ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.6.07

ПОСВЯЩАЕТСЯ ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА А.А. БОРИСОВА

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ, ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ ГАЗОФАЗНЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ (*ОБЗОР*)

© 2022 г. В. Н. Михалкин¹, С. И. Сумской², А. М. Тереза^{3*}, К. Я. Трошин³, Б. А. Хасаинов⁴, С. М. Фролов^{2, 3}

¹Академия государственной противопожарной службы МЧС России, Москва, Россия ²Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

> ⁴Национальный центр научных исследований, Пуатье, Франция *E-mail: tereza@chph.ras.ru Поступила в редакцию 12.01.2022;

> > после доработки 15.03.2022; принята в печать 21.03.2022

В обзоре представлены основные работы профессора А.А. Борисова. Материал написан в виде отдельных разделов, его учениками и коллегами, в которых рассмотрены детонационные процессы в реагирующих газовых средах и в системах с неоднородным тепловыделением. Рассмотрена также целесообразность использования детонационных режимов в авиационных и ракетных двигателях. Кроме этого, представлены результаты математического моделирования параметров воздушных ударных волн и обсуждены вопросы химической кинетики. На основе экспериментального изучения вихревых потоков сформулирован подход к анализу формирования горячих точек в реальных устройствах горения топлив. Отдельная часть посвящена кинетике химических превращений и их роли в изучении и прогнозировании процессов горения.

Ключевые слова: детонация, ударная волна, задержка воспламенения, горение, химическая кинетика, численное моделирование, вихревые потоки.

DOI: 10.31857/S0207401X2208009X

введение

В августе 2022 года исполняется 90 лет со дня рождения профессора А.А. Борисова. Прошедшие после его кончины годы позволили в полной мере осознать и оценить, какую потерю понесла наука о горении и взрыве. Выполненные под его руководством и при непосредственном участии исследования позволили ему занять достойное место в сообществе ученых, занимающихся химической физикой и физикой горения и взрыва.

Научные интересы А.А. Борисова были сосредоточены на теоретических и экспериментальных исследованиях процессов самовоспламенения и детонации газовых и гетерогенных систем. Вот, что писал Анатолий Александрович по этому поводу в своей докторской диссертации [1]: "Теория самовоспламенения и теория детонации входят в основы науки о горении газообразных систем. Особую роль в понимании этих явлений сыграла идея цепных реакций и теплового самоускорения реакций, выдвинутая академиком Н.Н. Семеновым. Эта идея не только дала полное объяснение сложных явлений самовоспламенения, но и послужила одним из отправных положений теории детонации, сформулированной в основных чертах академиком Я.Б. Зельдовичем. К настоящему времени можно считать вполне доказанным, что оба процесса действительно имеют глубокую внутреннюю связь и что детонационная волна представляет собой волну воспламенения, которая распространяется в комплексе с ударной волной, рожденной за счет выделения энергии при реакции".

Начиная с конца 50-х годов прошлого века А.А. Борисов, будучи еще инженером лаборатории профессора С.М. Когарко, начал изучать кинетику протекания химических реакций в условиях высоких температур [2]. С использованием методики ударной трубы было исследовано воспламенение гептана в падающих и отраженных ударных волнах. Проведя теоретический и расчетный анализ распространения ударных волн в реагирующей среде и используя собственные экспериментальные результаты авторы работы [2] смогли определить области применимости ударных труб для исследования химических реакций. В работе [3] оптическими методами регистрации температуры было исследовано тепловыделение при реальном течении газа в ударной трубе и показано влияние на него нарушения одномерности течения в зависимости от различных газодинамических факторов и неравновесной химической кинетики. Полученный в ранних работах опыт изучения физико-химических процессов за ударными волнами позволил проф. А.А. Борисову создать свою научную школу, объединяющую исследователей в области газофазного и гетерогенного горения топлив, ударных волн и детонации.

Настоящий обзор составлен на основе написанных учениками и коллегами проф. А.А. Борисова разделов и последних достижений, посвященных основным направлениям его научной деятельности.

ДЕТОНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Для детонационных процессов и течения реагирующих сред наиболее характерным является наличие так называемых критических и нестационарных явлений, рассмотрение которых должно быть проведено с учетом как кинетики химических процессов, происходящих в реакционной нагретой среде, так и конвективного и кондуктивного массопереноса, а также различных газодинамических возмущений, проявляющихся в виде ударных волн и волн разрежения. Вследствие сложности этих процессов, их неравновесности и нестационарности современные методы моделирования позволяют решать только отдельные задачи с течением реагирующих сред с экзотермическими и эндотермическими реакциями, и то в значительной мере упрощенные. Поэтому Анатолий Александрович основное внимание в изучении этих явлений уделял экспериментальным исследованиям. Полученные под его руководством новые экспериментальные данные имеют не только фундаментальное научное, но и прикладное значение для техники взрывобезопасности и усовершенствования установок на основе детонационных режимов.

Под руководством Анатолия Александровича были разработаны установки, на которых проведены экспериментальные исследования пределов детонации топливно-воздушных смесей (ТВС) в гладких и шероховатых трубах [4], а также в плоских каналах типа щели [5, 6]. В работе [4] показано, что истинные пределы детонации в гладких трубах довольно близки к пределам распространения пламени, особенно для бедных смесей углеводородов с воздухом. Установлено, что пределу всегда предшествует область неустойчивых режимов с пульсирующей скоростью. Слабая зависимость пределов детонации в трубах от энергии инициирования и от диаметра трубы, когда последние превышают некоторые значения, позволяет, по крайней мере для ограниченного диапазона изменения этих параметров, говорить о пределах детонации как о характеристике только смеси. В то же время, в существующих теоретических моделях пределов детонации независимость концентраций на пределе от диаметра трубы не подтверждена, поэтому необходимо их дополнение.

Экспериментально исследованы критические явления при распространении детонации по каналам сложной конфигурации, а именно переход детонации из трубы в расширяющейся конус. Получена эмпирическая зависимость критического диаметра перехода от угла раствора конической трубы и критического выхода детонации из трубы в свободный объем [7], согласно которой при угле раствора конической трубы больше 60° критический диаметр перехода детонации из трубы постоянного сечения в коническую расширяющуюся трубу перестает зависеть от угла раствора конической трубы.

Для теории детонации и техники взрывобезопасности большое значение имеет изучение явления детонации в свободном заряде без оболочки. Изучение такого вида детонации полезно для понимания структуры газовой детонации, ее устойчивости, природы предельных явлений. Количественные характеристики такой детонации необходимы при оценке возможности распространения детонационного процесса в облаках газовых смесей сложной конфигурации, которые могут образоваться при аварийных выбросах горючего в атмосферу. Под руководством проф. А.А. Борисова была разработана установка для исследования детонации в свободном цилиндрическом газовом заряде [8], в которой последний формировался в твердой оболочке путем продувки ее горючей газовой смесью из разгонной детонационной трубы, установленной вертикально, а затем твердая оболочка падает под действием силы тяжести. При проведении исследования распространения детонации по свободным цилиндрическим зарядам стехиометрических ацетиленокислородных смесей, разбавленных азотом, была получена детонация в ацетилено-воздушной смеси и показано, что отношение критического диаметра детонации свободного заряда к критическому диаметру выхода детонации из трубы в объем не является постоянным, а уменьшается с ростом величины последнего [9].

В дальнейших работах [10-12] проводились исследования детонации в свободных зарядах различных углеводородов. Было показано, что при приближении диаметра свободного заряда к критическому для исследуемой смеси скорость детонации уменьшается и проявляется пульсирующий характер движения с периодическим инициированием смеси на периферии заряда. Характерный размер ячейки многофронтовой детонации увеличивается при распространении процесса в свободном заряде по сравнению с распространением в заряде с жесткими стенками. Для критического диаметра распространения детонации в свободном заряде, $d_{\rm кр.св}$, получена эмпирическая зависимость:

$$d_{\rm kp.cb}/d_{\rm kp} = A + B/d_{\rm kp} - C/d_{\rm kp}^2$$

где $d_{\rm кp}$ — критический диаметр выхода детонации из трубы в объем; а *A*, *B* и *C* — численные коэффициенты, равные соответственно 1.55 ± 0.05 , 40 мм и 7 мм². Также было показано, что истечение детонирующей смеси в атмосферу создает область вне установки, по которой может распространяться детонация из отверстия протяженностью, не превышающей четырех диаметров отверстия [11, 12].

В работе [12] было проведено экспериментальное исследование распространения детонации в слое горючей смеси над жесткой поверхностью на установке, представляющей собой плоский канал, боковая поверхность которого перед инициированием детонации в горючей смеси, заполняющей этот канал, удалялась. В результате образовывался газовый заряд со свободной поверхностью, моделирующий слой горючей смеси над жесткой поверхностью. Исследовались ацетилено-воздушная и водородно-воздушная смеси стехиометрического состава. Показано, что критическая высота слоя горючей смеси для распространения детонации составляет половину критического диаметра распространения детонации в свободном заряде.

Проведенные экспериментальные исследования по дифракции детонационных волн позволили разработать полуэмпирическую формулу для оценки критической энергии инициирования детонации зарядов любой геометрической формы на основе измеренных критических диаметров для перехода детонации из трубы в неограниченный объем. Формула довольно хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [13, 14].

ДЕТОНАЦИЯ В СИСТЕМАХ С НЕМОНОТОННЫМ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕМ

В непосредственной связи с исследованиями низкоскоростной детонации (НСД), традиционно проводимыми в лаборатории, проф. А.А. Бо-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 41 № 8 2022

рисова живо интересовал вопрос о влиянии реакций. происхоляших за фронтом НСЛ, на устойчивость последней. Эта проблема представляет собой частный случай детонации в системах с немонотонным тепловыделением. Стационарные модели детонации предсказывают [15], что в таких системах возможно устойчивое распространение как нормальной, так и низкоскоростной детонации. Однако предпринятое нами аналитическое исследование [16] влияния экзотермических реакций за точкой Чепмена-Жуге (ЧЖ) на стабильность детонации показало, что возможны условия, при которых эволюция вторичной волны сжатия, обязанной реакциям догорания за точкой ЧЖ, приведет к формированию вторичной ударной волны, догоняющей фронт низкоскоростной детонации и нарушающей ее стабильность.

Ярким примером систем с немонотонным тепловыделением являются двухфазные смеси взвесей частиц алюминия в газовом взрывчатом веществе, в которых Б. Вейссьер наблюдал двухфронтовую детонацию [17]. В работе [18] была предложена теоретическая стационарная модель двухфронтовой детонации, хорошо согласующаяся с экспериментом. Позже была разработана нестационарная модель детонации в таких гибридных смесях, что позволило визуализировать процесс формирования вторичной детонации (см. рис. 1) для случая частиц алюминия диаметром 13 мкм. В случае частиц Al размером около 1 мкм вторичная волна быстро догоняет лидирующий фронт и приводит в конце концов к распространению "нормальной" детонации, соответствующей полному тепловыделению [19].

Еще один пример систем с немонотонным тепловыделением — это газовые взрывчатые смеси нитрометана с тетранитрометаном [20], в которых наблюдается двухуровневая ячеистая структура. Численный пример такой структуры показан на рис. 2 [21]. Интересно, что и в таких газовых смесях возможно распространение низкоскоростной детонации, соответствующей первому этапу реакции (рис. 3). Однако эволюция вторичной волны сжатия, обязанной второму этапу реакции, в конце концов приводит к переходу НСД в нормальную детонацию, соответствующую полному тепловыделению. При наличии достаточно сильных потерь в стенку трубы, которые здесь не учитывались, была бы возможна стабилизация НСД.

Фундаментальная работа проф. А.А. Борисова и с соавт. [22], посвященная экспериментальному и теоретическому исследованию детонации взвеси алюминия в воздухе и кислороде, положила начало циклу аналогичных исследований во Франции и Канаде (см., например, работы [23–25]).



Рис. 1. Расчетная эволюция детонационной волны в бедной водородо-воздушной смеси при концентрации частиц алюминия 70 г/м³. Размер частиц – 13 мкм; F_1 – первичный фронт, F_2 – вторичный фронт, R – вторичная волна сжатия.

Интересы А.А. Борисова не ограничивались исследованием детонации лишь газовых и двухфазных систем. В 1981 году им с коллегами была предложена неформальная двухфазная вязкопластическая модель инициирования высокоплотных твердых взрывчатых веществ (ВВ) [26], которая впоследствии была включена во многие газодинамические коды для численного моделирования детонации твердых ВВ. Главное преимущество этой модели состоит в том, что она, в соответствии с экспериментальными данными, учитывает, что микроструктура взрывчатых веществ ВВ различным образом влияет на их чувствительность к воспламенению и к процессу горения, что детально проиллюстрировано в обзоре [27]. Кроме того, в обзоре [28] на основе вязкопластической модели образования горячих точек [26] было дано объяснение всему комплексу экспериментальных данных об обращении ударно-волновой чувствительности твердых ВВ, согласно которым при высоких давлениях мелкозернистое ВВ является более чувствительным, чем крупнодисперсное, а при низких давлениях ударной волны ситуация меняется на обратную.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ РЕЖИМОВ В АВИАЦИОННЫХ И РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

В работе [29] проведен сравнительный анализ термолинамических шиклов энергетических установок, работающих на горении (циклы с горением при постоянном давлении P = const и при постоянном объеме V = const) и на детонации (цикл Зельдовича) топлива. В качестве топлива, моделирующего керосин с соотношением атомов водорода и углерода, близким к 2, рассмотрен этилен. На рис. 4 представлены расчетные зависимости термодинамического коэффициента полезного действия (КПД) циклов, η , от степени π (≥ 1) предварительного сжатия топливно-воздушной смеси. Максимальная термодинамическая эффективность превращения химической энергии топлива в полезную работу достигается в цикле Зельдовича, причем КПД цикла с горением при постоянном объеме V =const на несколько процентов ниже, а КПД цикла с горением при постоянном давлении $P = \text{const} - \text{существенно ниже, особенно при ма$ лых значениях π. Предварительное сжатие смеси увеличивает КПД всех рассматриваемых циклов, однако цикл Зельдовича остается наиболее энер-



Рис. 2. Базовый случай двухстадийного тепловыделения: $A \rightarrow B, B \rightarrow C$, рассмотренного в [21].



Рис. 3. Профили давления в процессе слабого инициирования детонации в газовом взрывчатом веществе при двухстадийной реакции [21].

гоэффективным даже при очень больших значениях π.

Преимущества цикла Зельдовича можно продемонстрировать на следующем примере. Представим себе силовую машину, в которой реализован цикл с горением топлива при $P = \text{const} \ \text{c} \ \pi = 50$ (точка 1 на рис. 4). Переход к циклу Зельдовича при прочих равных условиях (переход из точки 1 в точку 2) позволил бы увеличить КПД с 54% до 62%, т.е. совершаемая работа увеличилась бы на 15%! Переход к циклу Зельдовича при сохранении совершаемой работы (переход из точки 1 в точку 3) позволил бы уменьшить степень сжатия от 50 до 20, т.е. в 2.5 раза! Выводы, сделанные в работе [29], уже нашли экспериментальное полтверждение в испытаниях моделей жидкостных ракетных двигателей [30], форсажных камер сгорания [31] и прямоточных воздушно-реактивных двигателей [32].

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВОЗДУШНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН

Математическое моделирование параметров воздушных ударных волн, образующихся при взрывных процессах, является важной научнопрактической задачей. Практическая значимость этих работ очевидна: необходимо точно оценивать последствия воздушных взрывов (здесь и далее под взрывом понимается как детонация, так и различные дефлаграционные режимы, включая турбулентные и диффузионные). С научной точки зрения эта задача представляет собой комплексную проблему, включающую в общем случае математическое описание турбулентного гетерогенного

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 41 № 8 2022

течения сжимаемой многокомпонентной химически реагирующей излучающей среды.

Для корректного моделирования генерируемых в воздухе волн давления необходимо правильно учесть три основных фактора:

- количество выделившейся энергии;
- скорость энерговыделения;



Рис. 4. Расчетные зависимости термодинамического КПД различных циклов (η) от степени предварительного сжатия $\pi \ge 1$ топливно-воздушной смеси (пояснения см. в тексте).



Рис. 5. Зависимость избыточного давления от расстояния при детонации стехиометрической смеси водород-кислород в сферическом облаке радиусом 1.5 м в свободном объеме. "Детонация TBC (опыт)" – аппроксимация опытных данных из работ [37, 38], "Детонация TBC (расчет)" – расчет [35], "Детонация КВВ" – зависимость для взрыва эквивалентного заряда тротила [33].

пространственное распределение топлива в ходе энерговыделения.

В зависимости от сочетания этих факторов возможно формирование волн в широком диапазоне параметров. В простейшем случае (взрывы конденсированных ВВ, расширение компактно сжатого газа) для описания параметров волн достаточно знать только количество выделившейся энергии [33, 34]. При возможности реализации в системе различных режимов энерговыделения, например детонации или дефлаграции, необходимо учитывать и второй из перечисленных факторов – скорость энерговыделения (скорость распространения детонации или, соответственно, дефлаграции) [35]: при детонации ТВС генерируются ударные волны с более высоким давлением на фронте, чем при дефлаграции, однако при дефлаграции больше продолжительность фазы сжатия.

Наконец, третий фактор существен в двух аспектах влияния на параметры воздушных смесей: во-первых, начальные размеры областей, занятых ТВС, уже сами по себе определяют характер разгрузки продуктов и, соответственно, параметры волн давления; а во-вторых, движение непрореагировавшего до конца топлива (особенно при наличии конденсированной фазы) и постепенное его смешивание с воздухом могут приводить в процессе догорания к усилению ударных волн.

В работах проф. А.А. Борисова с коллегами математическое моделирование параметров волн давления занимает большое место. Оно проводилось в основном для систем "воздух–газ", "воздух–конденсированная взвесь", "воздух–пыль, включая твердые распылы окислителя".

В деятельности проф. А.А. Борисова по теоретическому рассмотрению комплекса вопросов, связанных с моделированием воздушных волн от взрывов, можно условно выделить два этапа:

 на первом этапе (до середины 1990-х годов) рассматривались взрывы сферических облаков и параметры волн описывались либо простыми параметрическими формулами, либо определялись, исходя из решения одномерных задач;

 на втором этапе рассматривались взрывы сложных гетерогенных систем с растянутым временем энерговыделения; задачи решались в многомерной постановке.

В ранних работах А.А. Борисова [36, 37] было показано, что применение метода тротилового эквивалента (например, в варианте, представленном в работе [33]) для оценки параметров ударных волн от детонирующих газовых облаков требует коррекции. Этот факт проиллюстрирован на рис. 5, где приведена зависимость избыточного давления во фронте ударной волны от расстояния при детонации сферического водородно-кислородного облака стехиометрического состава (данные работ [38, 39]). На этом же рисунке приведены данные по параметрам ударных волн от взрыва эквивалентного заряда тротила [33]. Видно, что имеет место заметное завышение давления при использовании метода тротилового эквивалента.

Для замены формул расчета тротилового эквивалента были предложены параметрические соотношения для оценки параметров волн давления как в фазе сжатия [36], так и в фазе разрежения [37]. На рис. 5 приведены результаты расчета по одной из таких зависимостей [35]. Как видно из этого рисунка, этот подход гораздо лучше соответствует наблюдаемым экспериментальным данным. Эти соотношения продолжают использоваться и по сей день [40]. Пример такого использования показан на рис. 6, где приведены зависимости безразмерного давления ($\Delta P/P_0$, где P_0 – начальное давление в среде, по которой распространяется волна) от безразмерного расстояния $r/(E/P_0)^{1/3}$, где E – количество выделившейся энергии) при различных скоростях горения: от 50 м/с до детонации.

В то же время были разработаны подходы к компьютерному моделированию распространения волн давления при горении и детонации газовых облаков [41-43]. В работе [43] предложен метод расчета параметров волн давления при сгорании сферических облаков с любой скоростью — от низкоскоростных дефлаграций до детонации. В работе [42], в частности, было показано, что при детонации переобогащенных облаков ТВС над поверхностью земли на нижнем крае облака развивается гидродинамическая неустойчивость вследствие взаимодействия горячих продуктов с отраженной от земли ударной волной. Это приводит к подмешиванию в продукты воздуха, дожиганию продуктов детонации и дополнительному энерговыделению, которое в результате усиливает воздушную ударную волну.

В 1990-х и 2000-х гг. научной группой под руководством проф. А.А. Борисова интенсивно проводилось математическое моделирование потоков реагирующих двухфазных смесей как предварительно перемешанных, так и впрыскиваемых в воздух и реагирующих по мере смешивания с ним. Плотности таких смесей рассматривались в диапазоне 2-100 кг/м³, что значительно меньше плотности смесей на основе конденсированных ВВ, но больше обычных плотностей ТВС. Поскольку при таких плотностях кислорода воздуха будет не хватать для полного окисления, в систему включался твердый окислитель в виде частиц нитрата аммония, перхлората аммония. В качестве компонента топлива таких систем рассматривался алюминий. Были изучены характеристики волн давления, образующихся при взрыве как сферических зарядов, так и инжектируемых в воздух смесей, и оценены энергетические эквиваленты таких взрывов [44-48]. Было показано, что пространственное расширение продуктов и их дореагирование при подмешивании воздуха на большем удалении от эпицентра взрыва способствуют генерации более мощных волн [48-51]. На рис. 7 представлены рассчитанные зависимости избыточного давления от расстояния для различных вариантов взрыва гетерогенных зарядов весом 800 г [51]. Для сравнения приведена линия со спадом давления в ударной волне от эквивалентного заряда тротила (линия 1 на рис. 7). Из рис. 7 видно, что при компактном реагировании гетерогенного заряда с содержанием крупных частиц (медленное горение) параметры ударной волны близки к уровню давлений, создаваемых взрывом заряда тротила (линии 1 и 4 на рис. 7). В случае более мелких частицах реагирование в расширя-



Рис. 6. Зависимость безразмерного давления от безразмерного расстояния при различных режимах энерговыделениях: детонации и с указанной на кривых скоростью горения.

ющемся облаке происходит быстрее, что приводит к более высоким давлениям по сравнению со взрывом тротила (линии *1* и *2* на рис. 7). Наконец, еще большие давления достигаются при догорании топливного компонента на некотором расстоянии от начального расположения заряда при подмешивании воздуха в продукты (линии *1* и *3* на рис. 7).

Отдельно моделировалось действие ударных волн, в частности подъем пыли при прохождении ударной волны над ее слоем [52]. Также была изучена излучательная способность облаков высокотемпературных продуктов, образующихся при взрыве гетерогенных смесей [53].

Модели гетерогенных реагирующих потоков, разработанные для открытых пространств, использовались и при решении задач в загроможденном пространстве, в частности при разработке вопросов, связанных с импульсными детонационными двигателями. В работе Борисова с соавт. [29] были показаны достоинства детонационного термодинамического цикла с точки зрения его эффективности с учетом реального состава продуктов. В связи с такой перспективностью использования детонационного цикла в реальных конструкциях был решен ряд задач по моделированию процессов в соответствующих установках. Расчетным путем было показано, что при многоточечном впрыске топлива в трубу, имитирующую реальную конструкцию, достигается хорошая полнота сгорания за приемлемое время, что позволяет создать необходимую силу ТЯГИ [54-57].



Рис. 7. Рассчитанное давление на фронте взрывной волны для взрыва заряда весом 800 г в зависимости от расстояния: I – тротил, расчет по формуле Садовского [33]; 2 – смесь нитрат аммония – алюминий состава 50 : 50, размер частиц обоих компонентов – I мкм (быстрое горение, время горения – 0.5 мс), турбулентное смешение не учитывается; 3 – условия те же, что и в расчете 2 за исключением того, что турбулентное смешение включено; 4 – частицы алюминия диаметром 3 мкм, частицы перхлората аммония диаметром 10 мкм (медленное горение).

ПРОЦЕССЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ В РАЗЛИЧНЫХ ПОТОКАХ

Метод задержек воспламенения следует отнести к весьма полезным в кинетических измерениях. В лаборатории "взрывных процессов в газах и двухфазных средах" под руководством проф. А.А. Борисова была разработана методика оценки величины критической энергии инициирования детонации в свободном объеме реагирующего газа по задержкам воспламенения [58]. В дальнейшем был выполнен цикл экспериментальных и теоретических исследований кинетики процесса самовоспламенения различных топлив. Большое внимание уделялось исследованию влияния малых активных добавок на воспламенение топлив [59-66]. Такие добавки (промоторы), разлагаясь в ходе реакции, дают активные радикалы, ускоряющие самовоспламенение. Впервые аналитическими методами выполнены исследования процесса воспламенения топлив на примере модельных систем, включающих основные стадии цепного механизма реакций: зарождения, разветвления, продолжения, обрыва цепи, и разложение промотора с учетом тепловыделения реакции. Результаты

исследований показали, что вопреки бытовавшему представлению о том, что чем быстрее в ходе реакции разлагается промотор, тем он эффективнее ускоряет воспламенение топлива, было доказано, что на самом деле эффективность промотора зависит от соотношения констант скоростей элементарных стадий. Иными словами, для различных топлив могут существовать промоторы с оптимальной скоростью разложения [58], обеспечивающие максимальное сокращение периода задержки воспламенения. Аналитическое исследование кинетики цепно-теплового воспламенения позволяет получить общие закономерности процесса и тем самым дает возможность целенаправленного поиска оптимальных промоторов.

Однако для решения конкретных практических задач необходимы достоверные детальные кинетические механизмы. На основе детальных механизмов окисления простейших топлив H_2 и CO A.A. Борисов с соавт. предложили кинетическую схему воспламенения и горения углеводородов от C_1 до C_3 [67, 68]. Особенностью предложенного кинетического механизма является то, что он описывает не только начальную стадию горения в виде задержки воспламенения, но и более позднюю стадию выгорания, на которой происходит образование продуктов сгорания. Некоторые результаты расчетов показаны на рис. 8. Такой механизм дает представление о времени энерговыделения в процессе горения газов.

Достоверная информация о кинетике выделения тепла химической реакции чрезвычайно важна при решении задач, связанных с распространением детонационных волн, как в газовых, так и в гетерогенных средах. Под руководством проф. А.А. Борисова были проведены исследования, позволяющие применить результаты одномерного моделирования детонационных волн с глобальной кинетикой химических реакций к решению некоторых практических задач [68].

В противоположность газовым смесям кинетика энерговыделения в гетерогенных смесях не может быть ограничена применением точно определенных кинетических механизмов, содержащих элементарные стадии, поскольку она зависит от многих физических и химических явлений, влиянием которых нельзя пренебрегать. По этой причине чрезвычайно полезны эмпирические выражения, определяющие глобальную скорость тепловыделения в таких смесях [41]. На основе анализа физических процессов, протекаюших в гетерогенных реагирующих средах, получены полуэмпирические соотношения для оценки величины задержек воспламенения в топливно-воздушных смесях как с твердыми, так и с жидкими частицами, а также предложены глобальные соотношения для определения скорости энерговыделения в аэрозолях [41, 68].

Еще в 50-60-е годы прошлого века стало известно, что в ударных трубах и установках быстрого сжатия, предназначенных для кинетических исследований, воспламенение носит очаговый характер, т.е. воспламенение всегда начинается в отдельных очагах и лишь затем волна горения охватывает весь объем. В своей диссертации [1] проф. А.А. Борисов показал, что возникновение очагов воспламенения (горячих точек) задолго до воспламенения всего объема связано, скорее всего, не с особенностями протекания самой экзотермической реакции, а с особенностями способа нагрева смеси до температуры, при которой начинает заметно идти реакция инициирования. Это служит подтверждением точки зрения о газодинамической природе возникновения ранних очагов, для которых задержка воспламенения несколько ниже среднего ее значения.

Позже в экспериментальных исследованиях, выполненных под руководством проф. А.А. Борисова, продемонстрирован очаговый характер воспламенения углеводородов в условиях низких температур в статических установках. На рис. 9 приведены кадры скоростной видеосъемки, наглядно демонстрирующие зарождение очагов воспламенения и развитие фронта пламени в смеси пентана с воздухом стехнометрического состава.

Дальнейшие экспериментальные исследования воспламенения реагирующих газов в вихревых потоках подтвердили предположения А.А. Борисова, высказанные в его диссертационной работе [1]. Им была разработана и создана под его руководством установка с тангенциальным напуском горючей смеси газов в нагретый и откачанный реактор. Это обеспечивало вращение газа в реакторе. Эксперименты показали, что в центре вихря за счет возникновения центростремительных сил происходит сосредоточение наиболее легких, т.е. наиболее горячих порций газа. Это является причиной формирования горячих точек в реальных устройствах, в которых традиционно измеряют время задержки воспламенения [69-72]. Явление самовоспламенения реагирующего газа в вихревом потоке необходимо учитывать при создании безопасных условий работы технических устройств. в которых возможно образование вихрей горючих смесей газов. На рис. 10 и 11 показаны кадры скоростной видеосъемки, полученной при самовоспламенении вращающегося реагирующего газа. Обращает на себя внимание то, что температура реактора значительно ниже температуры воспламенения горючего.

В последние годы жизни профессор А.А. Борисов проявлял большой интерес к неклассической малоизученной области науки о горении. Под его руководством было проведено исследование горения сверхбогатых воздушных и кислородных смесей метана и попутных нефтяных га-



Рис. 8. Кинетический и термодинамический расчет состава продуктов сгорания метана (*a*) и пропана (*б*) в воздухе при V = const, $P_0 = 40 \text{ атм}$, $T_0 = 723 \text{ K}: \Box - O_2$, $\triangle - H_2$, $\Diamond - CO$, $\bigcirc - CO_2$, $\triangleright - H_2O$. Светлые символы – термодинамический расчет, темные – кинетический расчет.

зов [73, 74]. Термин "сверхбогатые" означает, что содержание топлива в таких смесях превышает верхний концентрационный предел воспламенения при нормальных условиях. Такие смеси спо-



Рис. 9. Зарождение и развитие очагов воспламенения на примере стехиометрической смеси C₅H₁₂ в воздухе. Начальное давление – 3 атм, начальная температура – 639 К. Частота съемки – 600 кадров/с. Задержка воспламенения – 0.96 с. Цифры соответствуют номерам кадров.



t = 2 Mc

t = 5 мс

t = 9 Mc

Рис. 10. Развитие очага самовоспламенения во времени (t). Смесь – воздух + 4% С₃H₈. Температура стенок реактора – 630 К.



Рис. 11. Очаг самовоспламенения в центре реактора в разные моменты времени. Разница между кадрами -0.1 мс. Смесь -40% H₂ + 60% воздуха. Температура стенок реактора -558 K.

собны гореть только в условиях повышенных давлений и температур. Это малоизученная область горения, поскольку до недавнего времени такие режимы горения не находили применения.

Процесс некаталитического парциального окисления легких углеводородов в режимах горения — перспективное направление развития газохимических технологий, получения жидких углеводородных топлив и других продуктов нефтехимии, а также способов получения водорода для развивающейся водородной энергетики. Однако для развития некаталитического способа получения синтез-газа необходимо решить ряд научных и технологических проблем.

Под руководством професора А.А. Борисова в установках постоянного объема, адиабатического сжатия и проточном реакторе на базе ракетных технологий экспериментально исследовано получение синтез-газа при горении сверхбогатых метановоздушных и метанокислородных смесей. Рассмотрены различные способы воспламенения этих смесей, измерены скорости распространения пламени, исследован состав продуктов процесса. Изучено влияние режимов процесса горения на выход конденсированного продукта (сажи) и исследованы его свойства. Найдены пути минимизации выхода сажи. Выполнено сравнение экспериментальных данных, полученных при горении сверхбогатых смесей в различных устройствах. Показано, что основные закономерности, установленные в реакторе одного типа, могут быть использованы при организации процесса в других реакторах. Результаты этих исследований являются научной основой для разработки технологии производства синтез-газа в некаталитических режимах горения.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ИХ РОЛИ В ПРОМОТИРОВАНИИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТОПЛИВ

Измерение значений задержки воспламенения позволяет получить только суммарные кинетические характеристики, по которым можно качественно судить о механизме и скоростях химических реакций [75], тем не менее при достаточно хорошо изученном кинетическом механизме по измеренным температурным зависимостям задержки воспламенения можно определить температурную зависимость констант скорости ведущих реакций или их соотношение. Таким способом была измерена константа скорости диссоциации молекулярного хлора [75, 76]. Прямые спектроскопические измерения NO₂, проведенные в работах [77, 78], позволили определить значение константы скорости распада нитрометана:

$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3 + NO_2$$
,

которое было подтверждено недавними измерениями [79] и теоретическими расчетами [80]. Полученные в работах [81, 82] посредством простых методик спектроскопической диагностики в широком диапазоне температуры значения константы скорости распада N₂O оказались настолько надежными, что полностью были подтверждены более трудоемкими и дорогостоящими методиками измерений [83, 84]. Используя в дальнейших работах распад N₂O как источник атомов кислорода, авторы работы [85] измерили константу скорости k_1 ключевой реакции воспламенения углеводородов:

$$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH. \tag{1}$$

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 41 № 8 2022

Все последующие измерения различными методиками величины константы скорости реакции (1) подтвердили точность определенного в [85] значения k_1 [86]. В обзоре [65] были сформулированы основные концепции механизма самовоспламенения и промотирования перспективных топлив. Основываясь на собственных исследованиях и обширных данных из литературы, авторы работы [65] по существу рассматривают важный раздел науки о горении, а именно, моделирование сложного комплекса явлений, происходящих в неизотермически и неадиабатически реагирующей среде. Показано, что на основе математического моделирования можно успешно решать целый ряд научно-технических задач. К ним относятся оптимизация условий горения с целью минимизации эмиссии экологически вредных веществ, развитие условий экономически выгодного преврашения топлива в продукты горения и повышение КПД. Представленная в работе [65] методология позволяет не только исследовать кинетику химических реакций, но и определять их роль в изучении и прогнозировании процессов горения различных перспективных топлив. Развитые на основе этой методологии подходы позволили определить вклады тепловыделения от различных элементарных реакций в общую скорость тепловыделения в процессе распространения пламени водородно-воздушных смесей [87].

В работе [88] проведено изучение малых добавок пропилена и изопропилового спирта на скорость распространения пламени водородно-воздушных смесей в преддетонационном режиме, на переход дефлаграции в детонацию и на интенсивность горения. Показано, что различие эффективности воздействия этих присадок на горение определяется, прежде всего, их способностью обрывать реакционные цепи. Расходование присадок в пламени Н₂ происходит практически только в результате их реакций с активными промежуточными продуктами горения водорода, в которых эти частицы заменяются малоактивными радикалами. В работе [89] было экспериментально изучено промотирующее влияние малой добавки гексакарбонила молибдена на самовоспламенение водородно-воздушной смеси. Было показано, что при температурах ниже 1000 К атомы молибдена, образующиеся при быстром термическом распаде $Mo(CO)_6$, взаимодействуя с O_2 с образованием атомов кислорода, заметно сокращают период наблюдаемой задержки воспламенения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многолетние работы коллектива под руководством профессора А.А. Борисова и его ближайших коллег показали, что на основе научно обоснованных экспериментов, дополненных математическим моделированием, можно успешно решать целый ряд фундаментальных и научнотехнических задач. В частности показано, что в существующих теоретических моделях пределов распространения детонации независимость концентраций на пределе от диаметра трубы не подтверждена, поэтому необходимо их дополнение. На основе проведенных экспериментов и анализа сделан вывод, по крайней мере для ограниченного диапазона изменения энергии инициирования и диаметра трубы, что можно говорить о пределах детонации как о характеристике только смеси. Установлено также, что пределу всегда предшествует область неустойчивых режимов с пульсирующей скоростью.

К этим исследованиям тесно примыкают сформулированные под руководством А.А. Борисова, на основе собственных исследований и обширных данных из литературы, основные концепции механизма самовоспламенения и промотирования различных топлив. По существу рассмотрен важный раздел науки о горении, а именно моделирование сложного комплекса явлений, происходящих в неизотермически и неадиабатически реагирующей среде.

Большое значение имеет полученное под руководством профессора А.А. Борисова экспериментальное полтверждение очагого характера воспламенения углеводородов в условиях низких температур в статических установках. В работах профессора А.А. Борисова с коллегами математическое моделирование параметров волн давления занимает большое место. Математическое моделирование проводилось в основном для систем "воздух-газ", "воздух-конденсированная взвесь", "воздух-пыль, включая твердые распылы окислителя". Была обоснована коррекция расчета тротилового эквивалента с помощью предложенных параметрических соотношений для оценки параметров волн давления как в фазе сжатия, так и в фазе разрежения.

Неоспорим вклад А.А. Борисова и его коллег в исследование вопроса о влиянии реакций, происходящих за фронтом низкоскоростной детонации, на ее устойчивость. На основе проведенных исследований предложена теоретическая стационарная модель двухфронтовой детонации, хорошо согласующаяся с экспериментом.

Авторы выражают благодарность С.В. Хомику за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисов А.А. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1970.
- Борисов А.А., Когарко С.М., Любимов А.В. // ЖПМТФ. 1960. № 3. С. 175.

- 3. Борисов А.А., Заслонко И.С., Когарко С.М. // ЖПМТФ. 1964. № 6. 104.
- Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Лобань С.А., Маилков А.Е., Хомик С.В. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 6. С. 848.
- Борисов А.А., Михалкин В.Н., Хомик С.В. Устройство для определения высоты шели, предельной для распространения газовой детонации: А.с. 1496469. СССР // Заявка от 02.11.1987. Зарегистрировано в госреестре изобретений 22.03.1989.
- 6. Хомик С.В., Медведев С.П., Борисов А.А. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 4. С. 48.
- Борисов А.А., Михалкин В.Н., Хомик С.В. Способ определения параметров конического переходника для передачи детонации: А.с. 1403793. СССР // Заявка от 27.05.1986. Зарегистрировано в госреестре изобретений 15.02.1988.
- Борисов А.А., Михалкин В.Н., Хомик С.В. Устройство для определения критического диаметра распространения газовой детонации в свободном цилиндрическом заряде: А.с. 1396765. СССР // Заявка от 05.06.1986. Зарегистрировано в госреестре изобретений 15.01.1988.
- 9. Борисов А.А., Михалкин В.Н., Хомик С.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 88.
- Борисов А.А., Михалкин В.Н., Хомик С.В. Способ оценки критического для распространения газовой детонации диаметра свободного цилиндрического заряда: А.с. 1522916. СССР // Заявка от 02.11.1987. Зарегистрировано в госреестре изобретений 15.07.1989.
- 11. Борисов А.А., Михалкин В.Н., Хомик С.В. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 6. С. 798.
- Borisov A.A., Khomik S.V., Mikhalkin V.N. // Progress in Astronautics and Aeronautics. Dynamics of Detonations and Explosions: Detonations. V. 133. Washington, SW: AIAA, 1991. P. 118.
- Borisov A.A., Khomik S.V., Mikhalkin V.N., Saneev E.V. // Progress in Astronautics and Aeronautics. Dynamics of Detonations and Explosions: Detonations. V. 133. Washington, SW: AIAA, 1991. P. 142.
- Borisov A.A. // Gaseous and Heterogeneous Detonations: Science to Applications / Eds. Roy G.D., Frolov S.M., Kailasanath K., Smirnov N.N. Moscow: ENAS Publishers, 1999. P. 3.
- 15. Кузнецов Н.М. // ЖЭТФ. 1967. Т.52. Вып.1. С. 309.
- Khasainov B.A., Ermolaev B.S., Borisov A.A., Korotkov A.I. // Acta Astronautica. 1979. V. 6. P. 557.
- Veyssiere B. // Progress in Astronautics and Aeronautics. Dynamics of Explosions. V. 106. N.Y.: AIAA, 1986. P. 522.
- Khasainov B.A., Veyssiere B. // Arch. Combust. 1987. V. 7. № 3/4. P. 333.
- Khasainov B.A., Veyssiere B., Ingignoli W. // High-speed Deflagration and Detonation. Fundamentals and Control / Eds. Roy G., Frolov S., Netzer D., Borisov A. Russia. Moscow: ELEX-KM Publishers, 2001. P. 163.
- Desbordes D., Presles H.N. // Shock Wave Science and Technology Reference Library // Ed. Zhang F. 2012. V. 6. P. 281.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 41 № 8 2022

- 21. Khasainov B., Virot F., Presles H.-N., Desbordes D. // Shock Waves. 2013. V. 23. P. 213.
- 22. Борисов А.А., Хасаинов Б.А., Вейссьер Б. и др. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 1. С. 369.
- 23. Veyssiere B., Khasainov B., Briand A. // Shock Waves. 2008. V. 18. P. 307.
- 24. Briand A., Veyssiere B., Khasainov B. // Shock Waves 2010. V. 20. P. 521.
- Khasainov B., Virot F., Veyssière B. // Shock Waves. 2013. V. 23. P. 271.
- Khasainov B.A., Borisov A.A., Ermolaev B.S., Korotkov A.I. // Proc. Sympos. (Intern.) on Detonation / Ed. Short J.M. V. 7. Annapolis, MD: NSWC, 1981. P. 435.
- 27. Хасаинов Б.А., Аттетков А.В., Борисов А А. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 7. С. 53.
- Khasainov B.A., Ermolaev B.S., Presles H.-N., Vidal P. // Shock Waves. 1997. V. 7. P. 89.
- 29. Фролов С.М., Барыкин А.Е., Борисов А.А. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 3. С. 17.
- 30. Фролов С.М., Аксенов В.С., Гусев П.А. и др. // ДАН. 2014. Т. 459. № 6. С. 711.
- Фролов С.М., Иванов В.С., Шамшин И.О. и др. // ДАН. 2020. Т. 490. С. 82.
- 32. Фролов С.М., Иванов В.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 68.
- Садовский М.А. // Физика взрыва. Сб. № 1 научноисследовательских работ в области физики взрыва. М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 20.
- 34. Сумской С.И., Софьин А.С., Зайнетдинов С.Х., Агапов А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 28.
- 35. Агапов А.А., Сафонов В.С., Сумской С.И., Швыряев А.А. // Безопасность труда в пром-ти. 2020. № 5. С. 36.
- 36. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Цыганов С.А. // Физика горения и взрава. 1985. Т. 21. № 2. С. 90.
- 37. Гельфанд Б.Е., Борисов А.А., Цыганов С.А. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. № 1. С. 136.
- Когарко С.М., Адушкин В.В., Лямин А.Г. // Научн.техн. пробл. горения и взрыва. 1965. № 2. С. 22.
- 39. Адушкин В.В., Гостинцев Ю.А., Фортов В.Е. Энергетические характеристики взрыва и параметры ударных волн в воздухе при детонации водородосодержащих облаков в свободной атмосфере. Препринт. Черноголовка: ИХФЧ РАН, 1995.
- Агапов А.А., Софьин А.С., Сумской С.И. // Безопасность труда в пром-ти. 2020. № 4. С. 27.
- Борисов А.А, Касимов А.Р., Косенков В.В. и др. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 4. С. 126.
- Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Губин С.А., Сумской С.И., Шаргатов В.А. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 2. С. 124.
- Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Губин С.А., Одинцов В.В., Шаргатов В.А. // Хим. физика. 1986. Т. З. № 5. С. 435.
- 44. Борисов А.А., Сумской С.И., Шамшин И.О. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 3. С. 61.
- Борисов А.А., Комиссаров П.В., Соколов Г.Н., Каплюков Г.В. // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. Вып. 3. М.: Торус Пресс, 2010. С. 161.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 41 № 8 2022

- 46. Борисов А.А., Сулимов А.А., Ермолаев Б.С. и др. // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. Вып. 2. М.: Торус Пресс, 2009. С. 78.
- 47. Комиссаров П.В., Борисов А.А., Хасаинов Б.А., Ермолаев Б.С., Сулимов А.А. // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 2. С. 126.
- 48. Шамшин И.О. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИЯУ МИФИ, 2003.
- 49. Борисов А.А., Сумской С.И., Шамшин И.О. и др. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 5. С. 97.
- 50. Шамшин И.О. // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. Вып. 3. М.: Торус Пресс, 2010. С. 169.
- 51. Борисов А.А., Сулимов А.А., Сукоян М.К. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 11. С. 59.
- 52. Борисов А.А., Комиссаров П.В., Сумской С.И. и др. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 12. С. 48.
- 53. Борисов А.А., Сумской С.И., Комиссаров П.В. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 11. С. 52.
- 54. Борисов А.А., Маилков А.Е., Сумской С.И. и др. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 87.
- Borisov A.A., Sumskoi S.I., Mailkov A.E. et al. // Application of Detonation to Propulsion. ICPCD-2004. Moscow: Torus Press Ltd., 2004. P. 287.
- 56. Борисов А.А., Маилков А.Е., Сумской С.И. и др. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 8. С. 68.
- 57. *Маилков А.Е., Силакова М.А., Барыкин А.Е. и др. //* Хим. физика. 2005. Т. 24. № 2. С. 68.
- 58. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 12. С.1683.
- 59. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 1. С. 101.
- Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 12. С. 1640.
- 61. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В. Трошин К.Я. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9. С. 1235.
- 62. Борисов А.А., Скачков Г.И., Трошин К.Я., Заманский В.М. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 8. С. 54.
- Borusov A.A., Lisyanskii V.V., Skachkov G.I., Troshin K.Ya., Zamanskii V.M. // Proc. Sympos. Combust. 1989. V. 22. P. 903.
- Borisov A.A. Skachkov G.I. Troshin. K.Ya. // Intern. Colloquium Advanced Computation Analysis Combustion. ENAS. Moscow: Torus Press Ltd., 1997. P. 79.
- 65. Заманский В.М., Борисов А.А. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Т. 19. М.: ВИНИТИ, 1989. С. 156.
- 66. Борисов А.А., Скачков Г.И., Трошин К.Я. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 9. С. 45.
- 67. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В. и др. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 5. С. 665.
- Borisov A.A., Mel'nichuk O.I., Kasimov A.R. et al. // J. de Phys. IV Colloque C4 supplement au J. Physique III. 1995. V. 5. P. C4-129.
- 69. Борисов А.А. Рубцов Н.М., Скачков Г.И., Трошин К.Я. // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. Вып. 4. М.: Торус Пресс, 2011. № 1. С. 4.

- 70. Борисов А.А., Рубцов Н.М., Скачков Г.И., Трошин К.Я. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 8. С. 30.
- 71. Борисов А.А., Сметанюк В.А., Трошин К.Я., Шамшин И.О. // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 1. С. 4.
- 72. Трошин К.Я., Шамшин И.О., Сметанюк В.А., Борисов А.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 49.
- 73. Систер В.Г., Борисов А.А., Трошин К.Я. и др. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 1. С. 61.
- 74. Билера И.В., Борисов А.А., Борунова А.Б. и др. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 351.
- 75. Борисов А.А., Когарко С.М., Скачков Г.И. // Научн.тех. пробл. гор. взрыва. 1965. № 1. С. 15.
- Борисов А.А., Когарко С.М., Скачков Г.И. // Физика горения и взрыва. 1965. Т. З. С. 10.
- 77. Борисов А.А., Когарко С.М., Скачков Г.И. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. Вып. 4. С. 589.
- Борисов А.А., Заслонко И.С., Когарко С.М. // Физика горения и взрыва. 1968. № 3. С. 387.
- Кузнецов Н.М., Петров Ю.П., Турецкий С.В. // Кинетика и катализ. 2012. V. 53. Р. 3.

- Zhu R.S., Raghunath P., Lin M.C. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 7308.
- 81. Борисов А.А. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 482.
- 82. *Борисов А.А., Скачков Г.И.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 42.
- 83. Rohrig M., Petersen E.L., Davidson D.F., Hanson R.K. // Intern. J. Chem. Kinet. 1996. V. 28. P. 599.
- 84. *Javoy S., Mevel R., Paillard C.E.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2009. V. 41. P. 357.
- 85. Борисов А.А., Драгалова Е.В., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И. // Кинетка и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 305.
- Тереза А.М., Андержанов Э.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 58.
- 87. Азатян В.В., Андрианова З.С., Борисов А.А., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 6. С. 683.
- 88. *Азатян В.В., Борисов А.А., Мержанов А.Г. и др. //* Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 1. С. 3.
- 89. *Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. //* Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 35.