

ИЗ РАБОЧЕЙ ТЕТРАДИ
ИССЛЕДОВАТЕЛЯ

УПРАВЛЕНИЕ ГОРЕНИЕМ, ВЗРЫВОМ И ДЕТОНАЦИЕЙ ГАЗОВ
ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2019 г. В.В. Азатян^{1,*}, Г.К. Ведешкин^{2,**}, Ю.М. Филатов^{3,***}

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

²Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия

³АО "Научный центр ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности в горной отрасли", Кемерово, Россия

*E-mail: vylenazatyan@yandex.ru; **E-mail: gtu@ciam.ru;

***E-mail: belovo-f@mail.ru

Поступила в редакцию 21.08.2018 г.

Поступила после доработки 05.11.2018 г.

Принята к публикации 12.11.2018 г.

Выявление цепной природы горения газов при атмосферном и повышенном давлении открыло не только новые аспекты теории, но и широкие возможности для эффективного управления процессами горения, взрыва и детонации путём регулирования скоростей размножения и гибели активных промежуточных частиц — атомов и радикалов — с помощью ингибиторов и промоторов. В статье вкратце описываются методы предотвращения возгораний и взрывов смесей метана с воздухом, в том числе в угольных шахтах, воспламенения и взрыва водородо-воздушных смесей, а также перехода горения в детонацию в действующей модели прямоточного воздушно-реактивного двигателя. Приводятся результаты межведомственных испытаний и экспериментальные данные, иллюстрирующие разрушения стационарной детонационной волны малыми примесями низших углеводородов.

Ключевые слова: горение, взрыв, детонация, водородо-воздушная смесь, метан, ингибиторы, промоторы, прямоточный воздушно-реактивный двигатель, детонационная волна, газофазное горение, саморазогрев.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5873893279-284>

Прогрессирующее развитие техники, использование новых типов силовых установок, возрастающий объём применяемых традиционных и новых видов энергоносителей предъявляют всё более высокие требования к научным основам и методам управления горением, взрывом и детонацией. Важной частью этой проблемы является предотвращение неконтролируемых воспламенений

и взрывов газов и паров. По официальным данным МЧС, ущерб от пожаров в России только в 2017 г. составил 14 млрд 270 млн руб., не считая последствий аварийных взрывов. Возгорания, пожары и взрывы, нередко переходящие в техногенные и бытовые катастрофы, сопровождаются человеческими жертвами. Высокий уровень опасности взрывов и пожаров сдерживает развитие



АЗАТЯН Вилен Вагаршович — член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН. ВЕДЕШКИН Георгий Константинович — кандидат технических наук, главный научный сотрудник ЦИАМ им. П.И. Баранова. ФИЛАТОВ Юрий Михайлович — кандидат технических наук, генеральный директор АО "Научный центр ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности в горной отрасли".

перспективных областей техники и энергетики. Крайне важно бороться с возгоранием и взрывами метана в угольной промышленности, нередко заканчивающимися катастрофами с человеческими жертвами и миллиардным ущербом. К жертвам и разрушениям нередко приводят также взрывы бытового газа. Повышенная взрывоопасность водорода ограничивает развитие водородной энергетики, создаёт постоянную угрозу ряду направлений атомной промышленности, обороны, воздухоплавания.

Перечисленные проблемы – результат недостаточного развития теории горения и взрыва газов, а также методов управления этими процессами. До недавнего времени способы влияния на характеристики горения газов имели в основном нехимический характер (огнепреградители, искрогасители, разбавление и др.), поэтому они применяются в узкой сфере и далеко не всегда эффективны. Некоторые использовавшиеся ранее в качестве химических средств хладоны, например I14B2 , недостаточно эффективны, токсичны и коррозионно агрессивны. Отсутствие действенных химических методов управления горением и взрывом газов во многом было обусловлено состоянием теории этих процессов, прежними представлениями о факторах, определяющих газозажигание. В настоящей работе кратко описываются химические методы управления горением, взрывом и детонацией газов, основанные на разработанной в последние годы в Российской академии наук теории неизотермических цепных процессов [1–3].

Воспламенением и развивающимся горением называют кинетический режим усиливающегося самоускорения химической реакции, приводящего к большим скоростям процесса, сопровождающегося выделением света и тепла. Известно, что к воспламенению и горению способны привести два разных по своей природе фактора. Один из них – прогрессивное ускорение реакции в результате саморазогрева реакционной системы. Воспламенение, вызванное этим фактором и называемое тепловым, реализуется, если скорость тепловыделения (q_+) при реакции больше, чем скорость теплоотвода (q_-), при этом с повышением температуры (T) тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод [4] (знаки равенства относятся к критическому условию воспламенения):

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

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

Химический процесс горения представляли раньше и нередко представляют до сих пор в виде модели одностадийной реакции, в которой продукт получается непосредственно из исходных реагентов. Считается, что самоускорение реакции

и воспламенение вызваны только саморазогревом. Основанная на такой модели теория называется теорией *теплового горения*.

Другим фактором, приводящим к воспламенению, является открытое Н. Н. Семёновым [4] лавинообразное размножение активных промежуточных продуктов – свободных атомов и радикалов – в их повторяющихся реакциях, образующих реакционные цепи:



где x, y – свободные атомы и радикалы – носители цепей (НЦ); A, B – исходные молекулярные реагенты; P – конечный продукт. В реакции (I) число НЦ возрастает. Вновь образующиеся НЦ начинают новые реакционные цепи, происходит разветвление цепей. НЦ вступают также в реакции обрыва цепи: адсорбируются или образуют продукт, неспособный развивать реакционную цепь. Согласно этой схеме, скорость расходования исходного реагента B , то есть скорость процесса, равна:

$$W = -d[B]/dt = \omega_0 + k_p n[B], \quad (3)$$

где t – время; n – концентрация НЦ; $[B]$ – концентрация исходного реагента, участвующего в акте (I) разветвления цепей; ω_0 – скорость образования НЦ в реакциях только исходных молекул; k_p – эффективная константа скорости лимитирующей стадии, то есть реакции (I).

Скорость изменения концентрации НЦ равна алгебраической сумме скоростей их размножения и расходования [4]:

$$dn/dt = \omega_0 + (f - g)n = \omega_0 + \varphi n. \quad (4)$$

Здесь f, g – скорости разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации НЦ:

$$f = 2k_p^0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)[B], \quad (5)$$

где k_p^0 и E_p – предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции (I). Величина g – суммарная скорость обрыва цепей, в том числе в реакции с ингибитором, при единичной концентрации НЦ:

$$g = k_m [In] + g_1, \quad (6)$$

где g_1 учитывает скорости других реакций обрыва [3]. Из-за очень больших энергий активации реакций валентно-насыщенных соединений между собой величина ω_0 крайне мала и, за исключением самых начальных времён, несравненно меньше φn . Очевидно, что в условиях, при которых разветвление превалирует над обрывом, то есть при

$$f > g, \quad (7)$$

величина n прогрессивно возрастает. Это показывает и уравнение (4). При выполнении соотношения (7) прогрессивно возрастет также скорость W . Происходит цепное воспламенение, которое может протекать даже при давлении, в сотни раз ниже атмосферного [4]. Саморазогрева при этом не требуется, но он сопровождает цепное горение, усиливая цепную лавину.

Ранее считалось, что в газозажном горении роль цепного механизма важна только при давлениях, в сотни раз ниже атмосферного, при которых саморазогрева фактически нет [4–6]. Горение же при более высоком давлении считалось результатом исключительно саморазогрева. Химический процесс горения представлялся моделью одностадийной реакции валентно-насыщенных молекул, температурной зависимости скорости реакции приписывали закон Аррениуса [6–8]. В работах [1–3], однако, показано, что межмолекулярные газозажные реакции из-за больших энергий активации настолько медленные, что неспособны обеспечить даже сколько-нибудь значительный саморазогрев и тем более воспламенение и горение. Таким образом, традиционная теория теплового горения, основанная на модели реакции валентно-насыщенных молекул, не может объяснить факт горения и, соответственно, его закономерности.

Установлено, что вопреки прежним представлениям наблюдаемые большие скорости реакций горения газов реализуются благодаря быстрым реакциям свободных атомов и радикалов по цепному механизму также при высоких давлениях [1–3]. Одним из основных доказательств является подавление и предотвращение всех режимов горения малыми примесями специальных присадок, перехватывающих промежуточные активные частицы и тем самым обрывающих реакционные цепи. Закономерности газозажного горения в силу цепной природы процессов коренным образом отличаются от тех, которые предполагались в традиционной теории теплового горения, не учитывающей его цепную природу. Кажущаяся согласованность одностадийной модели с экспериментом наблюдается только при использовании эмпирических параметров, определённых в процессе изучения того же процесса горения при допущении его одностадийности и рассмотрении частных закономерностей. Теория же неизотермических цепных процессов описывает все наблюдаемые особенности горения и служит основой для управления горением, взрывом и детонацией [1–3].

Доказательство цепной природы реакций горения позволило эффективно управлять этими процессами путём регулирования конкуренции раз-

вития и обрыва реакционных цепей с помощью специально подобранных реагентов. Этот подход стал основой важного направления исследований и разработок РАН.

Из уравнений (3) и (4) следует приведённая ниже зависимость скорости процесса от температуры, времени и разности скоростей разветвления и обрыва реакционных цепей [3]:

$$\frac{W}{[B]} = k_p n_0 \exp \int_{t_0}^t \left\{ 2k_p^0 \exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right) [B] - g \right\} dt, \quad (8)$$

где t_0 – время, после которого можно пренебречь величиной ω_0 ; n_0 – концентрация НЦ в момент t_0 .

Предотвращение горения ингибированием. Уравнение (8) и выражение (7) хорошо согласуются с экспериментом и показывают: если концентрация ингибитора настолько велика, что величина g больше первой слагаемой в подынтегральном выражении уравнения (8), то подынтегральная функция оказывается отрицательной, значит, прогрессирующий рост скорости процесса и воспламенение становятся невозможными, то есть ингибитор предотвращает возгорание. Это подтверждается экспериментами, всеми испытаниями в больших объёмах, а также на практике. На рисунке 1 показано сильное сужение концентрационной области воспламенения водородо-воздушных смесей под воздействием двух ингибиторов из серии АКМ, состоящих в основном из низших углеводородов [3]. При каждой присадке правее соответствующей предельной кривой воспламенение не происходит. Например, присадки более 1% АКМ предотвращают горение всех смесей, содержащих более 40% H_2 . Между тем такие же и гораздо большие присадки инертных газов никакого влияния на горение не оказывают.

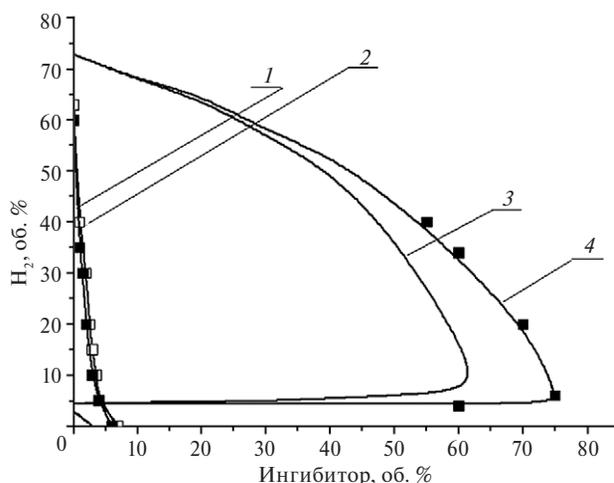


Рис. 1. Влияние ингибиторов АКМ (1, 2), CO_2 (3) и N_2 (4) на концентрационные пределы воспламенения водородо-воздушных смесей при 1 атм.

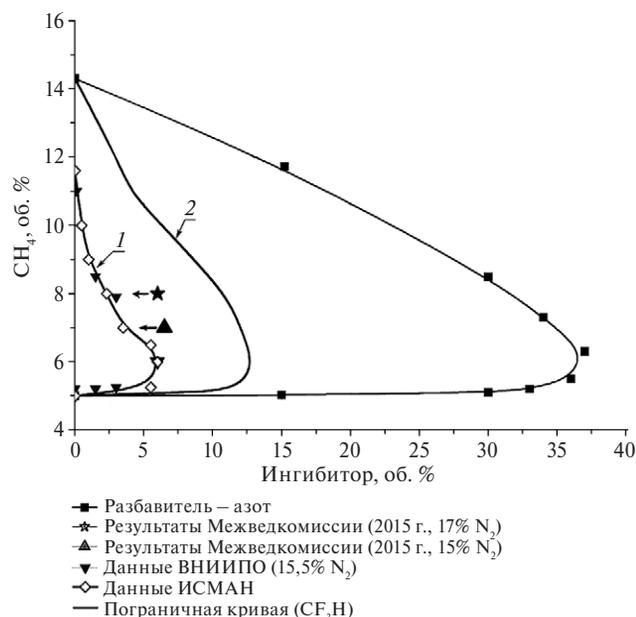


Рис. 2. Сужение КПП смесей метана с воздухом присадками CF_3H с использованием (1) и без использования (2) синергизма

Ключевой реакцией ингибирования в данном случае является $H + C_3H_8 = H_2 + C_3H_7$, в которой носитель цепей — атомарный водород — заменяется радикалом C_3H_7 , не участвующим в развитии реакционной цепи горения водорода.

Очевидно, что предотвращение воспламенения исключает последующее распространение пламени и его переход во взрыв. Поэтому предельные концентрации воспламенения являются также пределами распространения пламени (КПП), то есть минимальным и максимальным содержанием горючего, ограничивающим область составов, в которой возможно самоподдерживающееся распространение пламени.

Из уравнения (8) следует, что при разбавлении смеси инертным газом вследствие снижения концентрации окислителя V экспоненциально уменьшается скорость реакции, а значит, и скорость тепловыделения. Таким образом, даже небольшие присадки инертных газов экспоненциально усиливают воздействие ингибиторов. Этот эффект (синергизм инертным газом) использовался для усиленного ингибирования возгораний метано-воздушных смесей. На рисунке 2 приведены результаты испытаний по предотвращению возгораний и взрывов метано-воздушных смесей с использованием (кривая 1) и без использования (кривая 2) синергизма [3]. Для количественного сопоставления итогов всех испытаний на кривой 1 результаты измерений, проведённых в различных организациях, обозначены соответствующими значками. Условия предотвращения возгорания, инициированного локальным источником, не за-

висят от объёма реактора, поскольку ингибитор предотвращает возгорание в самом очаге инициирования. Этим объясняется количественная согласованность результатов всех испытаний в объёмах различной формы от 0,0032 до 43 м³.

Разработанный метод успешно применён горноспасательными службами при ликвидации аварий в шахтах им. Ленина и Грамотеинская в Кузбассе (2018). Согласно протоколам, на аварийных участках метан присутствовал в опасных концентрациях. Результаты межведомственных испытаний и применения в шахтах доказывают целесообразность использования ингибирования как одного из важных методов устранения опасности взрывов.

Управление характеристиками взрыва и детонации с помощью присадок. Уравнение (8) отражает чрезвычайно сильную температурную зависимость скорости реакции горения, определяемую наличием фактора Больцмана в положительном показателе степени экспоненты. Именно такая зависимость, подтверждённая экспериментально [3], обуславливает воспламенение при нагревании горючих газовых смесей в отличие от используемой в теории теплового горения аррениусовской функции. Аналогичная зависимость присуща также скорости неразветвлённого цепного горения.

Одновременное выполнение условий (1, 2) теплового и цепного (7) воспламенения вместе со специфической температурной зависимостью (8) скорости приводит к таким большим скоростям реакции, при которых нагревающийся газ не успевает расширяться до размеров, выходящих за пределы зоны горения, и тепло практически не успевает отводиться. Поэтому в зоне горения процесс протекает адиабатически, давление и температура скачкообразно возрастают. Граница скачка давления и температуры продвигается в реакционной среде со скоростью, соответствующей скорости звука в нагретом участке среды, а значит, со сверхзвуковой скоростью по отношению к ненагретой среде. Движение сопровождается резким звуком. Такой режим горения называется взрывом, условие которого выражают следующим соотношением:

$$vt_p < l, \quad (9)$$

где v — скорость звука в объёме реактора; t_p — характеристическое время реакции; l — характерный размер очага горения [9].

Если взрыв настолько сильный, что сопровождающая ударная волна в соседнем слое газа адиабатическим сжатием вызывает такую же сильную взрывную волну, то происходит детонация. Из экспоненциального характера уменьшения скорости реакции под влиянием ингибитора следует, что путём ингибирования можно предотвратить переход горения во взрыв и детонацию, а также эффективно разрушить уже оформившуюся детонационную

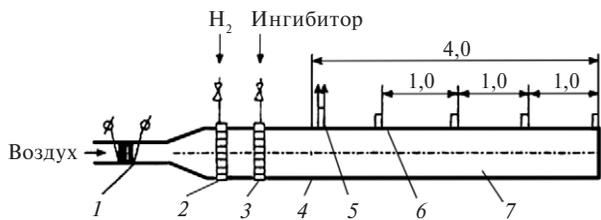


Рис. 3. Схема испытательного стенда прямооточного воздушно-реактивного двигателя
1 – нагреватель воздуха; 2 – смеситель водорода; 3 – смеситель ингибитора; 4 – стабилизатор; 5 – искра; 6 – датчики давления; 7 – реакционная камера. Размеры приведены в метрах

волну. Предотвращение перехода горения в детонацию было осуществлено при работе действующей модели воздушно-реактивного двигателя в Центральном институте авиационного моторостроения им. П.И. Баранова [10]. Схема стенда двигателя приведена на рисунке 3. Из рисунка 4 видно, что по мере увеличения содержания ингибитора концентрационные пределы перехода горения в детонацию сужаются, и при содержании присадки более 2,6 об. % переход предотвращается при всех соотношениях концентраций водорода и воздуха. Позже этот метод использовался в Институте им. М. Планка в Германии совместно с Российской академией наук [11].

Определяющую роль цепной лавины во взрывной волне и эффективное управление интенсивностью взрыва путём ингибирования демонстрирует рисунок 5. Взрыв создавался в водородо-воздушной стехиометрической смеси в стальном коническом реакторе взрывом гексогена. Чёрные кружки – это давление, белые – время достижения максимальным давлением вершины конуса. Серые кружки – результаты контрольных измерений, иллюстрирующих воспроизводимость и количественное управление интенсивностью взрыва.

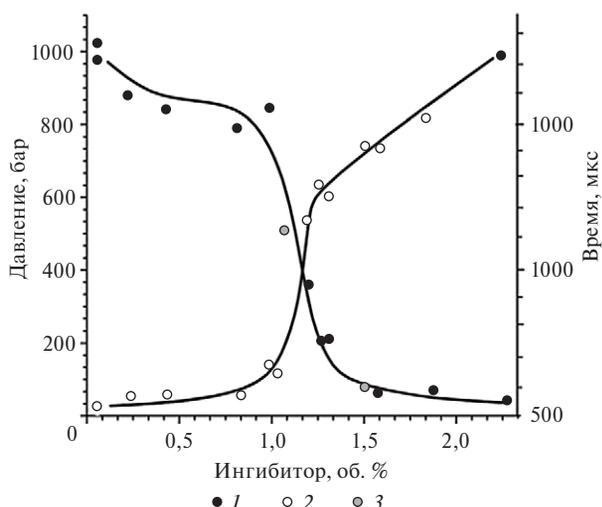


Рис. 5. Подавление взрыва водородо-воздушной стехиометрической смеси ингибитором

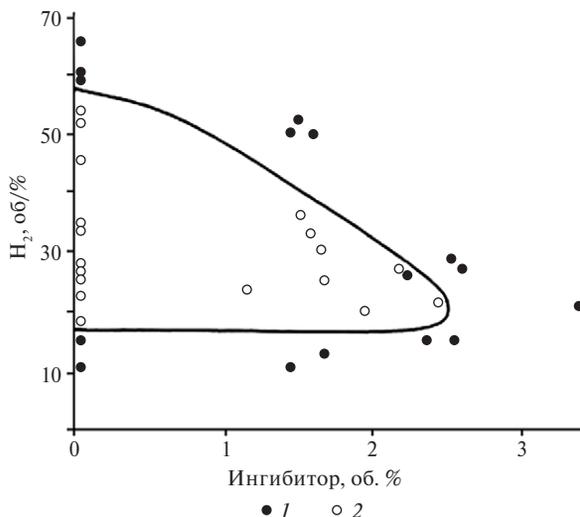


Рис. 4. Зависимость от содержания ингибитора концентрационных пределов перехода горения водородо-воздушной смеси в детонацию рабочей модели прямооточного воздушно-реактивного двигателя
1 – горение без перехода в детонацию; 2 – детонация

Определяющую роль цепной лавины во взрывной волне и эффективное управление интенсивностью взрыва путём ингибирования демонстрирует рисунок 5. Взрыв создавался в водородо-воздушной стехиометрической смеси в стальном коническом реакторе взрывом гексогена. Чёрные кружки – это давление, белые – время достижения максимальным давлением вершины конуса. Серые кружки – результаты контрольных измерений, иллюстрирующих воспроизводимость и количественное управление интенсивностью взрыва.

Определяющая роль цепной лавины в детонации позволяет варьировать скорость детонационной волны с помощью присадок и даже разрушить стационарную волну. Приведённые на рисунке 6 результаты показывают распад стационарной детонационной волны (а) в водородо-воздушной стехиометрической смеси присадками пропана. При инициировании в отсутствие ингибитора реализуется стационарная детонационная волна (диаграмма а), в которой с одинаковыми постоянными скоростями пробегают фронты давления ударной волны и взрывной реакции (крестики и кружки лежат на одной прямой). При наличии же 3%

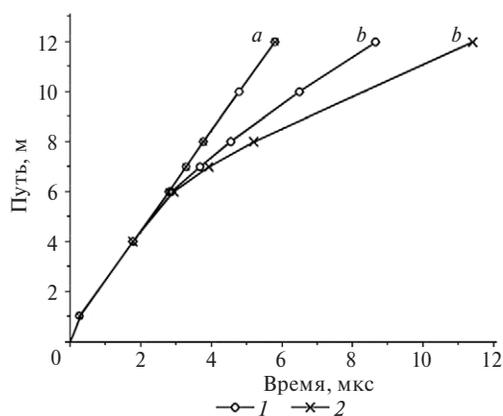


Рис. 6. Диаграммы ударной волны (1) и скачка химилуминесценции (2) в смеси 33% H_2 с воздухом без пропана (а) и при наличии 3% пропана (б)

пропана детонация распадается на затухающую волну горения (кривая *b* с кружками), всё больше отстающую от также затухающей ударной волны (кривая *b* с крестиками) [3].

Таким образом, в Российской академии наук установлено, что горение газов (в отличие от сложившихся ранее представлений) протекает по цепным механизмам не только при давлении в сотни раз ниже атмосферного, но и при атмосферном и повышенном давлении, в любом температурном режиме. Разработана теория неизотермических цепных реакций, на базе которой созданы и испытаны методы эффективного химического управления процессами горения, взрыва и детонации газов. Методы успешно использованы при подавлении возгораний и предотвращении взрывов метано-воздушных смесей в шахтах, а также для предотвращения перехода горения водорода в детонацию в действующей модели прямого воздушного реактивного двигателя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Азатян В.В.* Разработка научных основ и эффективных химических методов управления горением, взрывом и детонацией газов // Журнал физической химии. 2011. № 8. С. 1405–1414.
2. *Azatyany V.V.* Determining Role of the Branched-Chain Reaction Mechanism in Combustion, Explosion and Detonation of Gases // J. Chem. Chem. Eng. 2013. V. 7. P. 577–590.
3. *Азатян В.В.* Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. М.: ИПХВ РАН, 2017.
4. *Семёнов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
5. *Lewis B., von Elbe G.* Combustion, explosions and flame in gases. NY–L.: Acad. Press, 1987.
6. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
7. *Мержанов А.Г., Хайкин Б.И.* Теория волн горения в гомогенных средах. Черногоровка: Изд-во ОИХФ РАН, 1992.
8. *Лаевский Ю.М., Бабкин В.С.* Стабильная волна горения в инертной пористой среде // Физика горения и взрыва. 2008. № 5. С. 8–17.
9. Большая российская энциклопедия. Статья "Взрыв". 2006. Т. 5. С. 242.
10. *Azatyany V.V., Vedeshkin G.K., Iskra V.A.* Preventing of detonation of hydrogen-air mixtures by inhibition in air-jet testing bench // Proceedings of the 12th International Hydrogen Energy Conference. Buenos Aires. 1998. P. 1965.
11. *Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Ведешкин Г.К.* Влияние химически активных добавок на детонацию в смесях водорода с воздухом // Журнал физической химии. 2004. № 6. С. 1036–1044.

CHEMICAL METHODS TO CONTROL COMBUSTION, EXPLOSION AND GAS DETONATION

© 2019 V.V. Azatian^{1, *}, G.K. Vedeshkin^{2, **}, Yu.M. Filatov^{3, *}

¹*Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia*

²*Baranov Central Institute of Aviation Motor Development, Moscow, Russia*

³*Scientific Centre VostNII for Industrial and Environmental Safety in Mining Industry, Kemerovo, Russia*

*E-mail: vylenazatyany@yandex.ru; **E-mail: [HYPERLINK "mailto:gtu@ciam.ru" gtu@ciam.ru](mailto:HYPERLINKmailto:gtu@ciam.ru);

***E-mail: belovo-f@mail.ru

Received: 21.08.2018

Revised version received: 05.11.2018

Accepted: 12.11.2018

The identification of the chain reactions of gas combustion at atmospheric and elevated pressures has created not only new features of combustion theory, but also wide opportunities for the effective management of the processes of combustion, explosion, and detonation. This can be improved by controlling the rates of multiplication and destruction of active intermediate particles: free atoms and radicals, using inhibitors and promoters. This article briefly describes the use of methods developed to prevent the ignition and explosion of methane in the air: including in coal mines; the ignition and explosion of hydrogen air mixtures; and of the transition of combustion into detonation in the ramjet engine. The results of interdepartmental tests are presented, as well as experimental data illustrating the destruction of a stationary detonation wave by small additives of simple hydrocarbons.

Keywords: combustion, explosion, detonation, hydrogen air mixture, methane, inhibitors, promoters, ramjet engine, detonation wave, gaseous-phase combustion, self-heating.