

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №5, 2009 Химический журнал Армении

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ЭФФЕКТИВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
УПРАВЛЕНИЯ ГОРЕНИЕМ, ВЗРЫВОМ И ДЕТОНАЦИЕЙ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ**

В. В. АЗАТЯН

Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материало-
ведения РАН
142432 г. Черноголовка Московской обл., ул. Институтская, 8

Проблема управления горением, взрывом и детонацией газов непосредственно связана с чрезвычайной распространенностью этих процессов, а также их важной ролью в технике. До последнего времени способы регулирования различных режимов горения имели в основном нехимический характер (огнепреградители, искрога-сители, разбавление инертными газами и др.). Такие методы и способы имеют огра-ниченное применение, далеко не всегда эффективны. В качестве химических средств использовали галогенпроизводные углеводородов – галоны (хладоны), при-менение которых, однако, ограничено недостаточной их эффективностью. Для по-лучения заметного эффекта подавления горения требуются такие большие добавки хладонов, что их действие не без основания объясняют разбавлением горючей смеси и ростом теплоемкости (например, [1,2]). Хладоны, кроме того, коррозионно агрес-сивны и токсичны.

Отсутствие эффективных химических методов предотвращения воспламенения, взрыва и детонации газов в значительной мере обусловлено состоянием теории, сло-жившимися представлениями об основном факторе, определяющем газофазное горе-ние.

Как известно, воспламенение и развивающееся горение представляют собой ки-нетический режим усиливающегося во времени самоускорения химической реак-ции, приводящего к большим скоростям процесса. В таком режиме одновременно выполняются соотношения:

$$dW / dt > 0; d^2W / dt^2 > 0, \quad (1)$$

где W – скорость реакции, t – время (например, [3-5]).

Два типа факторов, определяющих воспламенение и горение газов

Известно, что к воспламенению и горению способны привести два принципиально разных по своей природе фактора. Одним из них является положительная обратная связь между скоростью реакции и саморазогревом реакционной системы. Воспламенение, вызванное этим фактором и называемое тепловым, реализуется, если тепловыделение от химической реакции превалирует над теплоотводом, и при этом с повышением температуры тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод [6,7].

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

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

Здесь q_+ – скорость тепловыделения в химическом процессе, равная произведению теплового эффекта и скорости реакции; q_- – скорость теплоотвода из системы; T – температура.

Принципиально другим фактором, приводящим к воспламенению, является лавинообразное размножение активных промежуточных продуктов – свободных атомов и радикалов в их периодически повторяющихся реакциях, образующих реакционные цепи:



В этой схеме x , y – свободные атомы и радикалы – носители реакционных цепей (НЦ); A и B – исходные молекулярные реагенты; P – конечный продукт.

Скорость разветвленно-цепного процесса (РЦП) равна:

$$W = -d[B]/dt = \omega_0 + k_p n [B], \quad (4)$$

где t – время; n и $[B]$ – концентрация НЦ и исходного реагента, соответственно; ω_0 – скорость зарождения цепей, т.е. образования НЦ в реакциях только исходных молекул; k_p – эффективная константа скорости лимитирующей стадии, обычно разветвления [6].

Наряду с реакциями регенерации и размножения НЦ вступают также в реакции гибели, т.е. рекомбинируют или адсорбируются. Изменению концентрации этих частиц во времени соответствует уравнение:

$$dn / dt = \omega_0 + (f - g) n. \quad (5)$$

В этом выражении f и g – скорости разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации НЦ, равные:

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

$$g = k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}} [B] [M], \quad (7)$$

где $[M]$ – концентрация газовой смеси, $k_{\text{гет}}$ и $k_{\text{гом}}$ – эффективные величины констант скоростей гетерогенного и тримолекулярного обрыва [6].

Условием цепного воспламенения, т.е. лавинного размножения НЦ, является:

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

Знак равенства определяет условие перехода в режим горения. Соотношение (8) определяет условие воспламенения также при наличии квадратичного обрыва цепей, т.е. когда в выражении (5) присутствует отрицательный член $-k_{\text{кв}}n^2$ [8].

Поскольку зависимость скоростей разветвления и обрыва цепей от концентраций и температуры различна, то с изменением условий протекания процесса изменяются величина разности $f-g$ и соответственно характер закономерностей цепного процесса в целом.

В силу принципиального различия цепного и теплового факторов коренным образом различаются также вызванные ими закономерности горения. Например, цепное горение может протекать даже при сотых и тысячных долях атмосферного давления. Цепному горению присущи 2-3 критических давления воспламенения.

Развитие представлений о факторах, определяющих горение

Длительное время протекание цепного горения экспериментально изучали при давлениях, в сотни раз ниже атмосферного, в отсутствие сколько ни будь заметного саморазогрева. Было общепринятым считать, что в газофазных процессах горения цепной механизм играет важную роль только в этих условиях. Соответственно теория ценных реакций рассматривала лишь изотермическое протекание горения. В формировании представлений о тепловом, не цепном характере горения в условиях саморазогрева важную роль сыграла интерпретация природы третьего предела воспламенения (P_3). Для смесей H_2 с O_2 этот предел находится в области давлений, превышающих 40 кПа, и повышается с понижением температуры, охватывая атмосферное и повышенные давления [6,9,10]. В монографии [6] (стр. 436) говорится: «*Прекрасное согласие между расчетом и опытом не оставляет сомнения в том, что третий предел смесей водорода с кислородом имеет тепловую природу*». Даже в настоящее время считают, что воспламенение и горение в области P_3 имеет не цепной характер и вызвано выполнением соотношений (1) и (2). При численном моделировании газофазного горения в химическую схему процесса часто наряду с большим числом все-

возможных реакций включают также такие, которые можно рассматривать как стадии цепей. Однако, если давление близко к атмосферному, то воспламенение и горение считают не цепными, а тепловыми (например, [11,12]). В монографиях, курсах химической кинетики и физической химии, в энциклопедиях, в статьях пределами цепного воспламенения считают только первый и второй пределы (например, [4-7, 9-15]). Область цепного горения ограничивают этими пределами, которые в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления.

Утверждение о согласии экспериментальных данных с расчетом, проведенным без учета реакций разветвления и обрыва цепей, является одной из распространенных форм отрицания роли цепной лавины в горении газов. Между тем, «согласие» с экспериментом наблюдается только при рассмотрении частной закономерности в узкой области условий протекания процесса, и если при этом в расчетах используется эмпирические параметры, определенные из данных по изучению того же процесса горения при том же допущении о его одностадийности. Такие параметры, ошибочно называемые константой скорости, таковыми не являются: они зависят от времени и концентраций, их значения противоречат физическому смыслу. Например, предэкспоненциальный множитель намного превышает число двойных столкновений.

В ряде работ в принципе говорится о цепном механизме горения в условиях саморазогрева. Однако в этих или последующих работах тех же авторов реакция представляется одной стадией, рассмотрение проводится с использованием уравнений, относящихся только к одностадийным реакциям. Соответственно утверждается, что саморазогрев является единственной причиной самоускорения процесса. Например, в известной монографии [9] утверждается (стр. 52): *«Разветвленные цепные реакции не так уж часто встречаются; к тому же при температурах горения выше 1000°С, которые существуют даже в пламенах разбавленных водород-кислородных смесей, тепловое самоускорение реакции значительно превышает ускорение, связанное с развитием разветвленных цепей. В так называемых горячих пламенах, с которыми обычно приходится иметь дело на практике, самоускорение происходит тепловым, а не цепным путем».*

Таким образом, признание многими авторами наличия атомов и радикалов в горючей смеси вовсе не означает признание также роли цепной лавины в воспламенении и горении.

Между тем, в серии работ, в том числе в [16-21], вопреки сложившимся представлениям, было показано, что при любом давлении саморазогрев становится существенным только после цепного воспламенения в ходе развившегося цепного горения и усиливает цепную лавину. Без реализации лавинного размножения свободных атомов и радикалов в их цепных реакциях ни воспламенение, ни горение не происходят. При этом саморазогрев протекает в режиме тепловой лавины лишь, если скорость реакции цепного горения достигает определенной критической величины.

В обратном случае условие (3) не выполняется до завершения горения. Численным моделированием было показано также, что даже в области атмосферного давления при определенных начальных температурах цепное воспламенение может происходить даже в отсутствие саморазогрева, который становится заметным только в развившемся цепном горении [16].

В [18,19] было обращено внимание на ряд фундаментальных закономерностей газофазного горения в области атмосферного и повышенных давлений, которые принципиально не объяснимы без учета определяющей роли цепной лавины. Это, прежде всего, факт воспламенения и горения H_2 и CH_4 в воздухе, например, при 1000 К. Молекулярные реакции этих веществ с O_2 настолько медленны (энергия активации больше 220 кДж/моль), что характеристическое время тепловыделения на три порядка превышает аналогичное время теплоотвода [19]. Поэтому молекулярные реакции сами по себе не в состоянии обеспечить сколько ни будь заметный саморазогрев и тем более тепловой взрыв.

В рамках теории, не учитывающей определяющую роль цепной лавины, невозможно объяснить также, например, то, что все характеристики горючести водорода намного превышают аналогичные характеристики углеводородов, несмотря на то, что мольная теплота сгорания водорода значительно меньше. Аналогичные противоречия наблюдаются при сравнении горючести других классов соединений. Без учета цепного характера горения никак не объяснимо также подавление воспламенения малыми примесями определенного типа соединений–ингибиторов.

Нами было обращено внимание также на то, что, поскольку определенного типа присадки подавляют воспламенение, то оно является цепным процессом, независимо от теплового режима [17,19]. Было показано также, что при появлении в горящей смеси ингибитора, даже нагретого до температуры пламени, горение прекращается [20,21], т.е. саморазогрев без реакционных цепей не способен также поддержать развившееся горение.

Таким образом, практикуемое до сих пор представление процессов газофазного горения в виде одностадийной реакции является подменой изучаемого процесса принципиально другим, не реальным процессом. Такой подход не в состоянии объяснить многие важнейшие закономерности горения и взрыва даже с качественной стороны. Например, в статьях [22,23], горение H_2 и CO рассматривается как одностадийные тримолекулярные реакции, т.е. без учета их цепного характера, в том числе, цепного самоускорения. В статье же [24] для нахождения условия воспламенения этих газов, вместо условия равенства скоростей разветвления и обрыва цепей, предлагается определить температуру, при которой скорость тепловыделения равна скорости теплоотвода, т.е. при которой выполняется лишь равенство (1). При этом для описания скорости тепловыделения при горении газов использовано уравнение реакции первого кинетического порядка, которое, как известно, не может описать

даже качественную картину протекания разветвлено-цепного горения, в том числе кинетические особенности выделения тепла.

Пренебрежение цепным характером горения газов мотивировали тем, что скорость процесса зависит от температуры экспоненциально, в то время как от концентраций реагентов – лишь в виде степенной функции [3,10]. В работах [18,25], однако, было обращено внимание на то, что в выражение скорости цепного процесса входит концентрация промежуточного продукта (n), скорость размножения которого находится в положительной обратной связи с его концентрацией (см. уравнения (5) и (6)). В результате этого с повышением температуры концентрация НЦ и соответственно скорость процесса возрастают очень резко, по закону «двойной экспоненты»:

$$W/[B]_0 = k_p n_0 \left\{ \exp \int_{t_0}^t f_0 \exp (E_p / RT) g \right\} dt, \quad (9)$$

В этом выражении $[B]_0$ – начальная концентрация исходного реагента; f_0 и E_p – предэкспоненциальный множитель удельной скорости и энергия активации разветвления цепей; R – газовая постоянная; n_0 – концентрация НЦ в момент времени t_0 , после которого можно пренебречь реакцией исходных молекулярных компонентов между собой [18,25].

Из выражения (10), количественно проверенного экспериментально [26], следует, что с повышением температуры роль цепной лавины не уменьшается, а наоборот, возрастает.

Поскольку переход реакции в режим прогрессирующего самоускорения вызван превышением скорости разветвления цепей над скоростью обрыва, то концентрационные пределы распространения пламени определяются прежде всего не снижением температуры смеси около этих пределов, а тем, что вне этих пределов разветвление цепей становится медленнее их обрыва, причем это может происходить, даже если температура не снижается. Распространение пламени обусловлено тем, что горящая зона нагревает соседний слой свежей смеси до температуры цепного воспламенения, и начавшееся в этом слое цепное горение, достигнув большой интенсивности, нагревает следующий слой свежей смеси. Конечно, сказывается также диффузия в свежую смесь активных частиц, если роль нелинейного разветвления цепей существенна. Основной причиной снижения интенсивности горения вблизи пределов является то, что при таких начальных концентрациях исходных реагентов, даже если температуру поддерживать неизменной, скорость разветвления цепей превышает скорость обрыва меньше, чем внутри концентрационной области вдали от пределов.

Благодаря выявлению определяющей роли цепной лавины в процессах газозного горения при любых давлениях и любом режиме саморазогрева стало возможным объяснить практически все наблюдаемые закономерности этих процессов, в том числе не находившие объяснения ранее. Предсказаны и обнаружены новые закономерности. Примером является наличие двух режимов развившегося цепного горе-

ния. При достижении больших скоростей цепного горения величина dq_+/dT становится больше dq_-/dT , т.е. выполняется условие теплового воспламенения, и горение протекает при одновременной реализации двух лавинных процессов: прогрессирующего ускорения размножения активных частиц и прогрессирующего ускорения саморазогрева. Переход в этот режим при варьировании начальных условий имеет критический характер [18,25].

Химическое управление горением, взрывом и детонацией газов

Выяснение определяющей роли цепной лавины в горении и взрыве в условиях, важных для техники, позволило приступить к разработке научных основ и химических методов управления этими процессами на разных стадиях их развития. Эти методы основаны на контролируемом варьировании скоростей конкурирующих между собой реакций разветвления и обрыва цепей с помощью химически активных присадок. Были предложены и испытаны высокоэффективные, коррозионно безопасные ингибиторы, малые количества которых эффективно подавляют горение, взрыв, переход дефлаграции в детонацию и разрушают развившуюся стационарную детонационную волну [18, 27-31].

Как это видно из выражения (5), разность удельных скоростей разветвления (f) и обрыва (g) цепей определяет эффективность обратной связи между величинами $\frac{dn}{dt}$ и l . Это обуславливает экспоненциальную зависимость скорости цепного процесса от разности величин f и g согласно выражению (9). Поэтому даже небольшое увеличение g , вызванное присутствием ингибитора, приводит к значительному торможению горения. Соответственно уменьшается скорость тепловыделения, снижается

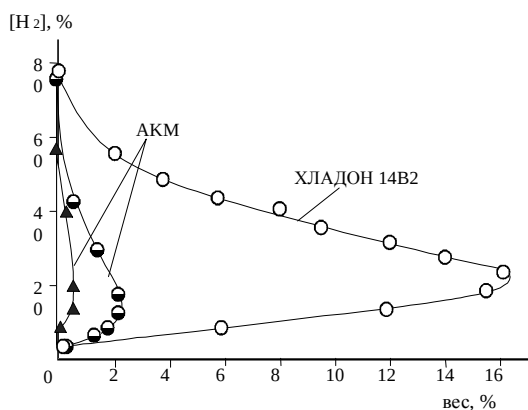


Рис. 1

температура. Как видно из формулы (9), это приводит к еще более сильному уменьшению скорости реакции и ее температурной зависимости, т.е. величины $\frac{\partial W}{\partial T}$, в выражении которой так же, как и в (9), входит экспонента, содержащая фактор Больцмана в показателе экспоненты. Уменьшение скорости реакции в зоне горения приводит к увеличению времени, необходимого для нагрева соседней свежей смеси до температуры цепного воспламенения. Увеличивается период за-

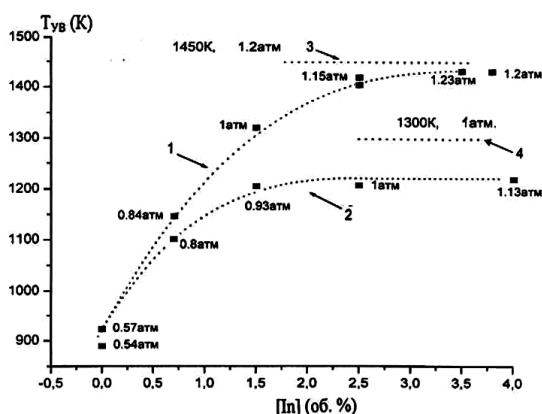


Рис. 2

держки воспламенения. В результате этого замедляется скорость распространения пламени. Если же в результате реакции активных частиц величина g оказывается больше f , то воспламенение не происходит, горение предотвращается. Из сказанного выше следует, что определенного типа присадки должны сильно влиять на воспламенение даже при высоких начальных температурах, а также на развитие горения, распространение пламени и цепно-тепловой взрыв. В качестве таких присадок-ингибиторов, нами используются преимущественно соединения, в молекулах которых

есть π -связь. Это— одна из связей в двойной связи между атомами углерода. Благодаря наличию этой связи молекула легко присоединяет к себе атомарный водород, тем самым обрывая реакцию цепь. Концентрации ингибиторов ниже, чем нижние концентрационные пределы их воспламенения в смеси водорода с воздухом.

На рис. 1 в качестве примера представлено влияния галона (тетрафтордибромэтана) и предложенного нами

ингибитора АКМ на концентрационные пределы распространения водородо-воздушных смесей.

Реакция проводилась в замкнутом металлическом реакторе объемом 3,2 л. Горение инициировалось раскаленной проволокой. Проводилась одновременная скоростная регистрация давления смеси хемилюминесценции. Рост давления характеризовала усредненный по реактору рост температуры и соответственно интенсивность горения. Узкая область около оси ординат на рис. 1 (окрашено желтым) – область цепно-теплого взрыва. Рисунок демонстрирует также значительно большую эффективность нашего ингибитора АКМ по сравнению с галоном.

На рис. 2 представлены результаты предотвращения перехода дефлаграционного горения в детонацию в испытательном стенде проточного воздушно-реактивного двигателя [29].

На рис. 3 представлено влияние ингибиторов на минимальные величины начальной температуры и давления, необходимых для воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом.

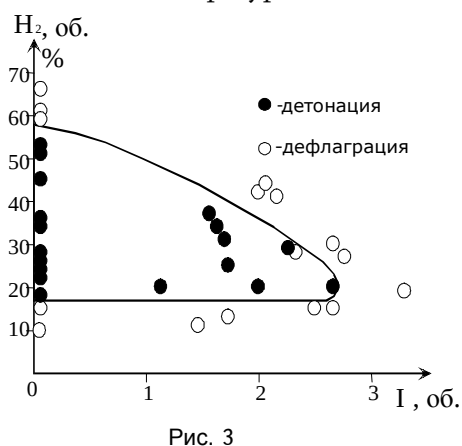


Рис. 3

Рис. 4 показывает влияние ингибитора АКМ на максимальную интенсивность детонационной волны в стехиометрической смеси водорода с воздухом в условиях кумуляции взрывной волны в стальном коническом реакторе [31]. Инициирование производилось взрывом гексогена. Вдоль образующей конуса и в его вершине располагались пьезокварцевые датчики давления. Рабочие смеси составляли в самом реакторе. Объем горючей смеси составлял ~180 л. Начальное давление смеси равнялось 1 атм. По ходу

развития горения сигналы регистрировались на экране компьютера.

Как это видно на рис. 4, без ингибитора давление на вершине конуса достигает 1000 бар. Поскольку сжатие осуществляется ударной (детонационной) волной, то температура близка к 14500-15000 К. Мы видим также, что добавки ингибитора, превышающие 2% (об.), предотвращают воспламенение и взрыв. Светлые точки – результаты измерений, проведенных спустя 2,5 месяца, демонстрируют количественное регулирование характеристик взрыва в этих условиях. Нетривиальная форма кривых на рис. 4 находится в согласии с развиваемой нами теорией цепно-теплого

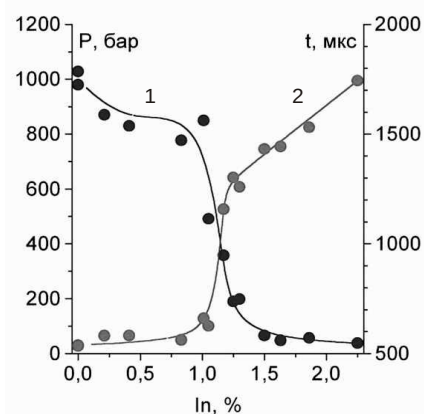


Рис. 4

взрыва. Резкое падение интенсивности взрыва при увеличении содержания ингибитора выше 0,95% вызвано падением скорости реакции ниже критического значения, при котором нарушается соотношение (3).

Для выяснения роли цепной лавины в горение и развитие детонации водородо-кислородной смеси при высоких начальных температурах процессы инициировали падающей ударной волной заданной скорости [32]. Этой же ударной волной создавались требуемые начальные величины температуры и давления путем их скачкообразного повышения. Для подавления цепной лавины в ряде опытов к смеси добавлялись малые присадки пропена и изопропанола, обладающие различной способностью обрывать реакционные цепи. Как это видно из рис. 4, в отсутствие ингибиторов смесь воспламеняется при 0,54 атм и 900 К. Осциллограммы показывают, что горение переходит в детонацию. При наличии же, например, 1,5% пропена, ускоряющего обрыв цепей, зажечь смесь удастся лишь при повышении температуры на сотни градусов и повышении давления вдвое. При добавке 2% пропена воспламенение не происходит даже при 1400 К, что подтверждает наш вывод о невозможности воспламенения даже при высоких температурах. На рисунке видно также, что действие ингибиторов зависит от их способности обрывать реакционные цепи.

Эксперимент по выяснению роли цепной лавины в стационарной детонационной волне проводили на стенде, включающем в себя реактор – секционированную детонационную трубу диаметром 10,1 см и длиной 15 м, систему газоснабжения, пульт для составления газовых смесей, блок зажигания, измерительную аппаратуру [30]. Детонацию в исследуемой смеси инициировали взрывом стехиометрической смеси H_2 с O_2 , находящейся в узкой трубе, соединенной с реактором. Рабочую смесь из смесителя через ввод, расположенный в середине трубы, напускали в откачанный реактор и в секцию инициирования до давления от 85 до 90 кПа в разных опытах. Затем в секцию инициирования через ее начало вводили стехиометрическую смесь H_2 с O_2 до достижения 100 кПа общего давления в реакторе и в секции инициирования. При этом водородо-воздушная смесь вытеснялась гремучей смесью из секции инициирования, а также из начальной части реактора на расстояние около 0,9-1,0 м от места стыковки с указанной секцией. В части опытов в водородо-воздушную смесь вводили ингибитор: пропен или изобутен. Мольные доли H_2 и ингибитора в водородо-воздушных смесях варьировались. Описанная процедура, учитывающая соотношение объемов реактора и секции инициирования, обеспечивала расположение границы между рабочей и гремучей смесями на заданном расстоянии от начала реактора. Характер $x-t$ диаграмм и их количественная воспроизводимость подтверждают правильность процедуры. Находящуюся в секции инициирования смесь $2H_2 + O_2$ зажигали искрой. Детонационная волна поступала в реактор с водородо-воздушной смесью и распространялась в ней, если состав соответствовал концентрационной области детонации. Если же такое сильное инициирование не создавало детонацию

в смеси с ингибитором, то это являлось результатом только обрыва цепей с участием ингибитора.

Фронт пламени, ударную волну и детонацию регистрировали пьезоэлектрическими датчиками давления (тактовая частота 300 МГц) и фотодиодами, вмонтированными друг против друга на стенках реактора вдоль его оси. Система датчиков давления, фотодиодов и диафрагм позволяла регистрировать отдельно и различать прохождение детонационной волны, фронта пламени и ударной волны. Сигналы от датчиков и фотодиодов подавались на четыре четырехканальные осциллографы Textronics (тактовая частота 300 МГц) и на компьютер. По осциллограммам определяли направления и скорости фронтов пламени, ударной и детонационной волны, а также расстояние между ударной волной и фронтом горения. Измерялось давление газа за ударной и детонационной волнами. Составы смесей без ингибитора соответствовали середине концентрационной области детонации, где процесс наиболее интенсивен.

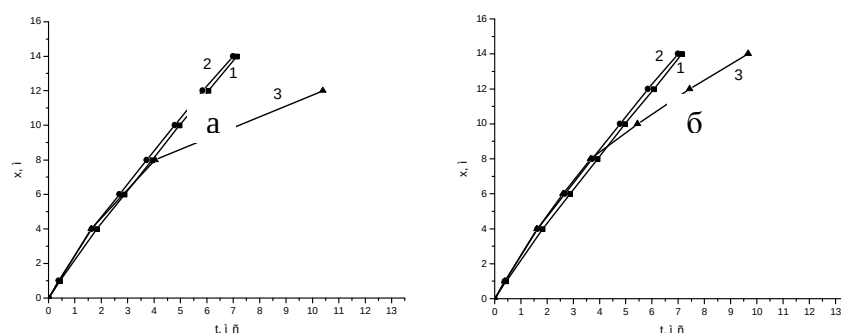


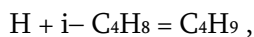
Рис. 5

На рис. 5 приведены результаты опытов в смеси с 33,8% H_2 в воздухе. В опыте, соответствующем прямой 1, сигналы давления и свечения вдоль всей трубы фиксировались одновременно, регистрируя фронт горения и ударную волну как единое целое, и показывая, что это – детонационная волна. Из рисунка видно, что детонация, вступающая в водородо-воздушную смесь из смеси $2H_2+O_2$, несколько замедляется, проходя расстояние 2,0-2,5 м, и приобретает стационарную скорость, равную $(1980 \pm 20 \text{ м/с})$. Эта скорость, относящаяся к смеси без ингибитора, находится в хорошем согласии с известными экспериментальными данными, а также с расчетами [9,10], не учитывающими цепной характер процесса. Однако характеристики детонации коренным образом изменяются под влиянием ингибиторов. При наличии больше 3,0% пропена в смеси 33,8% H_2 с воздухом немедленно после вступления детонационной волны в эту смесь фронт горения начинает отставать от ударной волны, которая поэтому тоже постепенно тормозится. В трубе распространяется двойной нестационарный разрыв, состоящий из ударной волны и фронта пламени, расстоя-

ние между которыми увеличивается. Фронт пламени, двигаясь все медленнее, не генерирует перед собой таких волн сжатия, которые создали бы детонацию. Таким образом, присадка предотвращает детонацию. Объяснить такое воздействие разбавлением невозможно: измерения показывают, что для разрушения детонационной волны инертными газами требуется несравненно большее их количество. Кроме того, эффективность влияния присадок определяется их способностью обрывать реакционные цепи (см. ниже).

С помощью малых добавок ингибитора можно также разрушить стационарную детонационную волну. При этом с уменьшением содержания ингибитора возрастает путь, пройденной детонационной волной до места регистрируемого изменения ее скорости и разрушения. Например, как это видно из кривой 2 на рис. 5, при наличии 2,2% изобутена разрушение детонации регистрируется на расстоянии 8 м после ее вступления в реактор. До этого места скорость детонационной волны практически постоянна и равна скорости в смеси без ингибитора. К концу этой дистанции наблюдается сначала еле заметное, но быстро усиливающееся отставание фронта пламени от ударной волны, которая также начинает замедляться, и таким образом детонация распадается. Поскольку ингибитор распределен равномерно по всей водородо-воздушной смеси, то детонационная волна испытывает влияние ингибитора с самого начала своего вхождения в реактор и по мере продвижения все больше ослабевает до наступления распада. В смеси с 2% изобутена скорость детонационной волны вплоть до 12 м пути практически неизменна (кр. 3). После этого замедление становится заметным, но фронт пламени не отделяется от ударной волны, и детонация еще не разрушена.

Влияние ингибиторов на детонацию вызвано их реакциями, обрывающими реакционные цепи. Поэтому, несмотря на то, что эти реакции, например, изобутена с атомом Н



экзотермичны, ингибирование уменьшает скорость цепной реакции и соответственно скорость тепловыделения. Соответственно снижается интенсивность детонации по ходу ее продвижения. Увеличиваются также реакционная зона и теплоотвод. При снижении скорости реакции ниже критического значения фронт пламени начинает отставать от ударной волны, и детонация распадается.

Как и следовало ожидать, характеристики детонационной волны зависят от молекулярной структуры ингибиторов данного гомологического ряда. Например, в силу повышенной реакционной способности–связи у третичного атома С изобутен обрывает реакционные цепи интенсивнее, чем пропен. Поэтому изобутином детонационная волна разрушается раньше и более резко, чем такой же по величине присадкой пропена [30].

Упомянутые выше расчеты скорости детонационной волны, проведенные без учета цепного характера горения, казалось бы, согласуются с экспериментом без ингибитора. Однако эти представления оказались не способными объяснить факт разрушения стационарной детонационной волны в тех же смесях, содержащих ингибиторы.

Таким образом, приведенные данные, вопреки сложившимся представлениям, показывают, что в стационарной детонационной волне в водородо-воздушных смесях, даже близких к стехиометрическому составу, конкуренция разветвления и обрыва цепей играет определяющую роль. Эта конкуренция по своей природе и по вызванным ею закономерностям коренным образом отличается от конкуренции тепловыделения и теплоотвода. Поэтому традиционные представления не в состоянии объяснить подавление горения и детонации экзотермическими реакциями ингибиторов.

Наряду с большим значением для развития теории полученные результаты представляют непосредственный интерес также для практики, демонстрируя эффективный способ предотвращения детонации и регулирования ее характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баратов А.Н., Пчелинцев В.А. Пожарная безопасность. М.; Изд-во Ассоциации строительных вузов. 1997, 171с.
- [2] Borisov A.A. // Progress in Astronaut. and Aeronaut.. Ser. AIAA. 1993, v. 153, p. 312.
- [3] Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987, 491 с.
- [4] Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988, т.1, с.1164.
- [5] Физическая Энциклопедия. М. Советская энциклопедия, 1988, т.1, с.515.
- [6] Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958, 686 с.
- [7] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981.
- [8] Азатян В.В. // Нелинейные реакции активных центров цепей и различные кинетические режимы разветвлено-цепных процессов. Кинетика и катализ. 1977, т.18, №5, с. 1098-1109.
- [9] Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968.
- [10] Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987, 592 p.
- [11] Гонтковская В.Т., Гордополова И.С., Озерковская Н.И. // Физика горения и взрыва. 1988, т. 24, №1, с. 53.
- [12] Варнатц Ю., Маас У., Дибба Р. Горение. Физические и химические аспекты моделирования, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.;Физматлит. 2003.
- [13] Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: "Химия". 2000, 566, с. 14.
- [14] Пурмаль А.П. «А, Б, В...химической кинетики». М.; 2004.ИКЦ Академкнига.
- [15] Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Батраков В.В. Физическая химия. М.; 2005. «Академия».

- [16] Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н. // Об изотермическом воспламенении водорода на третьем пределе. // Сб. Горение и взрыв. М.; Наука, 1977, с. 526-528.
- [17] Азатян В.В. // Основные факторы, определяющие воспламенение водорода вблизи третьего предела и горение при атмосферном давлении. // Пожаро- взрывобезопасность. 1994, т.1, №4, с.13-20.
- [18] Азатян В.В. Особенности неизотермических цепных реакций и новые аспекты теории. // Кинетика и катализ. 1999, т.40, №6, с.818-834.
- [19] Азатян В.В. Цепной характер третьего предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом и распространения пламени при атмосферном давлении. // Журнал физической химии. 2006, т. 80, №1, с.82-86.
- [20] Азатян В.В., Шавард А.А. Самоторможение горения водорода и некоторые вопросы неизотермического режима цепных реакций. // Кинетика и катализ. 1981, т.22, №1. с.101-106.
- [21] Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. Роль цепной лавины в развившемся горении смесей водорода с кислородом и воздухом при атмосферном давлении. // Журнал физической химии. 2006, т. 80, №7, с.1194-1199.
- [22] Salgansky E.A., Polianczuk E.V., Manelis G.B. // Proceedings of International seminar on Nonequilibrium Processes. 2005, Moscow, Torus Press, p.231
- [23] Kislov V.M., Salgansky E.A., Manelis G.B. // Proceedings of International seminar on Nonequilibrium Processes. 2005, Moscow, Torus Press, p.247.
- [24] Костенко С.С., Полианчик Е.В., Карнаух А.А. Модель окислительно-паровой конверсии метана в режиме фильтрационного горения. Химическая физика. 2006, т. 25, №5, с. 43-53.
- [25] Азатян В.В. Длина реакционных цепей и температурная зависимость скорости разветвленно-цепных процессов. // Кинетика и катализ. 1981, т.22, №1, с.101-106.
- [26] Азатян В.В., Шавард А.А. Температурная зависимость скорости разветвлено-цепных процессов.// Изв. АН СССР. 1977. Сер. хим. №11, с. 2460-2464.
- [27] Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калачев В.И., Мержанов А.Г. Способ предотвращения воспламенения и взрыва водородо-воздушных смесей. Патент №2081892. Приоритет изобретения 16 мая 1994 г.
- [28] Azatyan V.V., Shebeko YU.N., Navtsenya V.Yu. Combustion Characteristics of Gaseous Mixtures of Combustible Gases with Air and Ozone-Safe Inhibitors. // Proceedings of the Third Asia-Oceania Symposium. On Fire Science and Technology. Singapore. 1998, p.131-141.
- [29] Azatyan V.V., Ayvazyan R.G., Vedeshkin G.K., Iskra B.A. Prevention of Gedonation in Hydrogen-Air Mixtures by High Efficient Inhibitor. // International Symposium "Hydrogen12".1998. Buenos Aires. PV.3, p.5-15.
- [30] Азатян В.В., Набоко И.М., Петухов В.А. и др. Химическое подавление взрыва смесей водорода с воздухом в условиях кумуляции при интенсивном инициировании горения. // Доклады РАН. 2004, т. 394, №1, с. 61-64.
- [31] Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордополова И.С. Ингибирование стационарной детонационных волн в смесях водорода с воздухом. // Доклады РАН. 2007, т. 415, №2, с. 210-213.