

**РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЦЕПНОЙ
РЕАКЦИИ ПРИ ЦЕПНО-ТЕПЛОВОМ ВЗРЫВЕ**

В. В. АЗАТЯН¹ и А. А. ПИЛОЯН^{2*}

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
ИСМАН, ул. Академика Осипьяна, д.8,

г. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

Fax: 8 (49652) 46-255 E-mail: azatyan@ism.ac.ru

² Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, Ереван, 0014, ул. П.Севака, 5/2

Fax: (+374 10) 28 16 34, 29 73 09 E-mail: harutyun.piloyan@gmail.com

Поступило 5 IV 2016

Показано, что одним из основных факторов перехода процессов газозафазного горения во взрыв является специфический характер температурной зависимости скорости реакции, определяемый наличием фактора Больцмана в положительном показателе степени экспоненты. Примеси ингибиторов, уменьшающие скорость разветвления цепей, уменьшают также температурную зависимость скорости реакции цепного горения, тем самым затрудняя возникновение взрыва.

Рис. 1, библ. ссылки 17.

После открытия разветвленно-цепных реакций Н.Н. Семеновым [1-3] и С. Хиншельвудом [4] длительное время кинетику цепного горения экспериментально изучали при давлениях, в сотни раз ниже атмосферного, в условиях отсутствия сколько-нибудь заметного саморазогрева. Для выявления особенностей химических факторов, не обусловленных саморазогревом реакционной системы, такой подход оказался весьма плодотворным. Было принято также считать, что в газозафазных процессах горения цепной механизм играет важную роль только при этих низких давлениях [5-7]. Соответственно теория разветвленно-цепных процессов рассматривала изотермическое протекание реакций.

При аналитическом рассмотрении горения при атмосферном давлении использовались математические уравнения, относящиеся к гипотетической одностадийной реакции [5,8]. Температурную зависимость

скорости выражали функцией Аррениуса с использованием эмпирических величин энергии активации и предэкспоненциального множителя. При этом такие предэкспоненциальные множители, например бимолекулярных реакций, оказываются во много тысяч раз больше числа двойных столкновений. Однако для решения многих практических задач в конкретных условиях такой подход оказывается полезным. Роль реакционных цепей нередко игнорируют также в настоящее время [9-10].

Вместе с тем, модель одностадийной реакции горения находится в противоречии с рядом фундаментальных закономерностей. Прежде всего, в силу очень больших энергий активации реакции между валентно-насыщенными соединениями такая модель не способна обеспечить большие скорости, необходимые для горения. Например, поскольку энергия активации реакции между молекулами H_2 и O_2 больше 225 кДж/моль [11,12], то для расходования лишь 2% водорода в смеси 29.5% H_2 с воздухом (стехиометрический состав по O_2) при атмосферном давлении и 900К необходимы сотни секунд. Между тем, указанная смесь в этих условиях легко самовоспламеняется и сгорает за доли секунды. Происходит это благодаря тому, что реакция горения лимитируется реакциями не исходных молекул между собой, а реакциями свободных атомов и радикалов, которые в своих быстрых реакциях с исходными молекулами регенерируются и размножаются, образуя разветвленные реакционные цепи. Очень медленные же реакции исходных молекул между собой являются лишь зарождением активных промежуточных частиц и служат своего рода пусковым механизмом цепной лавины. Было выяснено также, что при больших энергиях активации, присущих межмолекулярным реакциям, абсолютные величины констант скорости с температурой возрастают очень слабо, в отличие от реакций атомов и радикалов [13].

Другим противоречием традиционной модели эксперименту является отождествление температурной зависимости скорости реакции с законом Аррениуса [5,8]. Такое допущение означает принятие нулевого кинетического порядка реакции, что в газофазных процессах горения не реализуется. Кинетический закон химического превращения реагентов определяет не только изменение скорости процесса во времени, но и характер ее температурной зависимости. Например, из кинетического уравнения реакции первого порядка

$$W=k(t,T)C(t,T) \quad (1)$$

очевидно, что изменение скорости с температурой выражается уравнением

$$\frac{\partial W}{\partial T} = C(t, T) \frac{\partial k(t, T)}{\partial T} + k(t, T) \frac{\partial C(t, T)}{\partial T}, \quad (2)$$

где W — скорость реакции; T — температура; C и k — соответственно концентрация реагента и константа скорости, изменяющиеся в зависимости от времени и температуры; t — время.

Традиционное представление температурной зависимости скорости реакции законом Аррениуса означает игнорирование второй слагаемой в выражении (2), т.е. изменением концентрации во времени и, значит, с температурой. Это оказалось одной из основных причин того, что наблюдаемые большие скорости реакций горения газов и их сильная температурная зависимость до последнего времени не находили объяснения. Изменение концентраций реагентов с температурой в ходе реакции играет особенно большую роль в температурной зависимости скорости цепных процессов [13]. Настоящая работа посвящена рассмотрению температурной зависимости цепного процесса в различных режимах горения.

В настоящее время известно, что в пламени водородсодержащих и многих других соединений с кислородом при атмосферном давлении и, в том числе в условиях детонации, более 99% исходных веществ расходуется по цепному пути, т.е. реализация цепной лавины является необходимым условием газофазного горения также при атмосферном и повышенных давлениях, в любых тепловых режимах процесса [14,15]. Это означает, что скорость реакции горения с точностью до крайне малой слагаемой, представляющей собой скорость реакции молекул окислителя, пропорциональна концентрации носителя цепей:

$$W = kn[O_2], \quad (3)$$

где n и $[O_2]$ — концентрации активной частицы и O_2 , соответственно.

Поскольку активные частицы участвуют в реакциях своего размножения и гибели, скорость изменения концентрации активной частицы, участвующей в лимитирующей стадии процесса, как и при низких давлениях [1,3], равна:

$$dn/dt = \omega_0 + fn - gn = \omega_0 + (f-g)n, \quad (4)$$

где f и g — скорости размножения и гибели активных частиц при их единичной концентрации; ω_0 — скорость образования активных частиц в реакции между исходными молекулами.

В отличие от [1,3], в работах [13-15], учитывается, что величины f и g изменяются во времени и с температурой. Из обратной связи между величинами dn/dt и n , выражаемой уравнением (4), следует, что величина n в каждый данный момент времени зависит от разности $f-g$ экспоненциально, так же, как и при рассмотренных в [1,3] низких давлениях. Это значит, что от разности $f-g$ экспоненциально зависит также ско-

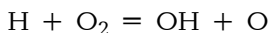
рость процесса W . При $f > g$ температурная зависимость скорости содержит фактор Больцмана, находящийся в положительной экспоненте [14]. Очевидно, что такая зависимость принципиально отличается от закона Аррениуса и намного сильнее. Фактором Больцмана называется величина $\exp(-E/RT)$, которая входит в выражение константы скорости: $K = K_0 \exp(-E/RT)$. Этот фактор показывает долю эффективных столкновений в химических реакциях.

Сильная температурная зависимость концентрации носителей цепей, а значит и скорости реакции, способствует переходу цепного горения в цепно-тепловой взрыв, т.е. в режим, в котором наряду с цепной лавиной реализуется также условие теплового воспламенения: прогрессирующего накопления тепла в системе, вызванного повышением температуры. Условием этого перехода является выполнение следующего неравенства:

$$dq_+/dT > dq/dT, \quad (5)$$

где q_+ и q — скорости тепловыделения от химической реакции и теплоотвода. Очевидно, что скорость тепловыделения равна произведению скорости реакции и теплового эффекта. Таким образом, чем сильнее зависит скорость реакции от температуры, тем легче выполняется условие (5). Температурная же зависимость, как было сказано выше, определяется величиной разности $f - g$, т.е. от интенсивности разветвления цепей.

Если атомы О и радикалы ОН реагируют только с H_2 , реализуя развитие цепей, то каждый акт размножения свободных валентностей



завершается разветвлением цепей, и величина f равна

$$f = 2k_p^0 e^{-\frac{E_p}{RT}} [O_2], \quad (6)$$

где k_p^0 — эффективная величина предэкспоненциального множителя константы скорости реакции разветвления цепей; E_p — энергия активации.

Если же эти активные частицы вступают также в реакции обрыва, то величина f меньше. Вследствие этого уменьшаются также скорость и ее температурная зависимость.

Как известно [5,16], в ходе продвижения по трубе пламя вытягивается и ускоряется, в определенных условиях переходя во взрыв. Переход сопровождается звуковым эффектом, кратковременным скачкообразным ростом давления. Рост давления при взрыве значительно превышает повышение давления при его равномерном распределении по объему реактора в случае горения без взрыва.

Методика эксперимента

Ниже рассматривается роль температурной зависимости скорости реакции при цепно-тепловом взрыве. Для иллюстрации используются некоторые экспериментальные данные работы [17]. В этом эксперименте горение проводилось в замкнутом цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 12.6 см и высотой 25.2 см (рис. 2). Рабочие смеси составлялись в самом реакторе по парциальным давлениям компонентов с погрешностью 0.4% относительно концентраций H_2 и воздуха. Относительная погрешность концентраций малых примесей ингибитора составляла 4%. Начальные величины давления и температуры смесей были равны 1.0 бар и 293 К, соответственно. Воспламенение инициировалось у нижнего конца реактора с помощью искры от разряда конденсатора спустя определенное время после набора газов в реактор, необходимое для полного перемешивания компонентов. Использовалась энергия инициирования, равная 3.6 Дж, что намного превышает минимально необходимую величину. С момента инициирования горения и до его завершения синхронно регистрировались давление и хемилюминесценция на запоминающем двухлучевом осциллографе "С9-8". После каждого опыта реактор откачивался до 2 Па. Воспламенение регистрировали по появлению пиков на осциллограммах давления и хемилюминесценции, а также по падению давления смеси после завершения горения в соответствии с уменьшением числа молей смеси в результате горения.

Результаты и их обсуждение

Поскольку реакция горения водорода протекает с монотонным уменьшением числа молей газовой смеси, то рост давления вызван ростом температуры в реакторе. В зоне продвигающегося пламени, в которой и происходит тепловыделение, температура выше, чем в еще не сгоревшем газе. Соответственно рост давления (ΔP) в отсутствие взрыва характеризует среднее по объему реактора повышение температуры, которое равно:

$$\Delta T = Q f_{O_2} / C_p,$$

где Q — тепловой эффект реакции; f_{O_2} — мольная доля O_2 ; C_p — теплоемкость при постоянном давлении, равная 35.6 кДж/(моль·град) при 900 К. Этот адиабатический рост температуры составляет 1880 К и относится к полному сгоранию недостающего компонента — O_2 . Из этой величины ΔT , из значения начальной температуры (T_0), равного 293 К, и начального давления (P_0), равного 1 бар, пользуясь очевидным соотношением:

$$\Delta P/P_o = \Delta T/T_o,$$

где ΔP — рост давления, даже без учета частичного уменьшения числа молей газа в ходе горения получаем максимальный рост давления в отсутствие взрыва, равный 6 *бар*. Как мы видим, это значительно меньше роста давления, соответствующего зарегистрированному пику кривой 1 на рисунке.

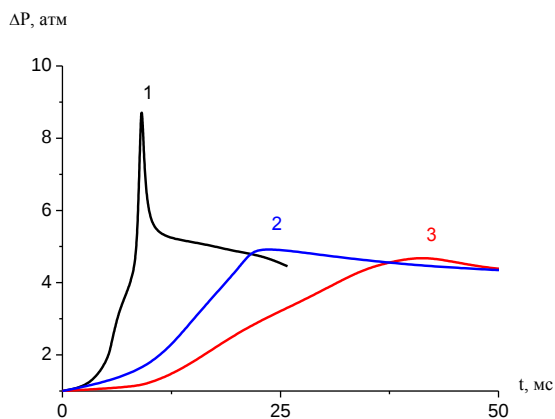
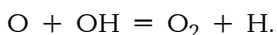


Рис. Осциллограммы изменения давления в ходе горения смесей с воздухом: 1 – 33%Н₂; 2 – 33%Н₂ + 2% С₃Н₆; 3 – 22%Н₂ + 11%СО + 2% С₃Н₆.

К моменту достижения пика давления реакция еще не закончилась, и величины ΔT и ΔP в действительности еще меньше полученных в данном расчете, проведенном в предположении о полном расходовании О₂ в отсутствие взрыва. Поэтому, очевидно, что в опыте, соответствующем кривой 1, горение перешло во взрыв, чем и обусловлен большой кратковременный рост давления на вершине осциллограммы. Не случайно, что воспламенение в этом опыте сопровождается звуковым эффектом — “щелчком”. Показателем перехода во взрыв является также то, что продолжительность роста давления вблизи пика меньше 1 *мс*. Согласно известному выражению Эйнштейна — Смолуховского, такому промежутку времени соответствует расстояние теплоотвода меньшее 0.15 *см*, т.е. тепло в основном остается в очаге горения. Поэтому наряду с цепной лавиной происходит также тепловое воспламенение. Замена части Н₂ на СО приводит к уменьшению скоростей реакций О и ОН с Н₂ и к увеличению доли этих частиц, вступающих в реакцию обрыва:



В результате вызванного этим уменьшения величины f и соответственно разности $f - g$ уменьшается скорость реакции и ослабевает ее температурная зависимость. Поэтому, как это видно из рисунка, несмотря на то, что тепловой эффект не уменьшается, переход в режим

взрыва не происходит. Разность величин f и g уменьшается также при введении в горючую смесь ингибитора. Рисунок показывает, что переход такой смеси в цепно-тепловой взрыв также не происходит.

Таким образом, специфическая температурная зависимость скорости цепного процесса определяет закономерности перехода горения в цепно-тепловой взрыв.

ՀԱՌԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԴԵՐԸ ՀԱՌԱՅԱԿԱՆ-ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՊԱՅՅՈՒՆՈՒՄ

Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ և Ն. Ա. ՓԻԼՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ գազաֆազ այրման պրոցեսների պայթյունի վերափոխման հիմնական գործոններից մեկն է հանդիսանում ռեակցիայի արագության ջերմաստիճանային կախվածության յուրահատուկ բնույթը, որը պայմանավորված է էքսպոնենտի ցուցիչում Բոլցմանի գործակցի դրական արժեքով: Ինհիբիտորների աննշան հավելումները, որոնք փոքրացնում են շղթաների ճյուղավորման արագությունը, նաև փոքրացնում են շղթայական այրման ռեակցիայի արագության ջերմաստիճանային կախումը, դրանով իսկ դժվարացնելով պայթյունի առաջացումը:

ROLE OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF SPEED CHAIN REACTIONS IN CHAIN-THERMAL EXPLOSION

V. V. AZATYAN¹ and A. A. PILOYAN²

¹Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Russia

E-mail: azatyan@ism.ac.ru

²A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P.Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

E-mail: harutyun.piloyan@gmail.com

It is shown that one of the main factors responsible for the transition of the gas-phase combustion into explosion is the specific character of the temperature dependence of the reaction rate. The peculiarity of this dependence is determined by the presence of the Boltzmann factor in the positive exponent. Inhibitors that reduce the rate of chain branching reduce the temperature dependence of the reaction rate as well, thereby making the occurrence of explosion difficult.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Семенов Н.Н. Избранные труды, М., Наука, 2005, т. 3.
- [2] Семенов Н.Н. // ЖРФХО, ч. физ., 1928, т. 60, с. 271.
- [3] Семенов Н.Н. Цепные реакции, Л., Госхимтехиздат, 1934, 555 с.
- [4] Hinshelwood C., Thomson // Proc. Roy. Soc., 1929, v. 122, p. 610.
- [5] Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1987, 491 с.
- [6] Lewis B., Von Elbe G., Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987, 592 p.

- [7] Химическая энциклопедия. 1998, т. 5. Статья «Цепные реакции».
- [8] Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черно-головка, Изд. ОИХФ РАН, 1992, 160 с.
- [9] Бабкин В.С., Коржавин А.А. // Физика горения и взрыва, 2011, т. 47, №5, с.75.
- [10] Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. Теория горения и взрыва, 2012, М., Юрайт, 435 с.
- [11] Baulch D.L., C.T. Bowman, Cobos C.J. // Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2005, v. 34, №3, p. 757.
- [12] Michael J.V., Sutherland J.W., Harding L.B., Wagner A.F. // Proc. Comb. Inst., 2000, v. 28, p. 1471.
- [13] Азатян В.В. // Кинетика и катализ, 2015, т. 1, №1, с. 3.
- [14] Азатян В.В. // Успехи химии, 1999, т. 68, №12, с. 1081.
- [15] Азатян В.В. // Журнал физической химии, 2015, т. 89, №11, с. 1731.
- [16] Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. М., Наука, 1980, 478 с.
- [17] Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордолова И.С., Пилоян А.А., Абрамов С.К., Баймуратова Г.Р. // Химическая физика, 2008, т. 27, №5, с. 71.