



С.В. Шати́ров

канд. техн. наук, зам. председателя Комитета Совета Федерации по промышленной политике Федерального Собрания РФ



В.В. Азатя́н

д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий лабораторией ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН



В.А. Петухов

канд. техн. наук, заведующий лабораторией ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН



Ли Хи Ун

д-р техн. наук, профессор, ученый секретарь АО «НЦ ВостНИИ»



Ю.М. Филатов

канд. техн. наук, первый заместитель генерального директора АО «НЦ ВостНИИ»

УДК 541.126

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ГОРЮЧИМ ГАЗОМ

Настоящая работа посвящена исследованию влияния малых присадок $i\text{-C}_4\text{H}_8$, CO_2 , CF_3N и CF_4 , а также их смесей на горение смесей метана с воздухом при атмосферном давлении с целью эффективного подавления процесса. Рассматривается также роль разветвленно-цепного механизма процесса в синергизме совместного влияния инертных газов и ингибиторов.

Ключевые слова: РЕАКЦИЯ ГОРЕНИЯ, ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ, РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНОЙ МЕХАНИЗМ, АТОМЫ РОДИКАЛЫ, ПОЖАРОТУШЕНИЕ

Исследование влияния химически активных добавок на реакции горения дает важные сведения о механизме и закономерностях этих процессов. Управление горением газов химическими ме-

тодами, в том числе обеспечение взрывобезопасности, является также одной из наиболее важных проблем прикладного характера. Применяемые до последнего времени с этой целью методы имеют в основном не химический харак-

тер (огнепреградители, пламегасители, сильное разбавление инертными газами и др.). Связано это в основном с тем, что до последнего времени горение газов при атмосферном давлении и повышенных давлениях рассматривали как одностадийные реакции между валентно-насыщенными соединениями. Такой подход нередко встречается также в настоящее время, например в [1–10]. Очевидно, что одностадийные реакции могут самоускоряться только в результате саморазогрева и не чувствительны к присутствию посторонних примесей. Роль реакционных цепей считалась существенной только при давлениях в десятки раз ниже атмосферного давления. Для аналитического описания процессов использовался соответствующий математический аппарат. Температурную же зависимость скорости реакции представляют аррениусовской функцией. При численном моделировании процессов газозафазного горения в реакционную схему обычно включают много десятков реакций атомов и радикалов. Однако вопрос о вкладе цепной лавины и отдельно саморазогрева не ставился или утверждалось, что воспламенение и горение при атмосферном давлении имеют тепловой, а не цепной характер [11, 12].

Модель одностадийной реакции, также как и модель лимитирующей роли реакции между исходными молекулами, находится в противоречии с фактом быстрой реакции горения. Действительно, энергии активации межмолекулярных реакций очень большие, превышают 220 кДж/моль. Предэкспоненциальные же множители констант скорости, естественно, не могут быть больше числа двойных столкновений. Поэтому, константы скорости и, значит, сами скорости очень малы.

В настоящее время в большой серии экспериментальных и теоретических работ установлено, что горение подавляющего большинства газов протекает по разветвленно-цепному механизму, например [13–15]. Определяющая роль активных промежуточных частиц: свободных атомов и радикалов, представляющих собой осколками молекул, в горении и взрыве газов проявляется, прежде всего, в том, что эти процессы протекают за миллисекунды. Такие скорости могут быть достигнуты только в реакциях частиц со свободными валентностями, обеспечивающими очень малые энергии активации. Скорость разветвленно-цепного процесса в режиме горения пропорциональна концентрациям активных частиц:

$$W = kn[b] \quad (1)$$

где k – константа скорости, с^{-1} ;

n – концентрация активной частицы, атома или радикала, моль/л;

$[B]$ – концентрация исходного молекулярного реагента, обычно кислорода, моль/л.

Атомы и радикалы вступают в реакции размножения и гибели. Соответственно, скорость изменения их концентрации равна алгебраической сумме скоростей таких реакций:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + fn - gn = \omega_0 + (f - g)n, \quad (2)$$

где f и g – скорости реакций размножения и гибели активных частиц при их единичной концентрации, с^{-1} .

Из уравнения (2) видно, что величина зависит от времени экспоненциально. И в условиях, при которых больше, эта экспоненциальная зависимость представляет собой экспоненциальный рост во времени даже при неизменной температуре. Более строго, интегрирование уравнения (2) приводит к выражению.

$$n = \omega_0 / (f - g) [e^{(f - g)t} - 1]. \quad (3)$$

Но величина f , как было сказано, представляет скорость при единичной концентрации активных частиц. Значит в f входит константа скорости разветвления:

$$f = 2k_p[B] \quad (4)$$

со своим фактором Больцмана:

$$k_p = k_p^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

где E – энергия активации, Дж/моль;

T – температура, °K;

R – газовая постоянная, Дж/моль·°K.

Таким образом, из уравнений (3), (4) и (5) видно, что концентрация активных частиц от температуры изменяется по закону «экспонента в экспоненте». Это чрезвычайно сильная зависимость, которая и наблюдается в процессах горения газов. Таким образом, получает объяснение не только большая скорость реакции, но также ее сильная зависимость.

Поскольку горение является химическим процессом, то следует ожидать, что при его протекании по цепному механизму химические средства – ингибиторы и промоторы должны оказать эффективное воздействие.

Для пожаротушения ранее использовались бромхладоны, однако эти вещества коррозионно агрессивны, токсичны и нестойкие. Их производство приостановлено в соответствии с рекомендациями ряда международных конвенций, в том числе Монреальской, Токийской в связи с проблемами экологии. Вследствие низкой эффективности воздействия этих соединений на горение требуются такие большие их концентрации, что ряд авторов не без основания считают

влияние результатом основном разбавления и увеличения теплоемкости горючей смеси [7, 8]. Таким образом, установление цепной природы

горения газов открыло широкие возможности использования химических методов в управлении горением газов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий – М.: Наука, 1987. – 491 с.
2. Химическая энциклопедия. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 1164 с.
3. Мержанов, А.Г. Теория волн горения в гомогенных средах / А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин – Черноголовка: ОИХФ РАН, 1992. – 160 с.
4. Бабкин, В.С. Фильтрационное горение газов [Текст]: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. С. Бабкин, Физика горения и взрыва М.: ИХФ РАН, 1993.
5. Пределы распространения пламени в канале при фильтрации газа / В. В. Замашиков, С. С. Мишаев // Физика горения и взрыва – 2001. – Т. 37. – № 1. – С. 25 - 31.
6. Dou H.S., Tsai H.U., Khoo B.Ch. // Comb. Flame. – 2008. – V. 154. – P. 644.
7. Kislov, V.M. Proc. Int. Seminar on Nonequilibrium Processes / V. M. Kislov, E. A. Salgansky, G. B. Manelis – М.: Torus Press, 2005. – P. 247 – 253.
8. Стабилизированная волна горения газов в инертной среде / Ю. М. Лаевский, В. С. Бабкин // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44. – № 5. – С. 8– 15.
9. Тепловой взрыв газовой смеси в полном пористом цилиндре / Чумаков Ю.А., Клязева А.Г. // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46. – № 5. – С. 20 – 27.
10. Кукин, П. П. Теория горения и взрыва / В. В. Юшин, С. Г. Емельянов – М.: Юрайт, 2012. – 435 с.
11. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y. – L.: Acad. Press, 1987. – 592 p.
12. Warnatz, Jürgen: Combustion: physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation / I J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble.– N.Y.Springer, 2001. - 3. ed. ISBN 978-3-662-04510-7
13. Петрова, Л.Д. Сб. Горение и взрыв / В. В. Азатян, А. Н. Баратов [и др.]. – М.: Наука, 1977. – С. 526–528.
14. Азатян, В.В. Ингибирование горения и детонации водородо-воздушных смесей за фронтом ударной волны / В. В. Азатян, В. А. Павлов, О. П. Шаталов // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 40. – № 6. – С. 835.
14. Азатян, В. В. Научные основы и эффективные химические методы управления процессами горения, взрыва и детонации газов //Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 8. С. 1405.

CHEMICAL METHODS OF FLAMMABLE GAS CONTROL

Shatirov S.V., Azatian V.V., Petukhov V.A., Li Hi Un, Filatov Y.M.

The present work is devoted to researches of small additives i-C₄H₈, CO₂, CF₃H и CF₄, and also their mixtures influence on methane-air mixtures burning at the atmospheric pressure in order to suppress this process. Also the role of a branched-chain mechanism in synergy process of mutual effect of inert gases and inhibitors is reviewed.

Key words: BURNING REACTION, EXPLOSIONPROOF, BRANCHED-CHAIN MECHANISM, atomsradicals, FIRE SUPPRESSION

Шати́ров Серге́й Влади́мирович

Азати́ян Виле́н Вага́ршович
e-mail: azatian@ism.ac.ru

Петухов Вячеслав Александрович
e-mail: petukhov@ihed.ras.ru

Ли Хи Ун
e-mail: leeanatoly@mail.ru

Филатов Юрий Михайлович
e-mail: y.filatov@nc-vostnii.ru