

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ И ПЕРЕХОДА ПРОЦЕССА В РЕЖИМ ВЗРЫВА

В.В. Азатян*, В.М. Прокопенко

Федеральное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*azatyan@ism.ac.ru

Работа посвящена выяснению кинетических особенностей газофазных процессов горения, обусловленных их цепной природой. Показано [1–3], что используемая традиционно при изучении процессов газофазного горения модель не цепных реакций, предполагающая протекание процесса при участии только валентно-насыщенных соединений [4–7], находится в коренном противоречии с фундаментальными наблюдаемыми закономерностями. Ниже приводятся некоторые примеры таких противоречий.

В силу больших энергий активации скорость молекулярных газофазных реакций крайне мала и не может обеспечить саморазогрев, необходимый для теплового воспламенения и горения. Поэтому, при температурах горения скорости межмолекулярных реакций в тысячи раз меньше, чем наблюдаемые скорости расходования исходных реагентов, т.е. горение по таким реакциям не реализуется. Характеристическое время межмолекулярных реакций в тысячи раз больше соответствующего времени теплоотвода в реакторах обычных размеров. Поэтому объяснить критическое условие воспламенения конкуренцией тепловыделения в молекулярной реакции с теплоотводом невозможно.

За исключением нулевого кинетического порядка, температурная зависимость скорости всех реакций горения, как в газовой, так и в конденсированной фазе принципиально отлична от закона Аррениуса, вопреки его широкому использованию в теории теплового горения. Используемые в указанной теории предэкспоненциальные множители констант скорости бимолекулярных реакций являются эмпирическими величинами, в тысячи раз превышающими частоту двойных столкновений. Такие «константы скорости» явно противоречат физическому смыслу, поскольку реакция протекает только при столкновениях реагирующих частиц, и значит, предэкспоненциальный множитель не может превышать частоту двойных столкновений.

С молекулярным механизмом не совместимо явление подавления горения, взрыва и детонации, осуществляемое с помощью малых примесей целого ряда соединений.

Модель реакций только валентно-насыщенных соединений противоречит наличию двух кинетических режимов развившегося горения, один из которых – предсказанный и обнаруженный нами цепно-тепловой взрыв, играющий важную роль в практике и во многом определяющий особенности детонации.

В рамках модели межмолекулярных реакций невозможно объяснить отсутствие корреляции между горючестью веществ и теплотой их сгорания.

Из этих противоречий следовало, что наблюдаемые большие скорости горения и их кинетические особенности при любых давлениях обеспечиваются участием высокоактивных частиц: свободных атомов и радикалов. Между тем, ведущая роль реакционных цепей в горении при атмосферном давлении и повышенных давлениях игнорировалась и отрицалась.

В наших работах теоретически и экспериментально показано, что процессы газофазного горения с точностью до долей процента протекают по цепному пути с соответствующими кинетическими закономерностями не только при крайне низких давлениях, но также в области высоких давлений [8]. С учетом цепной природы горения газов при атмосферном давлении, а также цепного характера механизмов взрыва и детонации, дано адекватное объяснение перечисленным выше и другим важным закономерностям, не находившим объяснения ранее. Из разветвленно-цепной природы горения был сделан вывод, что функциональная зависимость скорости газофазных реакций горения от температуры содержит фактор Больцмана в положительном показателе степени: «экспонента в положительной экспоненте». Этот вывод, количественно подтвержденный экспериментально, обуславливает повышенную чувствительность кинетики горения к изменениям температуры. Специфический закон температурной зависимости скорости обуславливает также критический характер перехода развившегося горения из одного кинетического режима в другой, в том числе, из дефлаграции в детонацию. В отличие от сложившихся представлений, при обычных температурах горения температурная зависимость абсолютных величин констант скорости элементарных реакций тем слабее, чем больше энергия активации (рис. 1). Поэтому, скорости молекулярных реакций от температуры зависят очень слабо в отличие от реакций свободных радикалов.

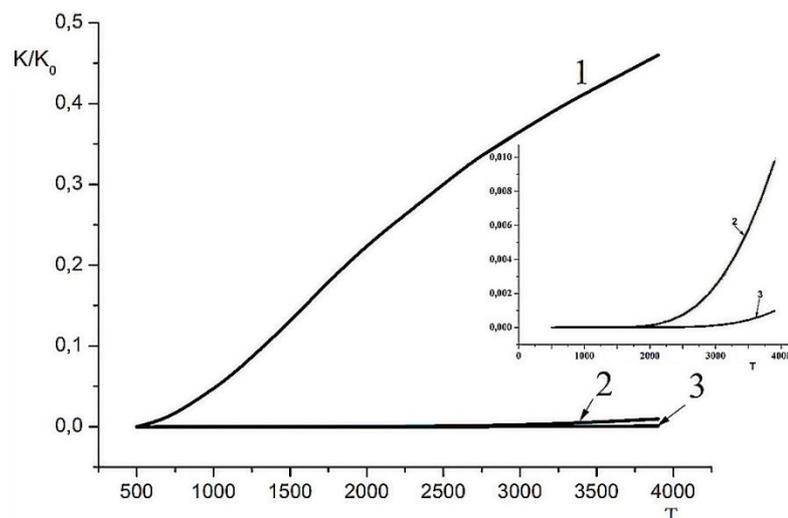


Рис. 1. Графики функции $k/k^0 = e^{-E/RT}$ при значениях энергии активации, равных: (кДж/моль): 1 –25; 2 – 150; 3 –225.

На базе разработанной нами теории неизотермических цепных процессов были предсказаны и обнаружены новые закономерности, в том числе синергизм при совместном воздействии инертного газа и ингибитора на кинетику и на критические условия горения [9].

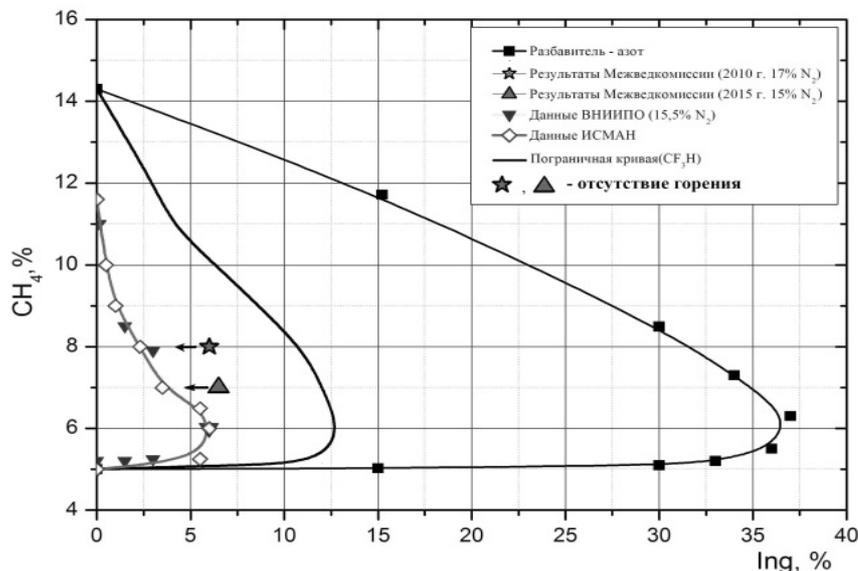


Рис. 2. Результаты всех испытаний влияния фреона-23 в присутствии 10–16% N_2 на КПРП метано-воздушных смесей.

На основе этого явления разработаны метод и эффективный ингибитор для предотвращающий горения и взрыва метано-воздушных смесей. Результаты всех испытаний представлены на рисунке 2. Предсказан и обнаружен также турбулентный характер перехода горения в цепно-тепловой взрыв (рис. 3) [10].

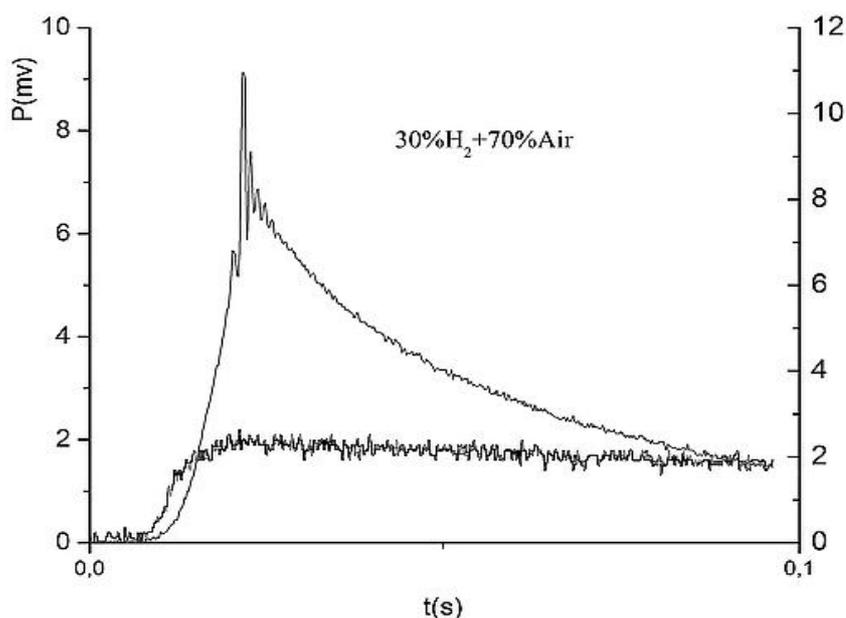


Рис. 3. Переход горения смеси 30% H₂ в воздухе в режим цепно-теплового взрыва с турбулентностью при начальном давлении 100кПа.

Создана теория периода индукции самовоспламенения, и проверено ее количественное согласие с известными экспериментальными данными в широкой области давлений и температур.

Литература

1. В.В. Азатян. *Журнал физической химии*, 2011, т. 85, № 8, стр. 1405.
2. В.В. Азатян. *Кинетика и катализ*, 2015, т. 56, № 1, стр. 1.
3. В.В. Азатян. *Журнал физической химии*, 2015, т. 89, № 11, стр. 1731.
4. Д.А. Франк- Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва, Наука, 1987.
5. П.К. Сенчанин, В.С. Бабкин, А.В. Борисенко. *Физика горения и взрыва*, 1997, т. 33, № 6, стр. 14
6. S.M. Frolov, V.S. Ivanov. *Deflagraive and Denonative Combustion*. 2010, TORUS PRESS, 133 p.
7. П.П. Кукин, В.В. Юшин, С.Г. Емельянов. *Теория горения и взрыва*. Москва, Изд-во «Юрайт», 2012, 435 стр.
8. В.В. Азатян, В.М. Прокопенко, С.К. Абрамов, Н.Н. Смирнов. *Доклады РАН*, 2017, т. 472, № 3, стр. 295
9. В.В. Азатян, Г.В. Балаян, В.М. Прокопенко и др. *Кинетика и катализ*, 2016, т. 57, № 5, стр. 588.
10. В.В. Азатян, В.М. Прокопенко. *Журнал физической химии*, 2017, т. 91, принята в печать