

КИНЕТИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ РАЗВИВШЕГОСЯ ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ

В. В. Азатян, И. А. Болодьян*, С. Н. Копылов*, Н. М. Рубцов,
Ю. Н. Шебеко*

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
azatyan@ism.ac.ru

*Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России,
143900 Балашиха

Показано, что цепно-тепловой взрыв является неотъемлемым свойством разветвленно-цепного горения, обусловленным одновременным действием цепной лавины и саморазогрева, который в определенных условиях также становится прогрессивно ускоряющимся. Попытка отрицать это явление равносильна отрицанию теплового взрыва. Явление наблюдается также в отсутствие конвекции. Разветвленно-цепной механизм реакции лежит в основе всех режимов газофазного горения водородсодержащих соединений с кислородом. Результатом этого являются ингибирование и прототирование распространения пламени, указывающие на необходимость учета конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей.

Ключевые слова: конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей, ингибирование, цепно-тепловой взрыв, цепная лавина, воспламенение.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было предсказано и впоследствии в различных разветвленно-цепных процессах (РЦП) обнаружено наличие двух кинетических режимов развившегося цепного горения, обусловленное одновременным действием двух ускоряющих реакцию факторов: цепной лавины и саморазогрева реагирующей газовой смеси [1–5]. Закономерности этих режимов и условия их реализации исследовались экспериментально и теоретически в различных условиях протекания процессов (см., например, [1–9]). Один из этих режимов, вызванный тем, что наряду с цепной лавиной прогрессирующей характер приобретает также накопление тепла в системе (саморазогрев), был назван цепно-тепловым взрывом [8]. В работе [10] сделана попытка отрицать наличие двух режимов цепного горения. При этом в основном рассматривается статья [9], посвященная изучению концентрационных пределов цепно-теплового взрыва при атмосферном давлении. Авторы [10] полагают, что наблюдаемые закономерности вызваны лишь конвекцией. Но это не обоснование. Прежде чем рассмотреть основные утверждения авторов [10], кратко изложим суть явления.

КИНЕТИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ

Как известно, воспламенение и развившее-

ся горение определяются как кинетический режим прогрессивного самоускорения химической реакции (см., например, [11]). Этот режим может реализоваться под действием двух ускоряющих реакцию факторов: лавинного размножения активных промежуточных продуктов (цепное воспламенение) или прогрессивно ускоряющегося накопления в реакционной системе тепла, выделяющегося в ходе реакции (тепловое воспламенение) [11–14].

Известно также (см., например, [12, 13]), что для реализации теплового воспламенения и горения необходимо, чтобы система не только нагревалась за счет химической энергии исходных реагентов, но и чтобы нагревание было ускоряющимся. Для этого требуется одновременное выполнение следующих условий:

1) превышение скорости тепловыделения (q_+) над скоростью теплоотвода из системы (q_-):

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

2) более сильное ускорение тепловыделения по сравнению с ускорением теплоотвода в ходе повышения температуры:

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

Здесь

$$q_+ = WQ, \quad (3)$$

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

где W — скорость реакции, Q — тепловой эффект, S и V — площадь поверхности и объем реактора, α — коэффициент теплоотдачи, T и T_0 — соответственно температуры реакционной смеси и стенок реактора [11–13]. Знаки равенства в (1) и (2) относятся к критическому условию теплового воспламенения. Одновременное выполнение соотношений (1) и (2) означает не просто разогрев реакционной системы, а прогрессирующе ускоряющийся характер этого разогрева, т. е. прогрессивно ускоряющееся повышение температуры. Если ускорение очень резкое, то этот режим называют также тепловым взрывом (см., например, [11–14]).

Явление теплового взрыва, естественно, относится не только к неподвижной горючей смеси.

Другой тип воспламенения обусловлен прогрессирующим ускорением размножения химически активных промежуточных продуктов цепного процесса — свободных атомов и радикалов в реакциях, происходящих при их участии [12]. Эти активные частицы являются носителями реакционных цепей (НЦ), размножение которых приводит к разветвлению цепей. Условием реализации цепного воспламенения является превышение скорости размножения НЦ над скоростью их гибели (рекомбинации, адсорбции):

$$f > g - 2(\omega_0 k_+)^{1/2}, \quad (5)$$

где f и g — скорости размножения НЦ в их реакциях с исходными реагентами и гибели НЦ при единичных концентрациях этих частиц, ω_0 — скорость зарождения НЦ в реакциях только исходных реагентов, k_+ — константа скорости квадратичного разветвления [12].

В работах [2, 15] было обращено внимание на то, что при выполнении соотношений (1) и (2) тепловой взрыв реализуется в экзотермических процессах любого типа, и в том числе в цепных реакциях. Если же в ходе цепного горения ($f > g$) из соотношений (1) и (2) выполняется только (1), то единственным лавинным процессом, определяющим развивающееся горение, является цепная лавина. Саморазогрев в этом случае, как было сказано выше, не имеет лавинного характера и сам по себе не может обеспечить горение. Таким образом, в одном из кинетических режимов развившегося цепного горения разогрев системы не имеет лавинно ускоряющегося характера и единственным лавинным процессом, определяющим прогрес-

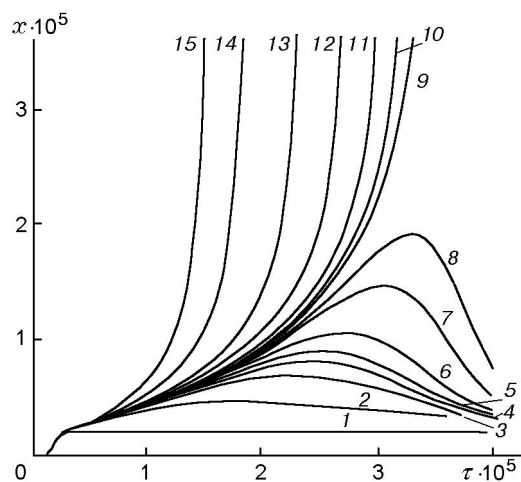


Рис. 1. Кинетика изменения во времени концентрации активных промежуточных частиц (x) в ходе цепного горения при различных значениях отношения скоростей теплового выделения и теплоотвода: χ : 1 — 0; 2 — $0,1 \cdot 10^{-2}$; 3 — $0,123 \cdot 10^{-2}$; 4 — $0,130 \cdot 10^{-2}$; 5 — $0,135 \cdot 10^{-2}$; 6 — $0,137 \cdot 10^{-2}$; 7 — $0,1380 \cdot 10^{-2}$; 8 — $0,1381 \cdot 10^{-2}$; 9 — $0,1382 \cdot 10^{-2}$; 10 — $0,1383 \cdot 10^{-2}$; 11 — $0,1390 \cdot 10^{-2}$; 12 — $0,141 \cdot 10^{-2}$; 13 — $0,150 \cdot 10^{-2}$; 14 — $0,2 \cdot 10^{-2}$

сирующее самоускорение, является цепная лавина. В другом же кинетическом режиме цепного горения, в котором наряду с соотношениями (5) и (1) выполняется также условие (2), саморазогрев системы приобретает прогрессирующий характер, реакция самоускоряется под воздействием двух лавинных процессов, т. е. на фоне цепного горения происходит тепловой взрыв. Очевидно, что при этом темп роста скорости химической реакции, уже протекающей в режиме цепного горения, должен усиливаться и тем резче, чем отчетливее выделяется тепловой взрыв на фоне цепного горения, развившегося до выполнения условия (2).

Вывод о существовании двух указанных кинетических режимов цепного горения подтвержден многочисленными экспериментальными данными по кинетике различных разветвленно-цепных реакций, а также результатами численного решения системы кинетических уравнений, относящихся к цепному горению [1–9]. Для того чтобы выделить роль именно химических факторов, в работах [1, 6, 7] численное решение системы кинетических уравнений РЦП совместно с уравнением теплового баланса проводилось специально без учета градиентов концентраций и температуры. Все решения показывают, что при дости-

жении определенных больших значений скорости реакции и температуры темп роста скорости химической реакции действительно резко возрастает. На рис. 1 в качестве примера приведены характерные результаты работы [3], относящиеся к модельному РЦП. Видно, что при изменении отношения начальных скоростей тепловыделения и теплоотвода (χ) вблизи определенного его значения происходит резкое изменение кинетического режима реакции. Поскольку в системе уравнений специально не учитываются градиенты концентраций, температуры и конвекция, то совершенно очевидно, что наличие двух режимов присуще именно разветвленно-цепному горению и, конечно, не обусловлено конвекцией. Эти и аналогичные результаты, опубликованные позже и другими авторами (см., например, [6, 7]), являются показателем того, что наличие двух режимов цепного горения присуще самой разветвленно-цепной реакции, протекающей в условиях цепной лавины.

Из сказанного выше о двух ускоряющих факторах в цепном горении и о тепловом взрыве при разветвленно-цепном механизме видно, что у авторов [10] не было оснований отрицать наличие двух кинетических режимов реакций цепного горения и тем более приписать наблюдаемые закономерности конвекции.

Наличие двух кинетических режимов цепного горения иллюстрируют и экспериментальные данные [3–5, 8]. В ряде экспериментов реакцию проводили в горизонтальных реакторах небольших диаметров в условиях практически полного отсутствия конвекции и каких бы то ни было градиентов до возникновения цепно-теплового взрыва. В этих опытах давление смеси было в десятки и сотни раз ниже атмосферного. Заранее приготовленная смесь из перепускного объема напускалась в вакуумированный нагретый кварцевый реактор, находящийся в термостате. Горение возникало в результате самовоспламенения. Специальная методика обеспечивала такие задержки самовоспламенения, которые значительно превышали время напуска смеси в реактор. Благодаря этому к началу реакции устанавливались стационарные значения всех параметров газовой смеси. Обеспечивалась также кинетическая область гетерогенного обрыва реакционных цепей, благодаря чему самовоспламенение происходило одновременно по всему объему реактора. В ходе горения регистрировали хемилюминесценцию

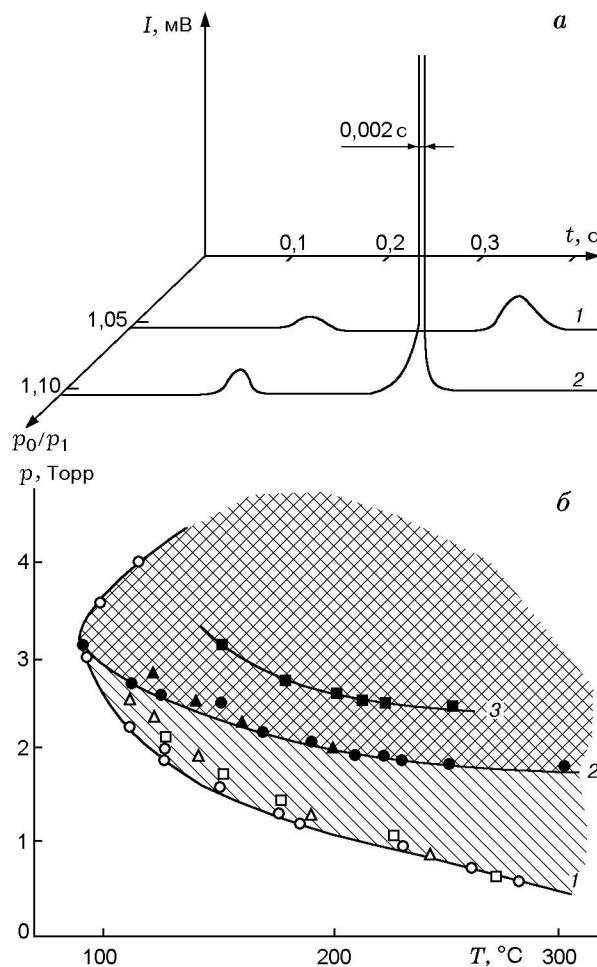


Рис. 2. Два кинетических режима развившегося горения силана:

a — осциллограммы хемилюминесценции при температуре 363 К и двух значениях начального давления смеси; *b* — пределы самовоспламенения (1) и цепно-теплового взрыва (2, 3); 1, 2 — 5 % SiH₄ + 45 % O₂ + 50 % Ar; 3 — 5 % SiH₄ + 45 % O₂ + 50 % He

и давление. Для определения роста температуры в отдельном эксперименте при этих давлениях реакцию проводили в режиме стационарного пламени [16]. Термопара в тонкостенном кварцевом капилляре помещалась вдоль оси реактора. Регистрировалось распределение температуры вдоль пламени.

На рис. 2 представлены осциллограммы интенсивности хемилюминесценции в одной из серий экспериментов по изучению горения силана в замкнутом горизонтальном реакторе диаметром 4 см [4]. Реакция проводилась при давлениях, лишь ненамного превышающих первый предел самовоспламенения, и, значит, рекомбинация атомов и радикалов протекала

гетерогенно. Как известно [12, 13], при цепном горении тепло выделяется в основном при рекомбинации. Поскольку в этих опытах обрыв цепей протекал гетерогенно, основная часть выделившегося тепла отводилась по мере обрыва цепей. Кроме того, в условиях низких давлений температуропроводность газа высока. Этим объясняется тот факт, что до перехода реакции горения в режим цепно-теплового взрыва рост температуры не превышал $4 \div 5$ °С. Обусловленный этим незначительный рост давления компенсировался его снижением, вызванным уменьшением числа молей смеси в ходе реакции [16, 17].

В опытах, относящихся к рис. 2, реакцию проводили в режиме двукратного воспламенения каждой порции смеси, впущенной в реактор [4]. Ранее методом раздельного фотометрирования было показано, что первое самовоспламенение, обусловленное гетерогенным разветвлением реакционных цепей, локализовано у поверхности реактора, а второе, благодаря кинетической области обрыва цепей, протекает во всем объеме [17]. Из рис. 2 видно, что при $p_0/p_1 = 1,05$ время достижения максимальной интенсивности хемилюминесценции, т. е. максимальной скорости реакции, составляет $\cong 50$ мс. Легко убедиться, что при этих давлениях ($\cong 2$ Торр) и радиусе реактора 2 см характерное время теплоотвода в десятки раз меньше. Как было сказано выше, благодаря этому и гетерогенному характеру обрыва цепей саморазогрев не превышает нескольких градусов (меньше 1,3 % начальной температуры).

Из второго пика хемилюминесценции на осциллограмме 2 видно, что при давлении, на 5 % превышающем давление в первом опыте, реакция переходит в режим более резкого саморазогрева, проявляющегося в почти скачкообразном усилении хемилюминесценции, достижении очень большой ее интенсивности и сокращении продолжительности. Таким образом, при варьировании начального давления вблизи определенного его значения происходит резкое изменение скорости и других характеристик реакции. Аналогичные закономерности, относящиеся к самовоспламенению водорода и моногермана в небольших горизонтальных реакторах при гетерогенном обрыве цепей в кинетической области, описаны в работах [3, 5, 8]. Все эти данные, как и результаты, представленные на рис. 1, показывают, что наличие двух режимов горения, наблюдаемых также в отсутст-

вие конвекции и сколько-нибудь заметных градиентов, является особенностью самой неизотермической разветвленно-цепной реакции, вызванной одновременным действием двух ускоряющих реакцию факторов. Совершенно очевидно, что эта причина, заложенная в самом разветвленно-цепном механизме экзотермической реакции, не может быть принципиально устранена наличием градиентов и конвекции. Последние могут лишь изменить условия реализации этих кинетических режимов. Эти изменения — предмет дальнейшего изучения.

Отметим, что в работе [9], которую упоминают авторы [10], приведены ссылки на описанные выше экспериментальные данные, но авторы [10] эти данные не заметили. Однако и без приведенных выше результатов экспериментов и расчетов очевидно, что отрицание возможности разных режимов цепного горения равносильно отрицанию или теплового взрыва при разветвленно-цепном механизме, или цепного горения. Между тем реальность обоих явлений хорошо известна, их теория изложена в курсах химической кинетики и горения.

Резкость перехода реакции из одного режима в другой проявляется по-разному в зависимости от условий ее протекания и рассматриваемой макроскопической характеристики горения. В определенных условиях наблюдается вырождение цепно-теплового взрыва [5], подобно вырождению теплового взрыва, описанного в [18].

Резкие изменения характеристик реакции при варьировании начальных условий обнаружены и в некоторых работах других авторов, изучавших горение при атмосферном давлении [19, 20], что видно, например, из рис. 3, построенного по данным рисунка III-6 работы [19]. Естественно, наблюдается также влияние ингибиторов на условия перехода из одного режима в другой и на интенсивность горения. При этом эффективность воздействия определяется именно способностью молекул добавки уводить из зоны реакции атомарный водород и тем самым ускорять обрыв реакционных цепей [8, 21–23].

Как отмечалось в [24, 25], различие кинетических режимов не ограничивается различием скоростей и значений саморазогрева. В силу очень малой продолжительности реакции в режиме цепно-теплового взрыва ($\cong 1$ мс) тепло из центральной части реактора не успевает отводиться, возникают большие градиенты темпе-

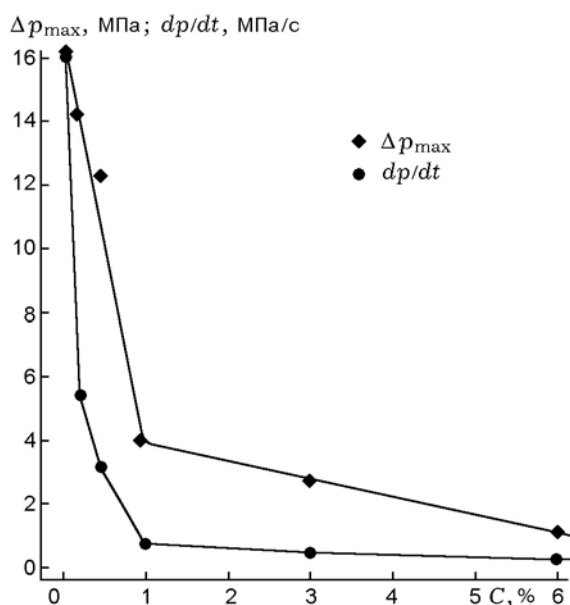


Рис. 3. Зависимости Δp_{\max} и dp/dt от объемного содержания топлива (C) (по данным рис. III-6 работы [19])

ратуры, концентраций НЦ и скоростей реакции. Градиенты становятся заметными при переходе горения в цепно-тепловой взрыв и облегчают его развитие. Об этом свидетельствуют также данные, полученные с использованием метода раздельного фотометрирования [17]. Поэтому для более полного описания явления необходимо решение уравнений с частными производными [24, 25].

Обратим внимание на то, что в своей статье авторы [10], возражая против цепно-теплого взрыва, со ссылкой на нашу работу пишут: «...нет конкретных данных о том, что при концентрациях водорода ≈ 19 и 55% выполняется условие (8а) ($f = g$), которое, по мнению авторов, является условием перехода с одного режима на другой». Однако условием перехода развившегося горения из одного режима в другой, например, вблизи 19% H_2 , является не условие (8а), а одновременное выполнение соотношений $dq_+/dT \geq dq_-/dT$ и $q_+ \geq q_-$, представляющих собой известное условие теплового взрыва. Это специально отмечено нами в [9]. Из цитированной выше фразы авторов [10] видно, что они не различают условия цепного воспламенения ($f = g$) и теплового взрыва.

Прежде чем рассмотреть утверждение в [10], показывающее фактическое признание

двух режимов горения, заметим, что саморазогрев — это повышение температуры реакционной системы за счет химической энергии исходных реагентов. Путь, по которому химическая энергия реагентов превращается в тепло, не меняет смысла саморазогрева.

Авторы [10] пишут: «Критические условия, разделяющие два кинетических режима, о которых говорится в [1], в принципе, могут достигаться во время адиабатического сжатия свежей смеси перед фронтом пламени, но не за счет саморазогрева». Между тем очевидно, что поскольку адиабатическое сжатие, разогревающее свежую смесь перед фронтом пламени, осуществляется работой за счет химической энергии исходных реагентов, то такой разогрев не что иное, как саморазогрев. Кроме того, для того чтобы сжатие было адиабатическим, необходимы большие скорости пламени и, значит, реакции. А для того чтобы условия этого режима были критическими (как их называют авторы [10]), нужно, чтобы в определенном интервале начальных условий скорость реакции изменялась резко. Таким образом, признание того, что саморазогрев (адиабатический и перед фронтом пламени) может привести к интенсивному режиму с критическими условиями, есть, по существу, признание наличия двух режимов развившегося горения.

Реальность возникновения при определенных условиях теплового взрыва при разветвленно-цепном механизме настолько очевидна, что вместо отрицания этого явления следовало бы задаться вопросом, почему оно не было обнаружено ранее. Это было отмечено нами в работе [9].

Ошибки статьи [10] не ограничиваются отрицанием наличия двух кинетических режимов цепного горения и теплового взрыва при цепной реакции. Ниже рассматриваются другие приведенные в этой статье утверждения, также противоречащие фактам и известным положениям теории.

О НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ УТВЕРЖДЕНИЯХ РАБОТЫ [10]

I. В начале статьи авторы [10], выступая против общепринятого представления о послойном характере развития пламени, утверждают, что механизмы самовоспламенения и воспламенения во фронте пламени принципиально различаются, и мотивируют это так: «...активные добавки, существенно влияющие

на самовоспламенение горючих смесей, практически не влияют на нормальную скорость распространения пламени». И еще: «...в процессе поиска добавок, влияющих на нормальную скорость распространения пламени водорода или углеводородов, не удалось обнаружить ни одного вещества, промотирующего горение, хотя такие химически активные добавки — промоторы — не редкость для процесса самовоспламенения».

Эти утверждения, по существу отрицающие определяющую роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в распространении пламени, находятся в коренном противоречии с многочисленными экспериментальными фактами, в том числе полученными в ИХКиГ СО РАН, а также представленными на рис. 2 статьи [10]. Они противоречат и известному из теории основному выражению нормальной скорости пламени.

О влиянии ингибиторов на скорость пламени сообщалось, например, в работах [26, с. 161], [27–30].

Прямыми показателями влияния ингибиторов на распространение пламени являются многочисленные опубликованные факты сужения концентрационных пределов распространения пламени под влиянием ингибиторов. Действительно, такое влияние есть не что иное, как предотвращение ингибитором распространения пламени в смесях определенного состава, т. е. уменьшение скорости пламени до нуля. Об этом говорится также и в «Избранных трудах» Я. Б. Зельдовича [26, с. 161].

Отрицание влияния ингибиторов на скорость пламени противоречит одному из основных положений теории горения: симбатному характеру зависимости нормальной скорости пламени от интеграла функции тепловыделения и, значит, от кинетических характеристик реакции [13, с. 90], [11, с. 309]. Из этой зависимости видно, что ингибитор, увеличивая скорость обрыва цепей, тем самым замедляет реакцию и, соответственно, уменьшает нормальную скорость пламени. Иллюстрацией этому служат приведенные в работе [22, с. 213] данные по ингибированию этаном ламинарного пламени смесей H_2 с O_2 при одновременной регистрации концентраций атомов H и радикалов HO_2 методами ЛМР и ЭПР, а также интенсивности горения. Известно, что относительные эффективности влияния различных ингибиторов на данную реакцию в режимах самовоспла-

менения и распространения пламени коррелируют между собой и с константами скорости реакций захвата ингибитором активных центров цепей (см., например, [22, 23, 28, 30]).

Примерами, показывающими промотирование распространения фронта горения органических соединений, являются работы [31–33].

Известно промотирование распространения пламени и в других процессах горения, в том числе при горении оксида углерода (см., например, [14, фиг. 501], [26, с. 152]).

Промотирование самовоспламенения, которое авторы [10] признают, означает интенсификацию реакции. Поэтому отрицание влияния на нормальную скорость пламени равносильно отрицанию известной зависимости нормальной скорости пламени от скорости реакции [13, с. 90].

Из влияния ингибиторов и промоторов на распространение пламени очевидно, что учет конкуренции разветвления и обрыва цепей как важного фактора необходим при рассмотрении также этого режима горения.

II. Авторы [10] считают, что мы отождествляем самовоспламенение с другими формами начала горения, в том числе — с зажиганием локальным источником. Между тем мы не только учитываем различие между самовоспламенением и локальным зажиганием, но и в зависимости от задачи используем одно или другое из этих явлений. Например, как было сказано выше, в работах [1–7] специально создавали условия для того, чтобы горение начиналось путем самовоспламенения. На измерении пределов самовоспламенения основан и разработанный нами метод определения абсолютных значений констант скорости [22], применяемый и другими исследователями. В работе же [9] для локального воспламенения мы специально использовали источники иницирования разного типа и располагали их в разных реакторах по-разному для сравнения эффекта. Вместе с тем использование термина «воспламенение» для точечного иницирования распространения пламени в литературе, в том числе в трудах основоположников [12–14], вопреки утверждению авторов [10], правильно и несколько не противоречит общепринятому определению этого понятия [34].

В работах, в которых мы рассматривали не условия возникновения горения, а особенности распространения пламени, процессы переноса учитывались (см. ниже), вопреки утвержде-

ниям в [10]. Кроме того, мы никогда не считали температуру воспламенения постоянной величиной.

III. Один из доводов авторов [10] против цепно-теплого взрыва заключается в том, что, по их мнению, на пределе взрыва должен наблюдаться скачок нормальной скорости распространения пламени, который в литературе не описан. Однако они не приводят данных, которые показали бы необходимое для цепно-теплого взрыва совместное выполнение условий (1), (2) и (5) в распространяющемся пламени. Это реализуется далеко не всегда. Выше было сказано также о вырождении цепно-теплого взрыва.

Говоря об адиабатическом нагреве и критических условиях двух кинетических режимов, авторы [10] не рассматривают скорости пламени в этих условиях. Между тем переход дефлаграции в детонацию изучался многими, и начинается он скачкообразным изменением скорости пламени при варьировании начальных условий в определенном интервале.

В реакторе, описанном в работе [9], детонации не может быть и одного цепно-теплого взрыва недостаточно для детонации. Вместе с тем для того, чтобы дефлаграция переходила в детонацию и реакция успевала обеспечивать энергией ударную волну, ее скорость должна сначала очень резко возрасти.

Как было показано выше, утверждения авторов [10], что «такого скачка нормальной скорости в экспериментах не обнаружено», прежде всего, противоречит многочисленным фактам. Но и без этого такие доводы крайне не убедительны, поскольку, как известно, большинство известных теперь закономерностей ранее тоже никто не наблюдал или же на них не обращали внимания.

IV. Необоснованно отрицая представление о послыном характере воспламенения при ламинарном распространении пламени, авторы [10] эту известную из фундаментальных трудов интерпретацию приписывают только нам. Между тем в монографиях Н. Н. Семенова [13, с. 561] и Б. Льюиса и Г. Эльбе [14, с. 181] приведено убедительное объяснение того, что каждый горящий слой газа после воспламенения под воздействием предыдущего горящего слоя становится источником зажигания следующего, пока не горящего слоя. В [14] приведены также иллюстрации непрерывной последовательности воспламенения слоев, получен-

ные с использованием скоростной фотосъемки распространения пламени (фотографии 5.18–5.20, 5.27, 5.28). Начальную стадию горения в каждом слое справедливо называют воспламенением [13, 14] (см. также: Вильямс Ф. А. Теория горения. М.: Наука, 1971). Но этот процесс ни авторы [13, 14], ни мы никогда не считали и не называли самовоспламенением. Более того, на с. 222 монографии [22] мы обращали внимание на существенную роль распространения пламени в условиях опытов по изучению горения водорода при атмосферном давлении. На с. 198 монографии [22] сказано, что при рассмотрении распространения пламени в работах [35, 36] мы решали краевую задачу для системы нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка, представляющих собой законы сохранения вещества и, естественно, включающих члены $\frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right)$. Приведены система уравнений, граничные условия их решения, перечислены некоторые результаты.

Таким образом, авторы [10] ошибаются, возражая против обоснованных в монографиях [12, 14] и использованных в [9] представлений о ламинарном пламени. Кроме того, заявляя, будто в наших работах, в том числе в [22], мы считаем возможным рассматривать закономерности распространения пламени без учета массо- и теплопередачи, они опять противоречат фактам.

V. Ошибочно также возражение против учета в [9] критических условий цепного воспламенения при рассмотрении распространения пламени. Выше были приведены примеры наших работ, в которых, вопреки утверждениям авторов, рассмотрение распространения пламени мы проводили путем решения системы соответствующих дифференциальных уравнений второго порядка. В работе же [9] цель совсем другая: рассмотреть факторы, определяющие зависимость концентрационных пределов от химической природы компонентов смеси, изучить роль кинетических факторов в возникновении горения. Возражая против использования условий цепного воспламенения при изучении концентрационных пределов и утверждая, что их можно объяснить только конвекцией, авторы [10] не учитывают, что для появления конвекции необходимо, чтобы горение началось, т. е. произошло воспламенение данного слоя газовой смеси под влиянием соседнего горящего слоя. А для начала горения необ-

Горючее	Q , кДж/моль	β	ВКП, %	НКП, %
C_2H_4	1411	3,0	32,0	3,1
C_2H_5OH	1409	3,0	19,0	4,3

ходимо такое ускорение разветвления цепей за счет разогрева, чтобы выполнялось условие цепного воспламенения — выражение (5). Причем это необходимое условие не зависит от того, каким образом созданы условия превышения величины f над правой частью (5). Именно на основании учета этого общепризнанного требования мы рассматриваем условия воспламенения. Используемый нами подход хорошо известен из фундаментальных монографий (см., например, [12, 13]). Более того, наше объяснение аналогично приведенному Н. Н. Семеновым, рассматривавшим в монографии [12] условия цепного воспламенения (5) при объяснении распространения пламени (с. 561). На этом объяснении основаны приведенные им в указанной монографии дифференциальные уравнения, учитывающие наряду с кинетикой и диффузией. Исследование особенностей распространения пламени с использованием численных методов решения уравнений было проведено в [35] при участии одного из авторов данной статьи. В работе [9] уравнение (5) приведено в контексте объяснения цепной лавины и не является отрицанием роли диффузионного потока.

Возражения авторов [10] против рассмотрения условий цепного воспламенения вызваны тем, что они затрудняются признавать цепной характер горения.

VI. Противоречит фактам также приведенное авторами [10] объяснение узости концентрационных пределов распространения пламени метана по сравнению с пределами водорода, отрицающее роль более интенсивного обрыва цепей при горении метана. В качестве мотивировки они указывают на различие стехиометрических коэффициентов реакций окисления водорода и метана. Ошибочность этой мотивировки нагляднее всего показывают факты. В качестве примера в таблице вместе с верхним и нижним концентрационными пределами (ВКП и НКП) распространения пламени этанола и этилена приведены теплоты сгорания (Q) и стехиометрические коэффициенты (β) реакций с кислородом в расчете на

образование одних и тех же конечных продуктов — CO_2 и H_2O [14]. Из таблицы видно, что при одинаковых стехиометрических коэффициентах и практически равной теплоте сгорания концентрационные пределы этилена намного шире, чем соответствующие пределы этанола [1, 8]. Здесь тоже авторы [10] признают ингибирование только в режиме самовоспламенения, отрицая его в распространении пламени. Таким образом, они опять считают, что данная реакция, лежащая в основе горения, может быть ингибируемой и, значит, цепной только при самовоспламенении. Если же зона горения движется, то реакция будто перестает быть цепной.

VII. В отличие от обоснованного в термодимии и используемого на практике способа авторы [10] сравнивают теплоты сгорания, отнесенные не к молю израсходованного горючего, а к молю израсходованного кислорода. Аргументируют это тем, что «...тепло выделяется при реакции горючего с кислородом», и заявляют, что, говоря о разной теплоте сгорания метана и водорода, мы не учитываем этот факт. Оставляя в стороне вопросы о том, считаем ли мы горение источником тепла и как следует считать теплотворные способности, напомним лишь, что не только мы считаем теплоту сгорания на единицу количества топлива, но и все, кто эти величины использует в науке и технике. В [10] после слов об одинаковом количестве тепла на моль кислорода при горении метана и водорода следует утверждение, что узость пределов распространения метана не связана с более интенсивным обрывом цепей. Мотивировки этому не приводится. Не учитывается также то, что не только распространение пламени, но и самовоспламенение метана происходит в намного более узких условиях по сравнению с водородом (см., например, [37, рис. 22]). Между тем в этом случае затруднено самое начало горения, когда еще нет расходования O_2 и тем более большего его расходования по сравнению с CH_4 , на которое указывают авторы [10] в качестве причины меньшей воспламеняемости CH_4 . Конечно, в более трудном самовоспламенении метана нет и роли конвекции.

Факты и механизм ингибирования метаном горения водорода хорошо известны и представлены в отечественной и зарубежной литературе. Этот механизм приведен также в [9].

VIII. Мы никогда не говорили, что в наших реакторах с относительной длиной мень-

ше 3 возможна детонация водорода с воздухом. Ингибирование детонации водорода с воздухом в длинных трубах при атмосферном давлении описано в [38, 39].

IX. Авторы [10] правы относительно допущенной нами описки при записи времени достижения максимального давления. Эта описка оставалась нами не замеченной, поскольку его абсолютное значение мы нигде не использовали. Конечно, масштаб времени — миллисекунды.

Но мы нигде не говорили, что при всех составах смеси $\Delta p_{\max}/p_0 = \Delta T/T_0$ в зоне пламени. В статье [9] не было отмечено, что величина $\Delta p_{\max}/p_0$ близка к $\Delta T/T_0$ только в смесях, близких по составу к стехиометрической, скорости пламени которых велики и горение адиабатично. Было оговорено, что приближение сделано для оценки, но не объяснено, что температуры в общем случае условные и приведены лишь как показатель сильного изменения интенсивности горения в определенных узких интервалах начальных составов (между 17 и 20 % H_2). Это видно из контекста. Падение интенсивности вызвано, в первую очередь, не тем, что смесь не догорает, а малой скоростью пламени, за время продвижения которого по реактору продукты горения успевают частично остыть. Осциллограммы давления показывают, что в отличие от горения смесей, близких к стехиометрической, время достижения Δp_{\max} в которых не превышает нескольких миллисекунд, при горении, например, смеси с 15 % H_2 время достижения Δp_{\max} близко к 200 мс, что уже сравнимо с временем теплоотвода. Недогорание, на которое указывают авторы [10], является следствием уменьшения скорости реакции, снижения интенсивности горения, падения температуры до такого значения, при котором горение прекращается. Резкие изменения величины Δp_{\max} и, соответственно, осредненной по объему реактора температуры являются показателем такого же снижения интенсивности реакции горения, вызванного увеличением отношения характерных времен реакции и теплоотвода.

Из сказанного видно, что у авторов [10] не было оснований утверждать, будто мы приписываем все указанные в [9] разогревы фронту пламени.

X. Утверждение авторов, что «чисто термодинамические величины» не меняются скачком, противоречит одной из основных законо-

мерностей термодинамики, а именно скачкообразному изменению, например, энтропии и других термодинамических величин, выражаемых первыми производными энергии Гиббса по температуре и давлению. Эти величины изменяются скачком при непрерывном изменении T и p вблизи условий фазовых переходов (см. курсы физической химии, термодинамики). На этих действительно скачкообразных изменениях основан физико-химический анализ, широко используемый в технике и промышленности. При фазовых переходах претерпевает излом даже зависимость «температура — время».

В горении же под скачкообразностью понимают резкие изменения характеристик реакции в узком интервале начальных условий, как это имеет место при тепловом взрыве.

Противоречит термодинамике (в данном случае — первому закону) также утверждение, будто повышение температуры газа в результате сжатия при горении в замкнутом сосуде не является саморазогревом. Действительно, работа на сжатие совершается за счет внутренней энергии реакционной системы, которая превращается в тепло этим путем.

XI. Нет оснований выделять T_{\max} и Δp_{\max} как «чисто термодинамические величины». Действительно, поскольку реакционная система является термодинамической, любые ее параметры, в том числе концентрация и объем, являются термодинамическими. В данном случае называть T_{\max} и Δp_{\max} «чисто термодинамическими» тем более неправильно, поскольку, как было сказано, в общем случае они зависят от скоростей реакции и теплоотвода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наличие двух кинетических режимов цепного горения — неотъемлемое свойство разветвленно-цепных реакций, вызванное совместным действием двух ускоряющих реакцию факторов, способных приобрести лавинный характер: разветвления реакционных цепей и саморазогрева. В одном из этих режимов единственным лавинным процессом является ускоряющееся размножение активных промежуточных частиц. Саморазогрев в этом режиме не является прогрессирующе ускоряющимся. В другом режиме одновременно с цепной лавиной становится прогрессирующим еще и накопление тепловой энергии в системе, температура повышается с ускорением. Попытки

отрицать наличие двух указанных кинетических режимов противоречат основному положению теории теплового взрыва, согласно которому экзотермическая реакция в определенных условиях переходит в режим теплового воспламенения. Гипотеза о возможности объяснения наблюдаемых закономерностей только конвекцией противоречит фактам, показывающим наличие двух режимов в отсутствие конвекции, а также градиентов концентраций и температуры.

2. Возражения авторов [10] против теплового взрыва при цепном механизме во многом вызвано тем, что они не отличают условия теплового воспламенения от условий цепного воспламенения, как это видно из цитированной здесь фразы относительно выражения (8а). Судя по этой и следующей фразам, они неправильно трактуют суть отрицаемого ими цепно-теплового взрыва.

2. Многочисленные факты ингибирования и промотирования горения в режиме распространения пламени показывают, что, вопреки утверждениям в работе [10], конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей играет определяющую роль не только в самовоспламенении, но также в распространении зоны горения. Поэтому учет этой конкуренции необходим при изучении как самовоспламенения, так и распространения пламени. И это вовсе не означает игнорирование явлений переноса.

3. Утверждение что в наших работах, в том числе и в [22], при изучении распространения пламени не учитываются явления переноса, расходится с фактами (см. пп. IV, V).

4. Ряд утверждений авторов [10] противоречит проверенным экспериментально общепризнанным представлениям о послыном характере распространения ламинарного пламени (пп. IV, V), другие — основам термодинамики (пп. X, XI).

5. Вопреки утверждению [10], использование величины Δp_{\max} в качестве показателя интенсивности реакции не означает отождествления осредненной температуры реактора с температурой зоны горения при всех начальных составах смеси (п. IX).

ЛИТЕРАТУРА

1. Азатян В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г. Об условиях возникновения теплового взрыва при протекании разветвленно-цепных реакций // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 2. С. 163–169.
2. Азатян В. В. Длина реакционных цепей и температурная зависимость скорости разветвленно-цепных реакций // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18, № 2. 282–290.
3. Азатян В. В., Калканов В. А., Мержанов А. Г., Шавард А. А. Тепловой взрыв при разветвленно-цепном механизме химического процесса // Хим. физика. 1987. Т. 8, № 6. С. 1696–1707.
4. Азатян В. В., Варганян А. А., Калканов В. А., Шавард А. А. Тепловой взрыв в процессе окисления силана при низких давлениях // Хим. физика. 1989. Т. 8, № 11. С. 1290–1291.
5. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Павлов Н. М. и др. Кинетические закономерности окисления моногермана // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 5. С. 1031–1035.
6. Гонтковская В. Т., Гордополова И. С., Озерковская Н. И. Окисление водорода в неизотермических условиях // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 1. С. 53–61.
7. Озерковская Н. И. Математическое моделирование окисления водорода: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1988.
8. Азатян В. В., Мержанов А. Г. Цепно-тепловой взрыв и его особенности // Химическая физика на пороге XXI века / Под ред. А. Е. Шиловой. М.: Наука, 1996. С. 74–88.
9. Азатян В. В., Болодьян И. А., Шебеко Ю. Н., Копылов С. Н. Особенности критических условий цепно-теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 5. С. 12–23.
10. Бунев В. А., Замациков В. В. О существовании критических условий цепно-теплового взрыва в пламенах // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 3.
11. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
12. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
13. Математическая теория горения / Я. Б. Зельдович, Г. Б. Баренблатт, Г. М. Махвиладзе, В. Н. Либрович. М.: Наука, 1981.
14. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968.
15. Азатян В. В. Роль цепного механизма в воспламенении и горении водорода с кислородом в области третьего предела // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37, № 4. С. 512–520.
16. Azatyan V. V., Kalkanov V. A., Shavard A. A. Mechanism of silane oxidation // Kinetics and Catalysis Lett. 1980. V. 15. P. 367–372.

1. Азатян В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г. Об условиях возникновения теплового взрыва при протекании развет-

17. **Азатян В. В., Айвазян Р. Г.** Гетерогенное самовоспламенение силана с кислородом и участие поверхности в разветвлении цепей // *Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27, № 5. С. 1086–1095.
18. **Мержанов А. Г., Зеликман Е. Г., Абрамов В. Г.** Вырожденные режимы теплового взрыва // *Докл. АН СССР*. 1968. Т. 180, № 3. С. 639–642.
19. **Баратов А. Н., Иванов Е. Н.** Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1979.
20. **Цариченко С. Г.** Обеспечение водородной пожаро-взрывобезопасности ядерных энергетических установок. Дис. ... д-ра ВНИИПО МВД РАН, 1994.
21. **Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Калачев В. И. и др.** Различные кинетические режимы горения водорода в области третьего предела воспламенения и роль разветвления цепей // *Хим. физика*. 1998. Т. 17, № 2. С. 117–126.
22. **Денисов Е. Е., Азатян В. В.** Ингибирование цепных реакций. М.: Изд-во РАН, 1997.
23. **Azatyany V. V., Shebeko Yu. N., Navtseyu V. Y., et al.** Combustion characteristics of gaseous mixtures of combustible gases with air and ozone-safe inhibitors // *Proc. Third Asia — Oceania Symp. Singapore*, 1998. P. 131–141.
24. **Азатян В. В.** Химическое регулирование горения, взрыва и детонации водородо-воздушных смесей // *Наука — производству*. 2001. № 10. С. 38–42.
25. **Азатян В. В.** Новые аспекты химического регулирования воспламенения и горения водорода в различных областях техники // *Материалы Всерос. совещания по водородной технике. Химия горения и взрыва: Материалы науч. семинара*. СПб, 2001. С. 47–51.
26. **Зельдович Я. Б.** Избранные труды. М.: Наука, 1984.
27. **Takahshi K., Sekiujii Y., Inomata T.** Inhibition of combustion by brine-free polyfluorocarbons // *Combust. Sci. Technol.* 1994. V. 102, N 1–6. P. 213–230.
28. **Babushok V., Tsang W.** Inhibitor rankings for alkane combustion // *Combust. Flame*. 2000. V. 123, N 4. P. 488–506.
29. **Бабкин В. С., Вьюн А. В.** Ингибирование водородо-воздушных пламен при высоких давлениях // *Физика горения и взрыва*. 1981. Т. 17, № 5. С. 8–13.
30. **Shebeko Yu. N., Azatyany V. V., Kopylov S. N., et al.** An investigation of the influence of fluorinated hydrocarbons on the laminar burning velocities of hydrogen and methane in air. Fire and explosion hazards // *Proc. of the Third Intern. Seminar. Preston. United Kingdom*, 2001. P. 533–537.
31. **USA pat. N 2,679,544.** Manufacture of Acetylene and Mixture of Acetylene and Hydrogen Cyanide / J. I. Bills. 1954.
32. **Бетев А. С., Карпов В. П., Семенов Е. С.** Влияние молекулярного переноса на турбулентное горение воздушных смесей водорода с углеводородами // *Хим. физика*. 1999. Т. 18, № 3. С. 100–103.
33. **Korobeinicev O. P., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M., Chernov A. A.** Inhibition and promotion of combustion of organophosphorus compounds added to flames of CH₄ and H₂ in O₂ and air // *Combust. Flame*. 2001. V. 125, N 1. P. 744.
34. **Химическая энциклопедия.** М.: Сов. энцикл., 1984. Т. 1. Статья «Воспламенение». С. 828.
35. **Азатян В. В., Новожилов Б. В., Посвянский В. С., Семенов Н. Н.** Скорость и пределы распространения холодного пламени окисления сероуглерода // *Кинетика и катализ*. 1976. Т. 17, № 6. С. 1386–1395.
36. **Azatyany V. V.** The phenomenon of nonthermal propagation of flame and nonlinear branching of chains // *Progress in Astronautics and Aeronautics*. 1997. V. 173. P. 145–155.
37. **Lewis B., Von Elbe G.** *Combustion, Explosions and Flame in Gases*. New York; London: Acad. Press, 1987.
38. **Azatyany V. V., Vedeshkin G. K., Iskra V. A., Aivazian R. G.** Prevention of detonation in hydrogen-oxygen mixtures // *Hydrogen Energy Progress XII: Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference. Buenos Aires, Argentina*, 1998. V. 3. P. 1965–1976.
39. **Азатян В. В., Бакланов Д. И., Гвоздева Л. Г. и др.** Ингибирование развившейся детонации водородо-воздушных смесей // *Докл. РАН*. 2000. Т. 376, № 1. С. 55–58.

Поступила в редакцию 4/IX 2002 г.