин волн 200–600 нм и давления смеси. В экспериментах с SiH_4 , GeH_4 регистрировали также текущие концентрации этих веществ по интенсивности соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах. Перед началом измерений осуществляли многократное воспламенение исследуемой смеси

до достижения количественной воспроизводимости состояния и свойств поверхности.

Соотношения скоростей разветвления и обрыва цепей варьировали, изменяя начальное давление смеси, а значит, концентрации исходных реагентов внутри области воспламенения. При давлениях P_0 , повышающих первый предел воспламенения, пропорционально возрастает скорость разветвления при единичной концентрации НЦ, т.е. величина f (см. также выражение (8)). Поскольку в области первого предела роль тримолекулярных реакций незначительна, то величина g (см. выражение (9)) практически равна k_{het} . Последняя при повышении P_0 не изменяется или даже уменьшается, если скорость захвата носителей цепи поверхностью лимитируется диффузией к поверхности. В обоих случаях в области низких давлений повышение P_0 приводит к увеличению отношения f/g и, что важнее, — к увеличению разности $f-g$. Соответственно усиливается рост n и W (см. уравнения (7) и (10)), ускоряется тепловыделение. В результате при давлениях уже ненамного превышающих P_1 , в условиях развившегося горения саморазогрев становится значительным; он резко возрастает при дальнейшем повышении P_0 . Пользуясь такой зависимостью характеристик процесса от давления, можно было варьировать кинетику процесса горения и соответственно интенсивность тепловыделения.

Для правильной регистрации самовоспламенения с самого его начала, а также для перевода горения во взрыв использовали специальный метод, который обеспечивал превышение времени задержки самовоспламенения над продолжительностью перепуска газовой смеси в нагретый реактор и установления стационарного давления. Сущность метода заключается во введении в реакционную смесь десятых долей процента этана в качестве ингибитора, который задерживает воспламенение и при этом сам частично расходуется. Воспламенение наступает лишь после того, как уменьшающаяся концентрация ингибитора достигает критического значения. Остатки ингибитора сгорают в ходе воспламенения, и горение протекает в присутствии быстро расходующегося ингибитора.

На рис. 7 в качестве примера приведены осциллограммы давления при горении стехиометрической смеси H_2 с O_2 в реакторе диаметром 5.5 см (см. 16). Точка *A* соответствует началу напуска горючей смеси в реактор, точка *B* — началу самовоспламенения. Поскольку при окислении водорода число молей газовой смеси монотонно уменьшается, то наблюдаемый рост давления в ходе развивающегося горения может быть обусловлен только саморазогревом смеси, как и в описанных выше опытах при высоких давлениях. Начальные давления в опытах 1 и 2 различались на 2.25%, в опытах 2 и 3 — меньше чем на 0.5%. Тем не менее, как видно из осциллограмм, кинетика горения в опытах 2 и 3 разли-

чается намного сильнее, чем в опытах 1 и 2. Максимальный саморазогрев в опытах 1 и 2 составляет 200–250°C (измерения были выполнены с помощью малоинерционного газового термометра — кварцевого мембранного манометра высокой чувствительности). В опытах же 3 и 4 саморазогрев почти на порядок больше. Видно, что варьирование P_0 в окрестности определенного значения (в данном случае 26.7 Торр) приводит к скачкообразному изменению максимальной температуры (см. рис. 7, *b*). Воспламенение в опытах 3 и 4 и при более высоких начальных давлениях сопровождается звуковым эффектом — щелчком. Все это указывает на то, что в опытах 3 и 4 наряду с соотношением (2) выполняется также условие (3). Таким образом, опыты 1 и 2 соответствуют цепному неизотермическому горению без взрыва, а опыты 3 и 4 — ЦТВ, реализующемуся при столь низких давлениях. Обратим также внимание на малую энергию активации лимитирующей стадии процесса — реакции I (< 70 кДж·моль⁻¹).

На рис. 8 кривые I и IV представляют собой температурные зависимости P_1 и P_2 , измеренные в той же серии опытов, в которой получены данные для рис. 7. Между кривыми I, II и IV на рис. 8 находится область самовоспламенения и цепного горения без взрыва. Осциллограммы 1 и 2 на рис. 7 относятся именно к этой области, вблизи от кривой II. Выше кривой II и правее кривой I находится область ЦТВ. Точка, отмеченная стрелкой, относится к пределу ЦТВ, определенному по данным рис. 7. Видно, что при всех составах смесей область ЦТВ со стороны низких температур ограничена вторым пределом воспламенения; по мере сужения области цепного воспламенения, обусловленного увеличением содержания ингибитора, происходит такое же сужение области ЦТВ. Таким образом, ЦТВ может возникать только при развивающемся цепном горении. Предел ЦТВ (кривая II на рис. 8) выше первого предела цепного воспламенения, так как для возникновения ЦТВ необходимо, чтобы скорость цепного горения и температура достигли таких больших значений, при которых выполняется также второе условие теплового взрыва — соотношение (3). Сам предел слабо зависит от температуры, поскольку критическое значение скорости цепного процесса, при котором горение переходит во взрыв, также очень мало зависит от начальной температуры.

В экспериментах, результаты которых приведены на рис. 7 и 8, давления P_1 составляли лишь 12–13 Па в зависимости от температуры, что в ~200 раз ниже предела ЦТВ. В этих условиях при ЦТВ обрыв цепей и сопровождающее его энергосвечение протекают в объеме газа. В работе 105 проверялась возможность перехода цепного горения в ЦТВ при меньшей скорости тепловыделения, а именно в условиях гетерогенного обрыва цепей, обеспечивающего практически

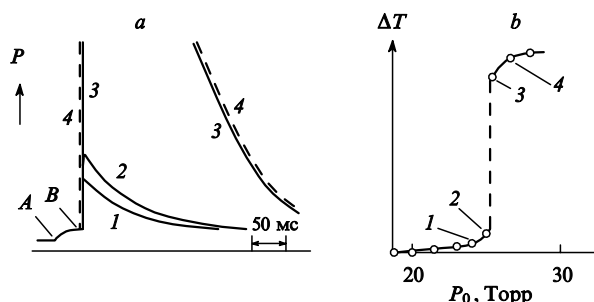


Рис. 7. Осциллограммы давления при горении стехиометрической смеси H_2 с O_2 в реакторе диаметром 5.5 см при начальной температуре 728 К (*a*) и зависимость изменения температуры от начального давления реакционной смеси в тех же опытах (*b*).
 P_0 , Торр: 1 — 26.1, 2 — 26.7, 3 — 26.8, 4 — 27.2.

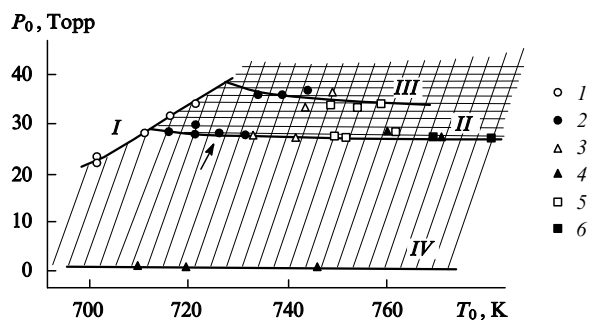


Рис. 8. Области цепного самовоспламенения и ЦТВ стехиометрической смеси H_2 и O_2 .
I, IV — второй и первый пределы без ингибитора; II, III — предел ЦТВ в реакторах диаметром 5.5 и 3.3 см соответственно. Содержание ингибитора в исходной смеси (мол. %): 1, 2 — 0, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.4, 6 — 0.7.

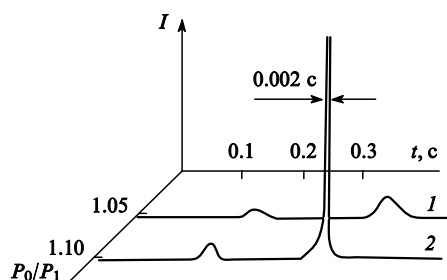


Рис. 9. Осциллограммы хемилуминесценции, полученные при воспламенении смеси $0.05 \text{ SiH}_4 + 0.95 \text{ O}_2$ при начальной температуре 363 К и разных P_0/P_1 . 1, 2 — номера вспышек.

полный отвод энергии рекомбинации атомов и радикалов стенками реактора. В проведенной для этого реакции окисления моносилана константа скорости разветвления цепей значительно больше, чем в реакции окисления H_2 , и поэтому следовало ожидать, что условия ЦТВ — соотношения (2) и (3) — будут выполняться при еще более низких давлениях и температурах, чем при горении H_2 с O_2 . При низком давлении обрыв цепей протекает на стенках реактора, благодаря чему практически вся энергия рекомбинации отводится из реакционной среды, и тепловыделение в реакционном объеме сильно уменьшается. Кроме того, энергия активации лимитирующей стадии такого цепного процесса не превышает $25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹²⁹), что намного меньше тех значений, которые необходимы для возникновения теплового взрыва в нецепных процессах.^{3,5}

В этой реакционной системе обрыв цепей также происходил в кинетической области. Реакцию проводили в режиме двукратного самовоспламенения SiH_4 в замкнутом объеме. Первое воспламенение происходило у поверхности реактора, а второе — во всем его объеме (установлено кинетическим методом раздельного фотометрирования¹²⁸).

При начальном давлении, превышающем определенное критическое значение всего на несколько процентов, интенсивность горения во второй вспышке увеличивалась в десятки раз (рис. 9). Горение протекало в десятки раз быстрее, его продолжительность сокращалось и становилось меньше характеристического времени теплоотвода. Это указывает на переход горения в режим ЦТВ. О том же свидетельствуют данные, полученные при частичной замене O_2 на He или на Ar . Теплопроводности O_2 и аргона различаются мало. Поэтому при замене 50% O_2 на Ar предел ЦТВ не изменяется (рис. 10). При замене же на He предел ЦТВ заметно повышается, поскольку теплопроводность гелия значительно больше. Таким образом, при горении SiH_4

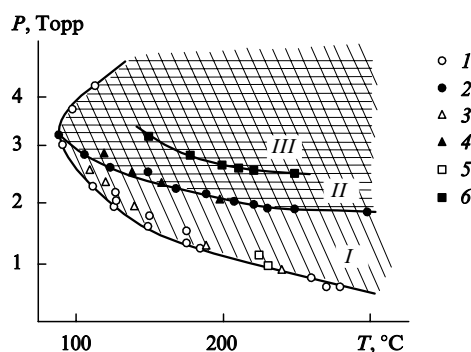


Рис. 10. Пределы самовоспламенения (I) и ЦТВ (II, III) смесей: 1, 2 — $0.05 \text{ SiH}_4 + 0.95 \text{ O}_2$; 3, 4 — $0.05 \text{ SiH}_4 + 0.45 \text{ O}_2 + 0.50 \text{ Ar}$; 5, 6 — $0.05 \text{ SiH}_4 + 0.045 \text{ O}_2 + 0.50 \text{ He}$.

цепно-тепловой взрыв реализуется даже при давлениях, составляющих лишь 200–300 Па (см. рис. 9, 10), что на порядок ниже давлений ЦТВ смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Однако несмотря на это, граница ЦТВ остается очень четкой даже в разбавленных смесях.

При повышении начального давления горение при первой вспышке не переходит в режим ЦТВ, поскольку эта вспышка локализована у самой поверхности, а выделяющееся тепло быстро отводится стенками (почти в 50 раз быстрее, чем во второй вспышке).

О реализации стадии обрыва цепей в кинетической области свидетельствует тот факт, что при замене части O_2 на Ar или He предел самовоспламенения не изменяется (см. рис. 10, кривая I). В этой реакционной системе до перехода горения в режим ЦТВ отсутствуют градиенты концентраций НЦ и скорости процесса, следовательно, наличие двух различных режимов горения свойственно самой кинетике процесса.

При низких давлениях так же, как и при атмосферном давлении, в режим ЦТВ процесс переходит при достижении критической скорости реакции в ходе цепного горения. Концентрационные пределы ЦТВ значительно уже, чем концентрационные пределы воспламенения (аналогично рис. 4). При атмосферном давлении в смесях, состав которых несильно отличается от стехиометрического, цепное горение переходит в ЦТВ спустя очень короткое время после начала цепного воспламенения, и процесс воспринимается только как взрыв.

Приведенные результаты изучения горения H_2 и SiH_4 при низких давлениях показывают, что область полуострова воспламенения кинетически неоднородна: она разделена четкой границей на область цепного горения, не переходящего в режим взрыва, и область ЦТВ, характеризующуюся намного более сильным саморазогревом и интенсивным протеканием процесса. Эти данные показывают также, что горение переходит в цепно-тепловой взрыв даже при таких низких давлениях и температурах и таком интенсивном энергоотводе из реакционной системы, при которых тепловой взрыв с нецепным механизмом невозможен. При этом энергии активации лимитирующих стадий РЦП намного меньше энергий, необходимых для возникновения взрыва в нецепных реакциях.

Цепно-тепловой взрыв отличается от классического взрыва не только принципиально другим механизмом и более широкой областью начальных условий, в которых реализуется, но и наличием очень четких критических условий даже при низких давлениях, что обусловлено «законом двойной экспоненты». В реакциях простых типов вырождение взрыва происходит, несмотря на значительно большие энергии активации.^{130,131} Вырождение РЦП возможно в процессах с редко разветвляющимися (хоть и длинными) цепями, например в реакциях CO с O_2 в присутствии очень малых количеств водородсодержащих соединений.¹³² Отличие ЦТВ от нецепного взрыва проявляется также в том, что при заметной роли гетерогенных реакций ход ЦТВ зависит от состава и свойств контактирующей поверхности.

Поскольку кинетика химической реакции определяет макрокинетические закономерности процесса, следует ожидать, что различным кинетическим режимам реакции будут соответствовать также различные скорости распространения пламени. Изучение двух кинетических режимов цепного горения, одним из которых является ЦТВ, их различий, проявляющихся в особенностях макрокинетики процесса, концентрационных и температурных полей, а также установление критических условий перехода между этими режимами представляют большой интерес как для теории РЦП и горения, так и для практики (например, для обеспечения взрывобезопасности).

О наличии двух режимов разветвленно-цепного процесса в области полуострова воспламенения свидетельствуют результаты численного решения уравнений, соответствую-

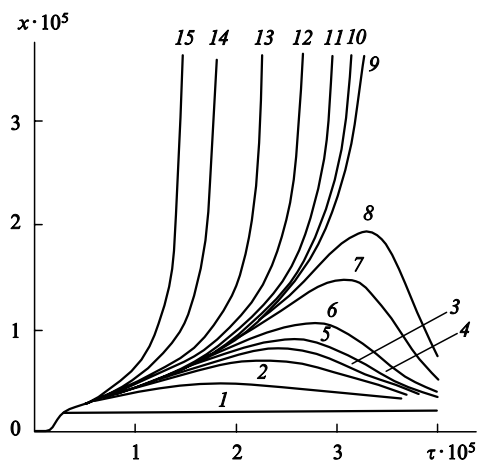


Рис. 11. Кинетические кривые НЦ при различных отношениях скоростей тепловыделения и теплоотвода (параметра $\chi \cdot 10^3$), рассчитанные на основе обобщенной кинетической схемы РЦП.¹³³

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 — 1.50, 14 — 2.00, 15 — 2.50.

щих обобщенной кинетической схеме РЦП под вторым пределом воспламенения в статических условиях, совместно с уравнением теплового баланса реакционной системы.^{37, 133–135} В этих расчетах варьировали параметр χ , равный отношению скоростей тепловыделения и теплоотвода. На рис. 11 представлены кинетические кривые изменения относительной концентрации одного из НЦ (x) при различных χ . По мере приближения величины χ к значению 1.381 изменение кинетики реакции становится все более значительным, и переход от 1.381 лишь к 1.382 вызывает скачкообразное возрастание как максимальной величины x , так и скорости ее роста.

Примечательно, что несмотря на большое число работ по численному решению уравнений, относящихся к горению газов, явление ЦТВ не было зарегистрировано даже после появления публикаций^{16, 105, 118, 119, 133}, в которых этот режим был обнаружен как экспериментально так и расчетным путем. Это можно объяснить тем, что расчеты обычно проводились не с целью выявления труднодоступных для физического эксперимента особенностей горения, а лишь для описания частных наблюдаемых закономерностей или для сравнения измеренных и рассчитанных характеристик процесса (чаще всего периода индукции) с использованием очень большого числа расчетных параметров. Кроме того, при сколько-нибудь высоких давлениях цепное горение быстро переходит в ЦТВ и поэтому весь процесс отождествляют с этим режимом, приписывая ему «чисто тепловой» характер.

Заметим, что при решении систем уравнений, относящихся к неизотермическому горению различных газовых смесей, обычно не учитывают зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Между тем, поскольку теплоемкости исходных реагентов и продуктов, а также температурные зависимости этих теплоемкостей различны, то в ходе неизотермической реакции ее тепловой эффект меняется, причем во многих случаях весьма заметно. В результате реальная скорость тепловыделения отличается от расчетной величины, полученной с использованием неизменного теплового эффекта. Соответственно отличается от истинной также расчетная температура. Поскольку скорость РЦП зависит от температуры необычайно сильно и находится в обратной связи с саморазогревом, то очевидно, что неточные значения расчетной температуры приводят к отклонениям расчетной скорости и других кинетических

характеристик процесса от наблюдаемых в эксперименте. Поэтому результаты расчетов такого типа надежны лишь при качественном рассмотрении закономерностей.

IX. Заключение

Результаты проведенных в последние годы экспериментальных и теоретических исследований показывают, что разветвленно-цепной механизм, конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей являются определяющими факторами в газозафазном воспламенении и горении водородсодержащих и многих других соединений не только в области очень низких давлений (в десятки и сотни раз ниже атмосферного), но также при атмосферном и более высоких давлениях. Саморазогрев становится существенным лишь в ходе развивающегося цепного горения и вступает в положительную обратную связь с цепной лавиной. Установлено, что во всей указанной области давлений горение, являющееся цепным процессом, в зависимости от начальных концентраций компонентов может быть обусловлено или только цепной лавиной, интенсифицируемой саморазогревом, или одновременно цепной лавиной и лавинообразным накоплением в реакционной системе тепловой энергии. Второй режим может реализоваться только после цепного воспламенения и при достижении определенной скорости цепной реакции и соответственно скорости тепловыделения. Переход между этими режимами при варьировании начальных условий носит критический характер. Конкуренция разветвления и обрыва цепей во всем диапазоне давлений (как низких, так и высоких) определяет кинетические особенности всех режимов горения, в том числе воспламенения, развившегося горения, цепно-тепловой взрыва (неизвестного до недавнего времени), распространения пламени и его перехода в детонацию. Разветвленно-цепным механизмом определяется также зависимость закономерностей горения от свойств контактирующей твердой поверхности в условиях, когда доступ атомов и радикалов к поверхности не затруднен (например, при большом отношении площади поверхности к объему реактора, турбулентном движении газов). Это относится, например, к фильтрационному и каталитическому горению, переходу дефлаграции в детонацию. Тем самым фактически идентифицирован основной фактор, определяющий закономерности процессов газового горения водородсодержащих и многих других соединений.

Выявление определяющей роли разветвленно-цепного механизма процессов газозафазного горения при атмосферном и более высоких давлениях, а также обнаруженные закономерности открывают новые перспективы для теории химической кинетики, в первую очередь в части, касающейся цепных процессов, а также для теории горения. Полученные в последнее время данные помогут решению практически важных задач. Подтверждением этого являются приведенные выше примеры, которые показывают, что применение предложенных и испытанных высокоэффективных, коррозионно-безопасных и недорогих ингибиторов помогает регулировать не только воспламенение, но также интенсивность уже развившихся горения и взрыва, скорость распространения пламени, его переход в детонацию. Доминирующая роль цепного механизма при температурах, характерных для детонации, создает возможность путем ингибирования и промотирования в определенных пределах регулировать также скорость детонационной волны. Развитие научных основ химического регулирования всех названных выше режимов горения путем подбора и использования ингибиторов и промоторов является актуальной теоретической и практической проблемой.

Обзор подготовлен при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32250).

Литература

1. Н.Н.Семенов. *Цепные реакции*. Госхимтехиздат, Ленинград, 1934
2. C.N.Hinshelwood, A.T.Williamson. *The Reaction Between Hydrogen and Oxygen*. Oxford University Press, New York, 1934
3. Н.Н.Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. Изд-во АН СССР, Москва, 1958
4. Я.Б.Зельдович, Г.Б.Баренблатт, Г.М.Махвиладзе, В.Н.Либрович. *Математическая теория горения*. Наука, Москва, 1981
5. Д.А.Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Наука, Москва, 1987
6. V.Lewis, G.von Elbe. *Combustion, Explosions and Flame in Gases*. Academic Press, New York, 1987
7. Н.Н.Семенов. *Цепные реакции*. Наука, Москва, 1986
8. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. *Курс химической кинетики*. Высш. шк., Москва, 1984
9. В.В.Азатян. *Кинетика и катализ*, **40**, 180 (1999)
10. С.Н. Yang, B.F.Gray. In *The 11th International Symposium on Combustion. (Abstracts of Reports)*. Pittsburgh, 1967. P. 1099
11. С.Н. Yang, B.F.Gray. *J. Phys. Chem.*, **73**, 3395 (1969)
12. B.F.Gray, M.E.Sherington. *Combust. Flame*, **19**, 445 (1972)
13. K.K.Foo, C.N.Yang. *Combust. Flame*, **17**, 223 (1971)
14. О.М.Саркисов, Ю.М.Гершензон, В.И.Веденеев. *Теорет. эксперим. химия*, **8**, 309 (1972)
15. В.И.Веденеев, Ю.М.Гершензон, О.М.Саркисов. *Докл. АН СССР*, **208**, 116 (1973)
16. В.В.Азатян, В.А.Калканов, А.Г.Мержанов, А.А.Шавард. *Хим. физика*, **6**, 1696 (1987)
17. В.В.Азатян. *Физика горения и взрыва*, **11**, 256 (1975)
18. В.В.Азатян, Е.И.Динабург, А.Н.Иванова, М.А.Наморадзе. *Физика горения и взрыва*, **12**, 375 (1976)
19. В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян, В.А.Калканов, Т.А.Синельникова, В.П.Филипенко, А.А.Шавард. *Кинетика и катализ*, **28**, 1290 (1987)
20. О.Т.Рыжков, В.В.Азатян, Н.М.Рубцов, С.М.Темчин. *Кинетика и катализ*, **36**, 99 (1995)
21. В.В.Азатян, Г.Г.Вагнер. *Кинетика и катализ*, **39**, 165 (1998)
22. Н.М.Рубцов. Дис. д-ра хим. наук. ИСМ РАН, Черноголовка, 1997
23. А.Н.Иванова, З.С.Андрианова, В.В.Азатян. *Хим. физика*, **17**, 91 (1998)
24. А.Н.Иванова, Л.Б.Тарнопольский. *Кинетика и катализ*, **20**, 1541 (1979)
25. А.Н.Иванова, Л.Б.Тарнопольский, А.А.Карнаух. *Кинетика и катализ*, **38**, 485 (1997)
26. Н.Н.Тихомирова, В.В.Воеводский. В кн. *Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе*. Изд-во АН СССР, Москва, 1955. С. 172
27. В.В.Азатян, В.В.Воеводский, А.Б.Налбандян. *Кинетика и катализ*, **2**, 340 (1961)
28. R.R.Baldwin, A.Melvin. *J. Chem. Soc.*, 1785 (1964)
29. В.В.Воеводский. *Физика и химия элементарных химических процессов*. Наука, Москва, 1969
30. В.В.Азатян. *Кинетика и катализ*, **18**, 61 (1977)
31. Е.Т.Денисов, В.В.Азатян. *Ингибирование цепных реакций*. Наука, Москва, 1997
32. Э.Н.Саркисян, А.А.Борисов, В.В.Азатян. *Хим. физика*, **18** (5), 49 (1999)
33. В.В.Азатян. *Успехи химии*, **54**, 33 (1985)
34. В.В.Азатян, Г.А.Арутюнян, З.Г.Дзюценидзе, В.А.Калканов, М.Н.Наморадзе, А.А.Шавард, Д.Н.Лордкипанидзе, Р.Г.Айвазян, Н.М.Рубцов. *Журн. физ. химии*, **61**, 3151 (1987)
35. В.В.Азатян. *Арм. хим. журн.*, **41**, 7 (1988)
36. В.В.Азатян. *Журн. физ. химии*, **72**, 391 (1998)
37. В.В.Азатян. *Физика горения и взрыва*, **15** (5), 62 (1979)
38. А.Буркат. В кн. *Химия горения*. (Под ред. У.Гардинера). Мир, Москва, 1988
39. W.Tsang, R.F.Hampson. *J. Chem. Phys., Ref. Data*, **15**, 1087 (1986)
40. D.L.Baulch, C.J.Cobos, R.A.Cox, P.Frank, G.Hayman, Th.Just, J.A.Kerr, T.Murrells, M.J.Pilling, J.Troe, R.W.Walker, J.Warnatz. *Combust. Flame*, **98**, 59 (1994)
41. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Кинетика газовых химических реакций*. Наука, Москва, 1974
42. В.Н.Панфилов, Ю.Д.Цветков, В.В.Воеводский. *Кинетика и катализ*, **1**, 333 (1960)
43. В.В.Азатян, Р.Р.Бородулин, Е.А.Маркевич. *Кинетика и катализ*, **15**, 1610 (1974)
44. В.В.Азатян, К.И.Гаганидзе, С.А.Колесников, Г.Р.Трубников. *Кинетика и катализ*, **23**, 244 (1982)
45. В.В.Азатян, Л.А.Акопян, А.Б.Налбандян, Б.В.Ожерельев. *Докл. АН СССР*, **141**, 129 (1961)
46. Э.Н.Саркисян, Т.Г.Мкрян, С.А.Чобанян, В.В.Азатян, А.А.Вартанян. *Хим. физика*, **11**, 879 (1992)
47. J.Vandooren, M.C.Branch, P.J.Van-Tiggelen. *Combust. Flame*, **90**, 247 (1992)
48. В кн. *Химическая энциклопедия*. Т. 5. Рос. Энциклопедия, Москва, 1998. С. 345
49. Н.Н.Семенов, А.Е.Шилов. *Кинетика и катализ*, **6**, 3 (1965)
50. A.Van Tiggelen. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **67**, 135 (1958)
51. Л.Ю.Русин, А.М.Чайкин, А.Е.Шилов. *Кинетика и катализ*, **5**, 1121 (1964)
52. В.В.Азатян, С.Г.Гагарин, В.И.Захарьин, В.А.Калканов, Ю.А.Колбановский. *Кинетика и катализ*, **26**, 222 (1985)
53. Р.Р.Бородулин, Е.А.Маркевич, В.В.Азатян, Н.Н.Семенов. *Кинетика и катализ*, **17**, 834 (1976)
54. В.В.Азатян. Дис. д-ра хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1978
55. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Химические процессы в газах*. Наука, Москва, 1981
56. В.Л.Тальрозе, П.П.Баранов. *Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **18** (1), 15 (1973)
57. J.Nicholson, W.Rudolph, G.Hager. In *Proceedings of the 18th International Conference on Laser Applications. (Abstracts of Reports)*. Pittsburgh, 1995. P. 209
58. R.W.Schwenz, J.V.Gilbert., R.D.Coombe. *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 526 (1993)
59. В.В.Азатян. *Кинетика и катализ*, **18**, 282 (1977)
60. В.В.Азатян, А.А.Шавард. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2460 (1977)
61. N.M.Chirkov. *Acta Physicochim. USSR*, **6**, 53 (1937)
62. O.Oldenberg, H.S.Sommers. *J. Chem. Phys.*, **9**, 114 (1941)
63. A.H.Willbourn, C.N.Hinshelwood. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **185**, 369 (1946)
64. G.von Elbe, V.Lewis. *J. Chem. Phys.*, **10**, 366 (1942)
65. А.Б.Налбандян, В.В.Воеводский. *Механизм окисления и горения водорода*. Изд-во АН СССР, Москва, 1948
66. C.N.Hinshelwood, H.W.Thompson. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **118**, 170 (1928)
67. A.Van Tiggelen, J.Deckers. In *The 6th International Symposium on Combustion. (Abstracts of Reports)*. Pittsburgh, 1958. P. 61
68. A.A.Korzhavin, V.A.Buney, V.S.Babkin, M.Lawes, D.Bradley. In *Gaseous and Heterogeneous Detonation Science to Applications*. ENAS Book Publ., Moscow, 1999. P. 255
69. А.С.Соколик. *Самовоспламенение, пламя и детонация в газах*. Изд-во АН СССР, Москва, 1960
70. Б.Льюис, Г.Эльбе. *Горение, взрывы и пламя в газах*. Мир, Москва, 1968
71. В кн. *Химическая энциклопедия*. Т. 1. Сов. Энциклопедия, Москва, 1984. С. 594
72. P.Canu, R.Rota, S.Carra, M.Morbidelli. *Combust. Flame*, **80**, 49 (1990)
73. J.Buckmaster, M.Smooke, Y.Giovangigli. *Combust. Flame*, **94**, 113 (1993)
74. J.Hernandez, A.Crespo, N.J.Duijm. *Combust. Flame*, **101**, 113 (1995)
75. S.H.Chan, X.C.Pan, M.M.Abou-Elail. *Combust. Flame*, **102**, 438 (1995)
76. T.G.Kreutz, C.K.Law. *Combust. Flame*, **114**, 436 (1998)
77. K.Leidler. *Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, New York, 1965
78. G.G.Hammes. *Principles in Chemical Kinetics*. Academic Press, New York, 1978
79. П.Эткинс. *Физическая химия*. Т. 2. Наука, Москва, 1987
80. M.Kaufman, J.Scorcelly. *Progress in Reaction Kinetics. Vol. 12*. Academic Press, New York, 1983. P. 1
81. И.А.Семюхин, Б.В.Страхов, А.И.Осипов. *Курс химической кинетики*. Изд-во МГУ, Москва, 1995
82. Д.А.Франк-Каменецкий. *Журн. физ. химии*, **14**, 1653 (1940)

83. R.N.Pease. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5106 (1930)
84. М.С.Зискин. Докл. АН СССР, **34**, 279 (1942)
85. Н.Н.Семенов. *Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва*. Мысль, Москва, 1969
86. *Физическая химия*. (Под ред. Б.П.Никольского). Химия, Ленинград, 1987
87. П.К.Сенчанин, В.С.Бабкин, А.В.Борисенко. *Физика горения и взрыва*, **33** (6), 3 (1997)
88. A.V.Trotsyuk. In *Gaseous and Heterogeneous Detonation Science to Application*. ENAS Book Publ., Moscow, 1999. P. 163
89. В.В.Азатян, Н.В.Андреева, А.И.Эльнатанов. *Хим. физика*, **7**, 821 (1988)
90. A.A.Borisov, V.M.Zamanskii, V.V.Lisnianskii, G.I.Skachkov, D.Ya.Troshin. In *Proceedings of the 22th International Symposium on Combustion*. Pittsburgh, 1988. P. 903
91. Л.Д.Петрова, В.В.Азатян, А.Н.Баратов. В кн. *Горение и взрыв*. Наука, Москва, 1976. С. 587
92. J.Warnatz. In *Proceedings of the 24th International Symposium on Combustion*. Pittsburgh, 1992. P. 553
93. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. (Eds N.Peters, B.Rogg). Springer-Verlag, Berlin, 1993
94. N.Egolfopoulos, C.K.Law. In *Proceedings of the 24th International Symposium on Combustion*. Pittsburgh, 1992. P. 137
95. С.М.Фролов, П.Фурманский, П.Волянский. *Хим. физика*, **15** (12), 75 (1996)
96. I.Brailovski, G.Sivashinski. *Combust. Sci. Technol.*, **130**, 201 (1997)
97. A.A.Borisov, S.J.Sumskoi. *Advanced Computations and Analysis of Combustion*. ENAS Book Publ., Moscow, 1997. P. 300
98. V.N.Gamezo, D.Desbordes, E.S.Oran. *Shock Waves*, **9**, 11 (1999)
99. В.И.Димитров. *Простая кинетика*. Наука, Новосибирск, 1982
100. В.Т.Гонтковская, И.С.Гордополова, Н.И.Озерковская. *Физика горения и взрыва*, **24** (1), 53 (1988)
101. U.Maas, J.Warnatz. *Combust. Flame*, **74**, 53 (1988)
102. D.G.Vlachos. *Combust. Flame*, **103**, 59 (1995)
103. В.В.Азатян. *Кинетика и катализ*, **37**, 512 (1996)
104. В.В.Азатян. *Пожаро-взрывобезопасность*, **3** (4), 13 (1994)
105. В.В.Азатян, А.А.Вартанян, В.А.Калканов, А.А.Шавард. *Хим. физика*, **8**, 1290 (1989)
106. Д.А.Франк-Каменецкий. *Журн. физ. химии*, **13**, 738 (1939)
107. А.Н.Иванова, З.С.Андреанова, В.В.Азатян. *Хим. физика*, **17** (8), 91 (1998)
108. Т.М.Шапринская, Ю.И.Пятницкий, В.В.Азатян. *Кинетика и катализ*, **28**, 1504 (1987)
109. Ю.И.Пятницкий, В.В.Азатян, Н.А.Болдырева, Т.М.Шапринская. *Хим. физика*, **7**, 235 (1988)
110. Ю.И.Пятницкий. *Кинетика и катализ*, **27**, 1081 (1986)
111. L.Petrov, K.Tenchev, G.V.Speranskaya, G.A.Savel'eva, N.M.Popova, D.M.Shopov. *Appl. Catal.*, **40** (1), 27 (1988)
112. W.Kordilewski, S.K.Scott. *Combust. Flame*, **57**, 127 (1984)
113. T.M.Cain. *Combust. Flame*, **111**, 124 (1997)
114. Я.С.Киселев, В.Я.Киселев. *Пожаро-взрывобезопасность*, **1** (1), 3 (1992)
115. А.Н.Баратов, Е.Н.Иванов. *Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности*. Химия, Москва, 1979
116. В. В. Мольков. Дис. д-ра техн. наук. ВНИИПО МВД СССР, Москва, 1991
117. А.Н.Баратов, В.А.Пчелинцев. *Пожарная безопасность*. Изд-во Ассоциации строительных вузов, Москва, 1997
118. В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян, В.И.Калачев, С.Н.Копылов, А.Г.Мержанов. *Хим. физика*, **17** (2), 117 (1998)
119. В.В.Азатян, А.Г.Мержанов. В кн. *Химическая физика на пороге XXI века*. (Под ред. А.Е.Шиловой). Наука, Москва, 1996. С. 74
120. В.В.Азатян, Э.Д.Замышевский, Ю.Н.Шебеко, В.Ю.Навцеля, С.Н.Копылов. *Пожаро-взрывобезопасность*, **6** (1), 18 (1997)
121. В.В.Азатян, Ю.Н.Шебеко, В.Ю.Навцеля, Э.Д.Замышевский, Д.Ю.Шебеко. *Журн. физ. химии*, **68**, 670 (1999)
122. В.В.Азатян, Н.Н.Семенов. *Кинетика и катализ*, **13**, 17 (1972)
123. М.Ю.Синев, Л.Я.Марголис, В.Н.Корчак. *Успехи химии*, **64**, 373 (1995)
124. V.V.Azatyany, H.Gg.Wagner, G.K.Vedeshkin. In *Advances in Experimentation and Computations of Detonations. (Abstracts of Reports of International Colloquium)*. St. Petersburg, 1998. P. 109
125. В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян, Н.М.Павлов, Р.П.Ростунова, Т.В.Трофимова. *Кинетика и катализ*, **32**, 1031 (1991)
126. J.Bittner, K.Kohse-Höigaus, U.Meier, S.Kelm, Th.Just. *Combust. Flame*, **71**, 41 (1988)
127. J.E.M.Goldsmith. In *Proceedings of the 22th International Symposium on Combustion*. Pittsburgh, 1988. P. 1403
128. В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян. *Кинетика и катализ*, **27**, 1086 (1986)
129. M.Koshi, N.Nishida, Y.Murakami, H.Matsui. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4473 (1993)
130. А.Г.Мержанов, Е.Г.Зеликман, В.Г.Абрамов. Докл. АН СССР, **180**, 639 (1968)
131. Е.Г.Зеликман. *Физика горения и взрыва*, **4**, 663 (1968)
132. А.А.Вартанян. Дис. канд. хим. наук. ИСМ АН СССР, Черногловка, 1991
133. В.В.Азатян, В.Т.Гонтковская, А.Г.Мержанов. *Физика горения и взрыва*, **9**, 163 (1973)
134. В.В.Азатян. *Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **30** (1), 4 (1985)
135. Н.И.Озерковская. Дис. канд. физ.-мат. наук. ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1988

NON-ISOTHERMIC REGIMES OF BRANCHED CHAIN PROCESSES AND THEIR CHEMICAL CONTROL

V.V.Azatyany

*Institute of Structural Macrokinetics and Material Science, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)962-0025*

An analytical review on nonisothermal branching-chain reactions is presented. Characteristic features of these processes, resulting from the common action of the reaction chain avalanche and self-heating, are considered within the concepts of the modern theory. New data are described indicating, that the branching-chain mechanism factor in gas combustion processes not only at very low pressures, as it was accepted earlier, but at atmospheric and at higher pressures as well. Specific character of the temperature dependence of the rate of branching-chain reaction is revealed. Discovery of a special chain combustion mode, chain thermal explosion, are considered. The efficiency of the chemical control of chain combustion any mode, including explosion, flame propagation and its transition to detonation using highly efficient non-corrosive inhibitors is demonstrated.

Bibliography — 135 references.

Received 15th March 1999