

УДК 614.841.12 + 541.126 + 541.128 [546.21 + 541.11] + 621/43.019.2

ОСОБЕННОСТИ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЦЕПНО-ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

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

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

*Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МВД России,
143900 Московская обл., Балашихинский р-н, п. ВНИПО-12

Представлены результаты экспериментального изучения критических условий цепно-теплого взрыва водородовоздушных и метановоздушных смесей. На основе учета особенностей химических механизмов окисления водорода и метана с единых позиций нелинейной теории неизо-термических цепных процессов объяснены наблюдаемые закономерности и, в том числе, различия критических условий воспламенения и взрыва этих горючих веществ. Приведены примеры закономерностей процессов горения в области атмосферного давления, принципиально не описываемых без учета определяющей роли конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей. Показано, что пренебрежение изменениями тепловых эффектов реакций в зависимости от температуры при решении уравнений, используемых для описания процессов горения, может приводить к большим погрешностям.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно, что в зависимости от начальных условий (состава, давления и температуры) разветвленно-цепное горение может протекать в двух различных кинетических режимах [1–4] с четкими границами начальных условий реализации каждого из них. Различие этих режимов проявляется, прежде всего, в скорости самой химической реакции, темпе ее самоускорения и максимальном саморазогреве реагирующего газа, т. е. во всем том, что определяет интенсивность горения. В режиме более интенсивного горения, названном в работе [3] цепно-тепловым взрывом (ЦТВ), время достижения максимальных значений скорости реакции (скорости расхода исходных реагентов) и температуры намного меньше характерного времени теплоотвода из реакционной системы.

В настоящей работе приводятся новые экспериментальные данные, относящиеся к явлению ЦТВ, на примерах окисления водорода и метана, рассматриваются особенности критических условий реализации этого режима горения, их связь с механизмом цепного процесса, особенностями конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей. Рассматриваются также некоторые вопросы учета тепловыделе-

ния при изучении кинетических особенностей процессов горения и взрыва газов.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на двух установках, различающихся способом зажигания горючей смеси, размером и формой реактора. На одной из них велась одновременная высокоскоростная регистрация давления и хемилюминесценции, сопровождающих воспламенение. Реакция проходила в замкнутом вакуумируемом реакторе из нержавеющей стали диаметром 8,5 и высотой 25 см. В большинстве опытов начальное давление смесей равнялось атмосферному, а в части опытов составляло 5 атм. Начальная температура — комнатная. Исследуемые газовые смеси составляли в самом реакторе по парциальным давлениям компонентов с точностью 0,6 %. Смесь поджигали спустя некоторое время после напуска газов, достаточное для полного перемешивания (не менее 40 мин). Для поджига использовался импульсный нагрев нихромовой спирали с диаметром проволоки 0,08 и длиной 30 см. Мощность поджига 0,1 Дж. Система позволяла контролировать и варьировать продолжительность и мощность поджига. Хемилюминесценция регистрировалась с помощью ФЭУ-39 (область длин волн 300 ÷ 600 нм), а изменение давления — малоинерционным пьезодатчиком. Датчики размещались на верхней крыш-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32381а).

ке реактора. Сигналы от датчиков поступали на двухканальный цифровой запоминающий осциллограф С9-16 с временем дискретизации 20 нс. С целью определения конечной степени превращения исходных реагентов после завершения горения отбиралась проба на хроматографический анализ. Измерялось также остаточное давление смеси.

Поскольку в ходе окисления H_2 число молей реакционной смеси монотонно уменьшается, очевидно, что рост давления, сопровождающий развивающееся горение, вызывается только саморазогревом реагирующего газа. Поэтому рост давления является показателем повышения температуры и, следовательно, интенсивности горения. Отсутствие роста давления после инициирующего импульса — показатель отсутствия реакции, что подтверждается также отсутствием хемилюминесценции и результатами хроматографического анализа. В качестве показателя интенсивности реакции рассматривали максимальный рост давления Δp_{\max} и максимальную скорость нарастания давления $(dp/dt)_{\max}$. Показателем скорости реакции служила также интенсивность хемилюминесценции.

На другой установке использовался шаровой реактор из нержавеющей стали объемом $\approx 4,2$ л. Зажигание осуществлялось искрой мощностью 2 Дж. За хемилюминесценцией наблюдали лишь визуально. Процедура эксперимента в остальном аналогична описанной выше и соответствует ГОСТ 12.1.044-89.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как видно на рис. 1, распространение пламени водорода в воздухе в первом реакторе наблюдается при объемных концентрациях $[H_2]_0 = 5 \div 75\%$, что хорошо согласуется с известными из справочной литературы экспериментальными данными (см., например, [5, 6]). Максимальное для изученных смесей значение Δp_{\max} соответствует начальной концентрации водорода $[H_2]_0 \approx 30\%$, т. е. для смесей, близких к стехиометрическому составу. Видно также, что при постепенном увеличении $[H_2]_0$ в исходной смеси до 18% значение Δp_{\max} (и, следовательно, интенсивность горения) плавно возрастает. При $[H_2]_0 > 18\%$ рост Δp_{\max} (и, значит, максимального саморазогрева) резко усиливается и продолжается до $[H_2]_0 = 30\%$. Также резко усиливается рост максимальной интенсивности хемилюминесценции. Горение смесей,

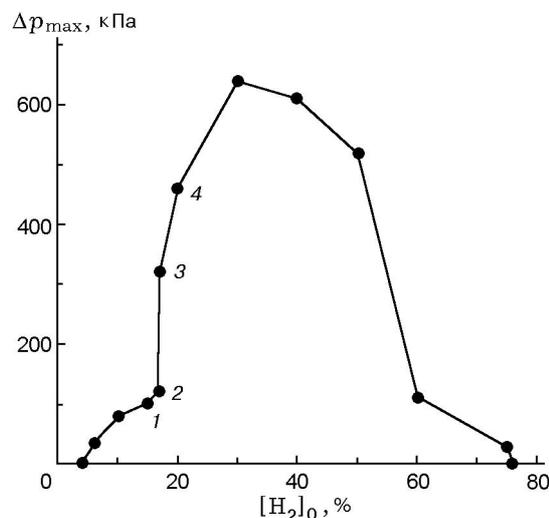


Рис. 1. Зависимость максимальной интенсивности горения водородозудной смеси от начального содержания H_2

содержащих $18 \div 60\%$ водорода, сопровождается резким звуком (своеобразным «стук»). Как видно из рис. 1, при увеличении $[H_2]_0$ с 18 до 30% Δp_{\max} возрастает на 200%, при последующем увеличении лишь на 1% рост Δp_{\max} составляет 260%. Зависимость максимальной интенсивности хемилюминесценции (I_{\max}) от начального состава смеси имеет аналогичный характер. При горении смесей с $[H_2]_0 = 18 \div 60\%$ время достижения I_{\max} значительно меньше характерного времени теплоотвода, оцененного по известному уравнению Эйнштейна — Смолуховского. Как известно [3, 4], скачкообразный рост интенсивности горения наблюдается также при уменьшении содержания ингибитора в горючей смеси, что является другим проявлением зависимости критических условий ЦТВ от состава смеси.

На рис. 2 представлена зависимость Δp_{\max} от состава водородозудной смеси на установке со сферическим реактором. Видно, что и в этом эксперименте в области богатых смесей наблюдаются два режима горения с резким переходом реакции из одного режима в другой вблизи значения $[H_2]_0 = 59\%$. При этом результаты измерений в диапазоне $[H_2]_0 = 20 \div 60\%$ количественно совпадают с данными, полученными на первой установке, т. е. при меньшей мощности поджига, как это показывает сравнение координат точек на рис. 1, 2 при содержании водорода больше 20%. В области бедных смесей скачкообразный рост Δp_{\max} смещен к нижнему концентрационному пределу.

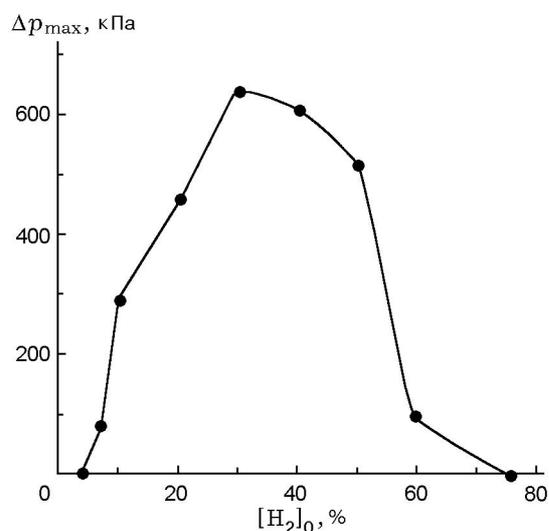


Рис. 2. Зависимость максимальной интенсивности горения водородовоздушной смеси от начального содержания H₂ при большой мощности инициирующего импульса

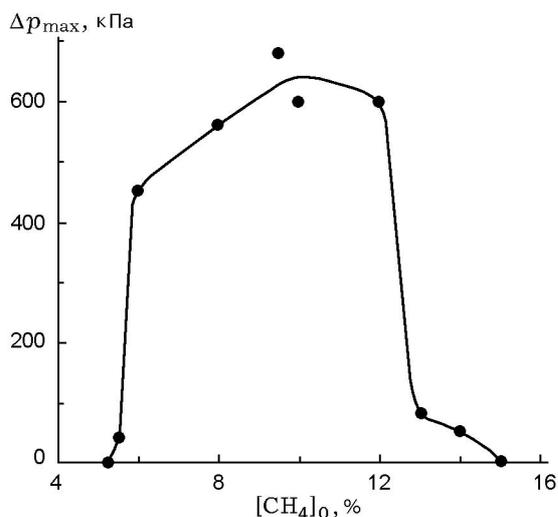


Рис. 3. Зависимость максимальной интенсивности горения метановоздушной смеси от начального содержания горючего

На рис. 3 приведены данные по определению максимального давления взрыва метана в воздухе в сферическом реакторе (энергия зажигания ≈ 2 Дж). Полученные в эксперименте концентрационные пределы распространения пламени метановоздушных смесей (5,3 и 15 %) согласуются с известными данными [5, 6]. Причины того, что концентрационные пределы распространения пламени метановоздушных смесей значительно уже пределов для водородовоздушных смесей, обсуждаются ниже.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для удобства дальнейшего изложения и интерпретации результатов рассмотрим сначала факторы, определяющие ЦТВ и условия его реализации. Известно [7, 8], что воспламенение и развивающееся горение определяются как кинетический режим прогрессирующего самоускорения быстрого химического процесса, т. е. режим, в котором одновременно увеличиваются скорость и ускорение реакции:

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

где W — скорость химического процесса, t — время. До последнего времени в теории горения в качестве фактора, способного при давлениях выше десятых и сотых долей атмосферного давления привести к воспламенению и горению, рассматривали практически лишь саморазогрев реакционной смеси, находящийся в положительной обратной связи со скоростью реакции (см., например, [5, 7–21]). Необходимым условием такого воспламенения, называемого тепловым, является одновременное выполнение соотношений

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

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

где q_+ и q_- — скорости тепловыделения в результате химической реакции и теплоотвода соответственно, T — температура.

Другим фактором, способным вызвать воспламенение, является лавинообразное размножение активных промежуточных частиц — свободных атомов и радикалов — в их быстрых реакциях с исходными молекулярными реагентами, а в некоторых процессах — также и между собой [7]. Это разветвленно-цепное воспламенение, в котором реакции активных частиц — свободных атомов и радикалов — регулярно чередуются, образуя реакционные цепи, а сами частицы являются носителями цепей. До недавнего времени было принято считать, что роль разветвленно-цепного механизма в процессах горения и взрыва газов существенна лишь при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления. Пределами цепного самовоспламенения считали только первый и второй пределы (см., например,

[5, 7–21]). В работах [22, 23], однако, было обращено внимание на то, что регенерируемость свободных атомов и радикалов в их реакциях с молекулярными реагентами, способность этих активных частиц размножаться, а также большие константы скорости их реакций, намного превышающие константы скоростей реакций валентно-насыщенных соединений между собой, обуславливают предпочтительность цепного воспламенения и горения по сравнению с тепловым не только при низких давлениях, но и в области атмосферного и более высоких давлений. Были получены экспериментальные данные, подтверждающие этот вывод и показывающие определяющую роль цепного механизма во всех режимах горения при высоких давлениях (см., например, [3, 4, 23–26]).

В режиме горения в силу высоких концентраций носителей цепей и их большой реакционной способности исходные реагенты расходуются практически только в реакциях с этими активными частицами и, соответственно, скорость цепного процесса равна

$$W = k_p[B]n, \quad (4)$$

где $[B]$ — концентрация исходного реагента, участвующего в лимитирующей стадии горения; n — концентрация носителей цепей; k_p — эффективная константа скорости разветвления, обычно характеризующая и лимитирующую стадию цепного процесса в целом.

Таким образом, закономерности цепного горения определяются в основном особенностями изменения концентраций активных промежуточных частиц. Это изменение описывается известным из работы [7] уравнением

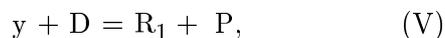
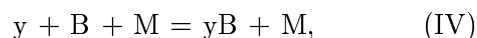
$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + (f - g)n + k_+n^2. \quad (5)$$

Здесь ω_0 — скорость зарождения цепей в реакциях, протекающих при участии только исходных реагентов; k_+ — эффективная константа скорости разветвления при взаимодействии активных частиц между собой [7]; f и g — соответственно скорости линейного разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации n , описываемые выражениями

$$f = 2k_p[B], \quad (6)$$

$$g = k_7[B][M] + k_8[D], \quad (7)$$

где k_7 и k_8 — константы скоростей реакций носителей цепей (y) следующих типов:



в ходе которых образуются радикалы yB и R_1 , обладающие малой реакционной способностью по отношению к подавляющему большинству молекулярных реагентов по сравнению с активными частицами H , O и OH и приводящие в основном к обрыву цепей; M — любая третья частица, отводящая энергию рекомбинации от радикала yB ; D — молекулярный реагент, например ингибитор; P — конечный молекулярный продукт [7, 26].

В горении водорода в качестве реакции (IV) выступает стадия



Из уравнения (5) следует, что критическое условие цепного воспламенения определяется выражением

$$f \geq g - (\omega_0 k_+)^{1/2}, \quad (8)$$

где знак равенства соответствует пределу воспламенения [7]. Поскольку реакции, протекающие при участии только валентно-насыщенных молекул, за редчайшим исключением крайне медленны и, значит, скорость ω_0 очень мала, то в отсутствие интенсивного искусственного иницирования даже при наибольшем из известных значений k_+ второй член правой части намного меньше g и реальным условием цепного самовоспламенения является выражение

$$f \geq g. \quad (8a)$$

Поэтому в дальнейшем изложении, за исключением специально рассматриваемого случая, фигурирует выражение (8a).

Два режима цепного горения

Рассмотрим сначала протекание процесса, иницированного источником умеренной мощности. При давлениях, сколько-нибудь заметно превышающих первый предел самовоспламенения, например выше 10 Торр, цепное горение сопровождается значительным саморазогревом в результате выполнения соотношения (2). Температурная зависимость константы скорости разветвления цепей и, в силу выражения (6), величины f значительно сильнее

температурной зависимости величины g . Более того, при тримолекулярном обрыве цепей величина g уменьшается (хотя и слабо) с ростом температуры. Поэтому при повышении температуры разность $f - g$ увеличивается, в результате возрастает темп роста концентраций промежуточных частиц, что следует также из уравнения (5). Соответственно усиливается ускорение цепного процесса в целом, т. е. горение интенсифицируется. Однако, если при этом не выполняется условие (3), то единственным фактором, определяющим прогрессирующий характер ускорения горения, будет цепная лавина, реализующаяся благодаря выполнению условия (8а) и дополнительно усиливающаяся саморазогревом (см. условие (2)).

Зависимость скорости разветвленно-цепного процесса от температуры в режиме горения выражается следующей функцией [27, 28]:

$$\frac{W}{[B]} = k_p n_0 \exp \int_{t_0}^t \left[f_0 \exp \left(- \frac{E_p}{RT} \right) - g \right] dt, \quad (9)$$

где t_0 — время, соответствующее начальным стадиям горения, когда уже можно пренебречь величиной ω_0 в выражении (5), т. е. $t_0 \cong 2/(f - g)$; E_p — энергия активации разветвления; f_0 — предэкспоненциальный множитель скорости разветвления цепей. Очевидно, что подынтегральная функция представляет собой разность $f - g$, входящую также в выражение (5) и определяющую эффективность обратной связи между скоростью изменения концентраций активных частиц и абсолютной величиной этих концентраций.

Как известно, скорость кондуктивного теплоотвода возрастает с температурой линейно (см., например, [7, 8]). Зависимость же скорости тепловыделения от температуры явно нелинейна и определяется зависимостью от температуры скорости химического процесса, а также его теплового эффекта. Поэтому в ходе горения могут достигаться такие большие скорости реакции и высокие температуры, при которых выполняются не только условия (2) и (8а), но и условие (3). В этом случае наряду с лавинообразным размножением свободных атомов и радикалов при повышении температуры выше критического значения $T_{кр}$ (рис. 4) разность $q_+ - q_-$ начинает увеличиваться, причем всё сильнее, т. е. возрастает и ускорение

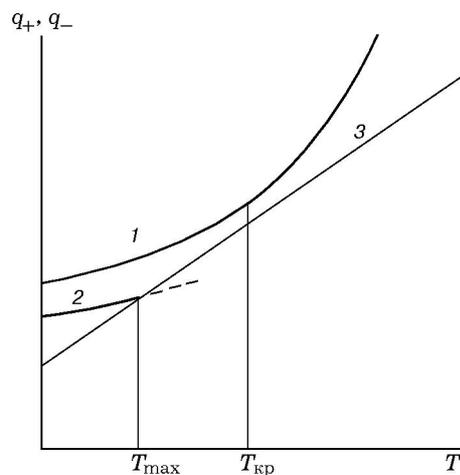


Рис. 4. Зависимость скоростей тепловыделения (1, 2) и теплоотвода (3) от температуры:

T_{max} — максимальная температура, достигаемая в ходе горения, не переходящего в ЦТВ; $T_{кр}$ — критическая температура перехода в ЦТВ

накопления тепловой энергии в системе. Обратим внимание на следующее обстоятельство. В реакциях простых типов горение обусловлено лишь саморазогревом (т. е. является тепловым) и реализуется, только если вместе с уравнением (2) выполняется и условие (3). Поэтому процесс с самого начала протекает при $T > T_{кр}$ (см. рис. 4). В отличие от этого, цепное горение, для реализации которого необязательно выполнение условий (2) и (3), может протекать и при $T < T_{кр}$. Повышение температуры выше критической в разветвленно-цепном процессе приводит к тому, что наряду с цепной лавиной лавинообразно ускоряется во времени и накопление тепловой энергии в системе. Таким образом, цепно-тепловой взрыв возникает на базе уже развившегося цепного горения. Это одно из основных отличий ЦТВ от «чисто» теплового горения и взрыва. Выполнение условий (3) и (8а) и вызванная этим «тепловая лавина» в дополнение к цепной означают переход реакции в другой кинетический режим, который характеризуется намного более интенсивным самоускорением реакции, чем это достижимо без выполнения условия (3). Это означает, что скорости реакции и тепловыделения также должны быть значительно больше, что и наблюдается в экспериментах [1–4] и настоящей работы. Если в ходе горения указанные критические значения температуры и скорости реакции не достигаются, цепное горение завершается, не переходя в режим взрыва (кривая 2

на рис. 4). Очевидно, что в «чисто» тепловом, т. е. нецепном горении, наличие двух различных кинетических режимов исключено. Свидетельством того, что в обоих режимах процесс остается разветвленно-цепным, является, например, тот факт, что, варьируя только конкуренцию разветвления и обрыв цепей с помощью ингибиторов, удается не только управлять переходом горения из одного режима в другой, но и регулировать интенсивность взрыва [4]. Границы областей начальных условий реализации двух описанных режимов выражены четко.

Оценим разогрев смеси в опытах, результаты которых соответствуют точкам 1 и 2 на рис. 1. Пренебрегая уменьшением числа молей в результате реакции и считая приближенно, что воспламенение происходит одновременно во всем объеме, воспользуемся соотношением

$$\Delta T = T_0 \Delta p / p_0, \quad (10)$$

где T_0 — начальная температура (295 К), p_0 — начальное давление (100 кПа).

Учитывая эти значения T_0 и p_0 , с помощью выражения (8) получаем, что максимальные разогревы ΔT в точках 1–4 (см. рис. 1) равны соответственно 300, 900, 1350 и 1850 К. При увеличении начального содержания H_2 выше 52 % максимальный саморазогрев резко уменьшается и при $[H_2]_0 = 60\%$ составляет лишь ≈ 300 К. Заметим, что такая оценка несколько занижает значения ΔT , поскольку, как было сказано выше, горение сопровождается уменьшением числа частиц в замкнутом реакторе. Вблизи концентрационных пределов это практически не сказывается на результатах расчета ΔT , поскольку начальное содержание одного из исходных реагентов составляет лишь несколько процентов и, значит, еще меньшую долю смеси составляет израсходованное количество этого компонента. Таким образом, при изменении $[H_2]_0$ от концентрационных пределов до стехиометрического значения уменьшение числа молей смеси несколько сглаживает рост Δp_{\max} , и поэтому его скачкообразное изменение сильнее, чем это отмечено выше.

Следует ожидать, что в концентрационных областях, соответствующих различным кинетическим режимам горения водорода, резко различаются скорости распространения пламени. Характеристики ЦТВ указывают на то, что дефлаграционное горение переходит в детонацию лишь в случае, когда процесс протекает в режиме ЦТВ. На это указывает как

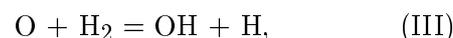
близость концентрационных пределов ЦТВ к известным пределам детонации (см., например, [4, 5]), так и достигаемые в этом режиме температуры, характерные для детонации (см. приведенный выше результат расчета саморазогрева по выражению (10) в опыте 4, соответствующем цепно-тепловому взрыву).

Влияние состава смеси на пределы ЦТВ

Учет цепного механизма процесса позволяет объяснить зависимость пределов ЦТВ от состава горючей смеси. Очевидно, что условие (3) выполняется тем легче, чем сильнее зависимость от температуры скорости цепной реакции в целом и, следовательно, скорости тепловыделения. Из выражения (9) видно, что эта зависимость резко усиливается с увеличением подынтегральной функции, т. е. разности скоростей разветвления и обрыва цепей. В процессе горения водорода наиболее эффективное разветвление цепей реализуется в стехиометрической смеси и в смесях, несколько более богатых водородом. Обусловлено это следующим. В этой области составов смесей за актом размножения свободных валентностей



следуют реакции



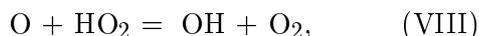
в которых число свободных валентностей не увеличивается, но бирадикал (атом O) заменяется двумя активными частицами и тем самым реализуется разветвление. Эти реакции характеризуются большими значениями констант скоростей. Поэтому фактически каждый акт (I) приводит к реализации разветвления цепей по реакциям (II) и (III). Кроме того, концентрации атомов O и радикалов OH в таких смесях намного меньше концентрации атомов H. Поэтому с образованными в реакции (IVa) радикалами HO_2 реагирует, главным образом, атомарный водород. Эта реакция протекает в основном по пути регенерации активных частиц [29]:



Таким образом, в этих смесях, помимо легкости реализации разветвления по реакциям

(II) и (III), уменьшена также фактическая скорость обрыва цепей по реакции (IVa) благодаря реакции (VI). Конечно, общее энерговыделение в этих смесях велико, так как концентрации реагентов близки к значениям, соответствующим стехиометрическому составу.

Рассмотрим сначала горение смесей, бедных водородом. Радикалы HO_2 , отличающиеся малой реакционной способностью в реакциях с валентно-насыщенными соединениями, очень интенсивно реагируют с атомами H , O и радикалом OH : эффективные энергии активации этих реакций не превышают 6 кДж/моль, предэкспоненциальные множители составляют $3 \cdot 10^{-11}$ и $5 \cdot 10^{-11}$ молекула/см³ соответственно [29]. Поэтому в смесях, бедных водородом, становится заметной роль реакций активных частиц OH и O с радикалом HO_2 :



приводящих к уничтожению свободных валентностей и тем самым представляющих собой обрыв цепей. В реакции (VIII) бирадикал (атом O) заменяется монорадикалом OH , в силу чего реакция является обрывом цепи. В результате этих реакций разветвление происходит не при каждом акте (I) размножения свободных валентностей, а лишь в тех случаях, когда образующиеся в этой стадии атомы O и радикалы OH вступают в реакции (II) и (III) развития цепей, а не в реакции (VII) и (VIII). Соответственно эффективная константа скорости разветвления равна константе скорости стадии (I), умноженной на произведение долей тех атомов O и радикалов OH , которые реагируют с H_2 :

$$k_p = k_1 \left(\frac{k_2[\text{H}_2]}{k_2[\text{H}_2] + k_6[\text{HO}_2]} \frac{k_3[\text{H}_2]}{k_3[\text{H}_2] + k_7[\text{HO}_2]} \right). \quad (11)$$

Из выражения (11) видно, что с уменьшением содержания H_2 величина k_p уменьшается. В силу того, что согласно выражению (9) от эффективной константы разветвления k_p экспоненциально зависят как скорость цепного процесса, так и зависимость этой скорости от температуры, при недостатке H_2 вместе с k_p еще сильнее уменьшается скорость процесса, ослабевают ее

зависимость и зависимость скорости тепловыделения от температуры. В результате при содержании H_2 в смеси ниже некоторого значения неравенство (3) перестает выполняться и цепное горение не переходит в ЦТВ. Поскольку зависимость W и dW/dT от эффективного значения k_p очень сильная [30], концентрационная граница ЦТВ имеет фактически критический характер.

Обратимся теперь к области богатых горючим смесями, состав которых близок к верхнему пределу. Из-за недостатка O_2 уменьшается скорость реакции (I) размножения свободных валентностей. Уменьшение концентрации O_2 , т. е. величины $[B]$, входящей в качестве множителя в величину f_0 , приводит также к резкому снижению скорости реакции, скорости тепловыделения и их зависимости от температуры. Поэтому при содержании H_2 выше некоторого значения перестает выполняться условие (3) и ЦТВ не реализуется.

Конечно, на зависимость критических условий ЦТВ от состава смеси влияют также теплопроводность и в меньшей мере теплоемкость исходной смеси. Однако, как было показано выше, определяющими факторами являются разветвленно-цепной механизм, конкуренция размножения и гибели активных промежуточных частиц. Это подтверждают и данные работ [3, 4], в которых показано, что незначительные добавки (десятые доли процента) ингибитора существенно снижают интенсивность взрыва и даже полностью устраняют его.

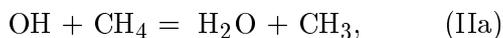
Критические условия ЦТВ метана

Изучалась зависимость интенсивности горения от начального состава смеси топлива с воздухом при начальном давлении 1 атм. Обратим внимание на то, что мольная теплота сгорания и, следовательно, количество тепла, выделившегося в единице объема газовой смеси с данной мольной (объемной) долей горючего, при горении углеводородов в несколько раз больше, чем при горении водорода. Поэтому, если бы тепловыделение было основным фактором, определяющим закономерности воспламенения и горения, это должно было бы проявиться в более широкой концентрационной области распространения пламени для углеводородов по сравнению с концентрационными пределами для H_2 . Между тем концентрационные пределы распространения пламени в смесях метана (так же, как и других углеводородов) с

воздухом значительно уже, чем в водородовоздушных смесях [5, 6], как это видно из сравнения данных рис. 3 с данными рис. 1, 2.

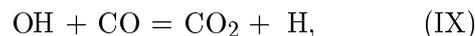
На рис. 3 наблюдается также резкий изгиб кривой зависимости Δp_{\max} от содержания горючего в исходной смеси в области верхнего концентрационного предела и слабо заметный изгиб перед резким скачком в области нижнего предела. В смесях, в которых $5,5 < [\text{CH}_4]_0 < 13\%$, время достижения максимальной температуры (максимального давления) не превышает характерное время теплоотвода из реактора. В этой реакции окисления также наибольшее значение Δp_{\max} соответствует стехиометрическому составу горючей смеси. По значениям Δp_{\max} видно, что разогревы здесь почти такие же, как и при цепно-тепловом взрыве водорода. Таким образом, в зависимости от начального состава смеси горение метана, как и горение водорода, протекает в двух кинетических режимах, сильно различающихся максимальными скоростями, температурами и полями этих величин, интенсивностями хемилюминесценции. Концентрационные области реализации этих кинетических режимов разделены четкими границами, причем область ЦТВ значительно уже, чем при горении водорода, так же как и область распространения пламени. Эти закономерности показывают, что главным фактором, определяющим скорость и другие основные характеристики процессов горения и взрыва водорода и углеводородов, является не тепловыделение, а особенности химического механизма [30].

Узость концентрационных областей воспламенения и ЦТВ смесей метана с воздухом по сравнению с соответствующими областями водородовоздушных смесей можно объяснить, если учесть, что и в этом процессе определяющим является разветвленно-цепной механизм. Так же как и при горении H_2 , вне области ЦТВ саморазогрев лишь усиливает цепную лавину, а внутри области ЦТВ вместе с цепной реализуется и тепловая лавина. Особенность механизма окисления метана, отличающая его от механизма окисления водорода, состоит в том, что радикалы CH_3 , образующиеся в реакциях



являющихся аналогами реакций (II) и (V) в процессе горения H_2 , намного менее способны

привести к разветвлению, чем атомы H , образующиеся в стадиях (II) и (III) при окислении H_2 . Поэтому в данном случае эффективное значение k_p существенно меньше, чем в процессе окисления H_2 . Кроме того, атомарный водород, образующийся в ходе окисления метана по реакции



вступает не только в реакцию (I) с O_2 , которая приводит к образованию очень активных частиц OH и O , но реагирует и с метаном:



т. е. заменяется радикалом, который, как было сказано выше, гораздо менее способен привести к разветвлению или развитию цепей. В результате реакция (X) в существенной мере выступает как обрыв цепей, что означает увеличение удельной скорости обрыва g (самоингибирование [26]). Малая реакционная способность радикалов CH_3 в стадиях регенерации активных носителей цепей H , O и OH является причиной известного ингибирующего действия метана на горение H_2 (см., например, [31, 32]). Таким образом, при одном и том же отношении объемных долей горючего и окислителя в процессе горения метана эффективное значение k_p и, следовательно, f меньше, чем в реакции горения H_2 . Как было сказано выше, удельная скорость обрыва g при окислении метана больше. Это затрудняет выполнение условия воспламенения (8a) и приводит к наблюдаемой узости концентрационной области распространения пламени.

То обстоятельство, что при окислении CH_4 значения f меньше, а g больше по сравнению с соответствующими значениями при окислении H_2 , указывает на затрудненность реализации не только воспламенения, но и цепно-теплого взрыва. Действительно, уменьшение разности $f - g$, входящей в показатель экспоненты в выражении (9), означает более слабую зависимость скоростей реакции и тепловыделения от температуры и, следовательно, указывает на затрудненность выполнения условия (3) ЦТВ. Все это и приводит к более узким концентрационным областям ЦТВ и воспламенения CH_4 , а также других углеводородов с воздухом по сравнению с аналогичной областью водородовоздушных смесей. Конечно, саморазогрев и здесь вносит существенный вклад в горение, поскольку

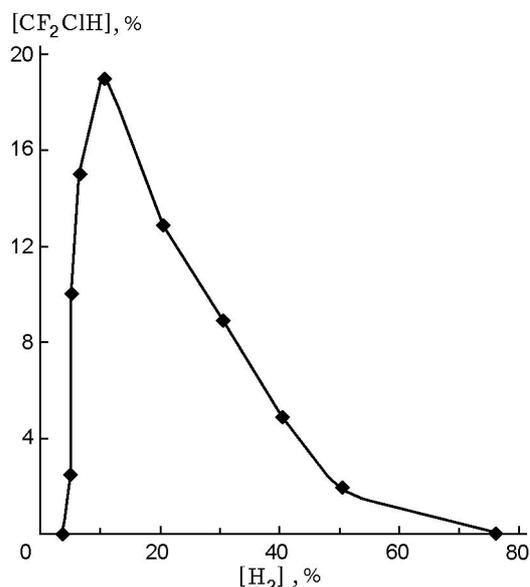


Рис. 5. Зависимость критической концентрации дифторхлорметана от содержания H_2 в водородовоздушной смеси

ускоряет разветвление цепей и усиливает цепную лавину. Но определяющим фактором являются именно цепная лавина и особенности ее развития.

Роль мощности иницирования

Рассмотрим причины зависимости интенсивности горения в области нижнего концентрационного предела распространения пламени от мощности иницирующего импульса. Очевидно, что если начальный состав смеси отклоняется от стехиометрического, то в ходе горения это отклонение монотонно усиливается и концентрации исходных компонентов приближаются к критическим значениям, соответствующим нижнему и верхнему концентрационным пределам ЦТВ. Если в результате расходования исходных реагентов скорость разветвления цепей и, следовательно, скорость процесса в целом уменьшаются настолько, что выполнение соотношения (3) становится невозможным, то горение не переходит в режим ЦТВ.

Экспериментальные данные, а также анализ кинетической схемы показывают, что интенсивность горения в области нижнего концентрационного предела распространения пламени сильнее зависит от состава смеси, чем в области верхнего предела. Показателем максимальных значений скорости разветвления це-

пей и интенсивности горения для данного состава смеси является, например, количество ингибитора, необходимое для подавления воспламенения. Из рис. 5 видно, что при изменении начального содержания H_2 количество ингибитора, необходимое для предотвращения воспламенения, в области нижнего предела изменяется сильнее, чем в области верхнего предела. Этим объясняется то, что в области богатых смесей зависимость Δp_{\max} от концентрации водорода слабее, чем в области бедных смесей, как это видно на рис. 2.

При увеличении энергии иницирования сокращаются времена достижения критических температур и критической скорости процесса, необходимые для выполнения условия (3). Соответственно уменьшаются доли израсходованных к этому времени исходных реагентов. Поэтому при сильном иницировании режим ЦТВ наступает при начальных составах, более далеких от стехиометрического, чем при слабом иницировании, при котором вещества из-за вялотекущей реакции успевают существенно израсходоваться в ходе горения. Это и видно на рис. 1 и 2: увеличение энергии зажигания смещает левую ветвь кривой $\Delta p_{\max}([H_2])$ в сторону меньших концентраций водорода. Поскольку зависимость интенсивности горения (критического содержания ингибитора) от концентрации водорода в области богатых смесей значительно слабее, увеличение энергии иницирования на этой ветви кривой практически не сказывается.

Объяснить смещение нижнего предела ЦТВ в область бедных смесей при большой интенсивности иницирования только сильным увеличением скорости зарождения цепей (ω_0) затруднительно, поскольку в этом случае должна была бы стать заметной и роль отрицательного члена в критическом условии воспламенения (8). В результате должна расширяться и концентрационная область распространения пламени. Но, как видно из рис. 1 и 2, этого не происходит; как нижние, так и верхние концентрационные пределы в обеих сериях опытов совпадают между собой и, как сказано выше, совпадают со справочными данными. Более того, в этих сериях опытов совпадают и оба предела цепно-теплового взрыва. На невозможность объяснения смещения нижнего предела только увеличением ω_0 указывает также одинаковый скачкообразный рост Δp_{\max} у верхнего концентрационного предела в обеих

сериях опытов. Более убедительно объяснение, основанное на учете того, что сильный разогрев смеси при таком источнике инициирования больше всего ускоряет энергоемкую реакцию



В результате этой реакции усиливается регенерация атомарного водорода, осуществляющего акт (I) размножения носителей цепей и, что важнее, снижается концентрация HO_2 и соответственно уменьшается возможность протекания реакций обрыва (VI) и (VII), роль которых, как было сказано выше, существенна в области бедных горючим смесей.

Наличие двух различных кинетических режимов разившегося горения — одна из тех закономерностей, которые невозможно объяснить без учета ведущей роли цепного механизма. Ниже приведены и другие примеры общих закономерностей газофазного горения водородсодержащих и других соединений, принципиально не объяснимых с позиций только теплового самоускорения и вместе с тем получивших объяснение при учете определяющей роли цепного механизма [30]:

— ингибируемость и промотируемость горения во всех его режимах, включая воспламенение, взрыв, распространение пламени и детонацию; — зависимость основных характеристик воспламенения и горения от химических свойств контактирующей твердой поверхности, в том числе от ее «предыстории»: гистерезисы критических условий воспламенения, периодов индукции и кинетики горения, наблюдаемые как при низких, так и при атмосферном и более высоких давлениях [5, 12, 26, 33, 34];

— намного более широкие концентрационные пределы воспламенения (распространения пламени), ЦТВ и детонации водородовоздушных смесей по сравнению со смесями углеводородов, несмотря на то, что мольная (объемная) теплопроводная способность водорода в несколько раз меньше [5, 6];

— чрезвычайно сильная зависимость скорости реакции от температуры («закон двойной экспоненты») [27, 28], принципиально отличная от закона Аррениуса;

— неестественно большие «энергии активации» и предэкспоненциальные множители, сильно зависящие от условий протекания данного химического процесса при представлении температурной зависимости удельной скорости

реакции аррениусовской функцией.

Первые три закономерности являются прямыми показателями ведущей роли цепного механизма, конкуренции разветвления и обрыва цепей в процессах газофазного горения. Без учета этой конкуренции сильно ограничен круг объяснимых закономерностей и условия, при которых эти объяснения не противостоят другим фактам. Кроме того, в этом случае расчетные параметры в значительной мере оказываются лишь эмпирическими, относящимися только к данной реакции горения и лишь к рассматриваемым условиям ее протекания. При этом значения некоторых из них (например, «энергии активации» и «предэкспоненциального множителя») часто лишены физического смысла. Одной из наиболее часто встречающихся форм решительного отрицания роли цепной лавины в горении при не очень низких давлениях является утверждение о согласии тех или иных экспериментальных данных с расчетами, проведенными без учета реакционных цепей. Действительно, утверждение о согласии принятой модели, не учитывающей тот или иной фактор, эксперименту равносильно отрицанию роли этого фактора в процессе, по крайней мере в рассматриваемых условиях. Обратим внимание также на то, что при использовании простых реакционных схем рассматриваются лишь отдельно взятые закономерности без учета тех особенностей этого же процесса, которые принципиально не описываются такой схемой (некоторые из таких особенностей были перечислены выше).

Некоторые замечания о численном решении систем уравнений горения

При численном решении систем кинетических уравнений в ряде работ в реакционную схему включают большое число всевозможных, в том числе несущественных, реакций между компонентами реакционной системы. Некоторые из этих реакций, в принципе, являются стадиями реакционных цепей. Однако до последнего времени, за редким исключением, роль цепного и теплового факторов не анализировалась или же, если давление сколько-нибудь заметно превышало второй предел воспламенения по давлению, утверждалось, что воспламенение и горение имеют тепловую, а не цепную природу (см., например, [35]). Нередко в последующих работах эти же авторы ограничивались рассмотрением одностадийной реакции,

утверждая при этом, что результаты такого расчета находятся в хорошем согласии с экспериментом. Очевидно, что такое утверждение равносильно отрицанию роли цепного механизма.

Примечательно также, что в работах по численному решению систем уравнений, описывающих горение газов, наличие двух кинетических режимов не было зарегистрировано (см., например, [35]) даже после публикаций [1–4, 36], сообщающих об обнаружении ЦТВ в экспериментах и расчетным путем. Возможно это объясняется тем, что в такого типа работах обычно ставится цель лишь сравнить рассчитанные и измеренные значения той или иной характеристики процесса (чаще всего, периода индукции).

Отметим также, что в большинстве работ по изучению горения путем решения систем уравнений нет информации об учете зависимости теплового эффекта от температуры. Между тем, поскольку

$$q_+ = WQ, \quad (12)$$

где Q — тепловой эффект, очевидно, что изменение скорости тепловыделения q_+ в ходе неизотермического процесса определяется изменением как W , так и Q . Зависимость же теплового эффекта от температуры определяется известным уравнением Кирхгофа :

$$Q_v = Q_v^0 + \int_{t_0}^t \Delta c_v dT, \quad (13)$$

где Δc_v — суммарное изменение теплоемкости реагирующей смеси при постоянном объеме.

Нетрудно убедиться, что суммарные теплоемкости исходных и конечных компонентов горения обычно различаются настолько, что в результате значительных изменений температуры заметно изменяется тепловой эффект. Например, расчет величины $\Delta c_v dT$ с использованием известных из термохимических таблиц параметров, определяющих зависимость теплоемкостей H_2 , O_2 и H_2O от температуры, показывает, что при повышении температуры от 295 до 1500 К (температура горения) рост теплового эффекта составляет ≈ 14 кДж/моль. Даже если 2/3 этой энергии отводится из реакционной системы, оставшаяся часть обусловит дополнительный рост температуры. Нетрудно убедиться, что такой дополнительный разогрев

смеси на порядок увеличивает рост скорости температуры. Также сильно изменяется скорость тепловыделения. Очевидно, что пренебрежение зависимостью $Q(T)$ сильно влияет и на другие расчетные характеристики процесса, в том числе на скорость тепловыделения и ее зависимость от температуры. Вызванные этим искажения часто не заметны в силу большого числа расчетных параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Азатян В. В., Калканов В. А., Мержанов А. Г., Шавард А. А.** Тепловой взрыв при разветвленно-цепном механизме процесса // Хим. физика. 1987. Т. 6, № 12. С. 1696.
2. **Азатян В. В., Вартанян А. А., Калканов В. А., Шавард А. А.** Тепловой взрыв в процессе окисления силана при низких давлениях // Хим. физика. 1989. Т. 8, № 10. С. 1290.
3. **Азатян В. В., Мержанов А. Г.** Цепно-тепловой взрыв и его особенности // Химическая физика на пороге XXI века. М.: Наука, 1996. С. 74.
4. **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. С. 117.
5. **Lewis B., Von Elbe G.** Combustion, Explosions and Flame in Gases. New York; London: Acad. Press, 1987.
6. **Пожароопасность** веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд. / Под ред. А. Я. Корольченко и А. Н. Баратова. М.: Химия, 1990.
7. **Семенов Н. Н.** О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
8. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
9. **Математическая теория горения** / Я. Б. Зельдович, Г. Б. Баренблатт, Г. М. Махвиладзе, В. Н. Либрович. М.: Наука, 1981.
10. **Вильямс Ф. А.** Теория горения. М.: Мир, 1977.
11. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981.
12. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968.
13. **Химическая энциклопедия.** Т. 1: Статья «Горение». М.: Сов. энцикл., 1984. С. 594; Т. 5: Статья «Цепные реакции». 1998. С. 345.
14. **Babkin V. S., Korzhavin A. A., Bunev V. A.** Propagation of premixed gaseous explosions in porous media // Combust. Flame. 1991. V. 87, N 2. P. 182.

15. **Shmid H. P., Habisreuther P., Leuckel W.** A model for calculating heat release in premixed turbulent flames // *Combust. Flame*. 1998. V. 113, N 1/2. P. 79.
16. **Hernandez Z., Grespo A., Dujm N. J.** Numerical modeling of turbulent jet diffusion flames in the atmospheric surface layer // *Combust. Flame*. 1995. V. 101. P. 113.
17. **Chan S. H., Pan X. C.** Flamelet structure of radiation CH_4 -Air flames // *Combust. Flame*. 1995. V. 102. P. 438.
18. **Kreutz T. G., Law C. K.** Inhibition in nonpremixed counterflowing hydrogen versus heated air: computational study with skeletal and reduced chemistry // *Combust. Flame*. 1998. V. 114, N 3/4. P. 436.
19. **Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И.** Курс химической кинетики. М.: Изд-во Моск. ун.-та, 1995.
20. **Химическая энциклопедия.** Т. 5: Статья «Цепные реакции». М.: Рос. энцикл., 1998. С. 345.
21. **Семенов Н. Н.** Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва. М.: Мысль, 1969.
22. **Азатян В. В.** Разветвленно-цепной характер горения при давлениях в области третьего предела воспламенения // *Пожаро-взрывобезопасность*. 1994. Т. 3, № 4. С. 13.
23. **Азатян В. В.** Роль цепного механизма в воспламенении и горении водорода с кислородом в области третьего предела // *Кинетика и катализ*. 1996. Т. 37. С. 512.
24. **Азатян В. В., Андреева Н. В., Эльнатанов А. И.** Концентрационные пределы распространения пламени и химия горения смесей оксид углерода — кислород — азот // *Хим. физика*. 1988. Т. 7, № 6. С. 821.
25. **Азатян В. В., Замышевский Э. Д., Шебеко Ю. Н. и др.** Некоторые вопросы подбора ингибиторов горения для обеспечения взрывобезопасности водородо-воздушных смесей // *Пожаро-взрывобезопасность*. 1997. Т. 6, № 1. С. 18.
26. **Denisov E. T., Azatyan V. V.** Inhibition of Chain Reactions. London: Gordon and Breach Publishers Company, 2000.
27. **Азатян В. В.** Длина реакционных цепей и температурная зависимость скорости разветвленно-цепных процессов // *Кинетика и катализ*. 1977. Т. 18, № 2. С. 282.
28. **Азатян В. В., Шавард А. А.** Температурная зависимость разветвленно-цепных процессов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. С. 2460.
29. **Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A. et al.** Summary tables of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1 // *Combust. Flame*. 1994. V. 98, N 1. P. 59.
30. **Азатян В. В.** Неизотермические режимы разветвленно-цепных процессов и новые аспекты теории // *Кинетика и катализ*. 1999. Т. 40, № 6. С. 818.
31. **Азатян В. В., Налбандян А. Б., Цуй-Мен Юань.** Определение константы скорости реакции атомов кислорода с метаном // *Кинетика и катализ*. 1964. Т. 5, № 1. С. 201.
32. **Baldwin R. R., Jackson R. R., Walker R. W., Webster S. J.** The use of hydrogen-oxygen reactions in elevating velocity constants // 10th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1965. P. 423.
33. **Соколик А. С.** Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
34. **Воеводский В. В.** Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969.
35. **Гонтковская В. Т., Озеровская Н. И., Гордополова И. С.** Окисление H_2 в неизотермических условиях // *Физика горения и взрыва*. 1988. Т. 24, № 1. С. 53.
36. **Азатян В. В.** Некоторые кинетические особенности разветвленно-цепных процессов в неизотермических условиях // *Физика горения и взрыва*. 1979. Т. 15, № 5. С. 62.

Поступила в редакцию 31/V 2000 г.