

ЯЧЕИСТЫЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЗАДЕРЖЕК ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ 40% H₂ – ВОЗДУХ НАД МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНОЙ

Н.М. Рубцов*, Г.И. Цветков и В.И. Черныш

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия

*nmrubtss@mail.ru

В [1] были обнаружены сравнительно длинные задержки воспламенения в смеси 40% H₂ – воздух над Pt фольгой при общем давлении 1 атм. Показано, что воспламенение смесей H₂ – воздух при 1 атм начинается с возникновения первичного центра горения на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение пламени в реакторе. Как показано в [2], введение Pt проволоки в реактор устраняет явление отрицательного температурного коэффициента при горении стехиометрической смеси н-пентан - воздух, при этом Pt проволока не оказывает эффекта на время задержки воспламенения смеси при более низких температурах. Это означает, что в понимании процессов горения над каталитическими поверхностями к настоящему времени имеется довольно много “белых пятен”.

Работа посвящена обнаружению и установлению причин неустойчивости пространственного горения смеси 40% H₂ – воздух в присутствии Pt фольги или проволоки с использованием скоростной цветной киносъёмки, а также установлению температурной зависимости времен задержки воспламенения этой смеси при 1 атм.

Для регистрации излучения использовалась скоростная цветная видеокамера Casio Exilim F1 Pro (Рис. 1). Установка состояла из реактора 1, электромагнитного клапана 2, буферного объёма 3, баллона с газовой смесью 4, блока питания 5, видеокамеры 6, поворотного зеркала 7, внутренней асбестовой изоляции 8, нагревателя 9, внешней асбестовой изоляции 10, оптического окна 11, датчика давления 12, АЦП преобразователя и компьютера 13, милливольтметра 14, алюминиевого кольца для предотвращения циркуляции газа 15, схемы искрового воспламенения 16, светодиода 17. Нагреваемый реактор длиной 25 см и диаметром 12 см был снабжен тангенциальным газовым входом (отмечен синим кругом на рис. 1, б, в), и оптическим кварцевым окном. Если требовалось избежать циркуляции газа, обусловленной

наличием тангенциального ввода (рис. 1), в реактор перпендикулярно газовому потоку вводили алюминиевое кольцо внешним диаметром 11.2 см и внутренним 11 см.

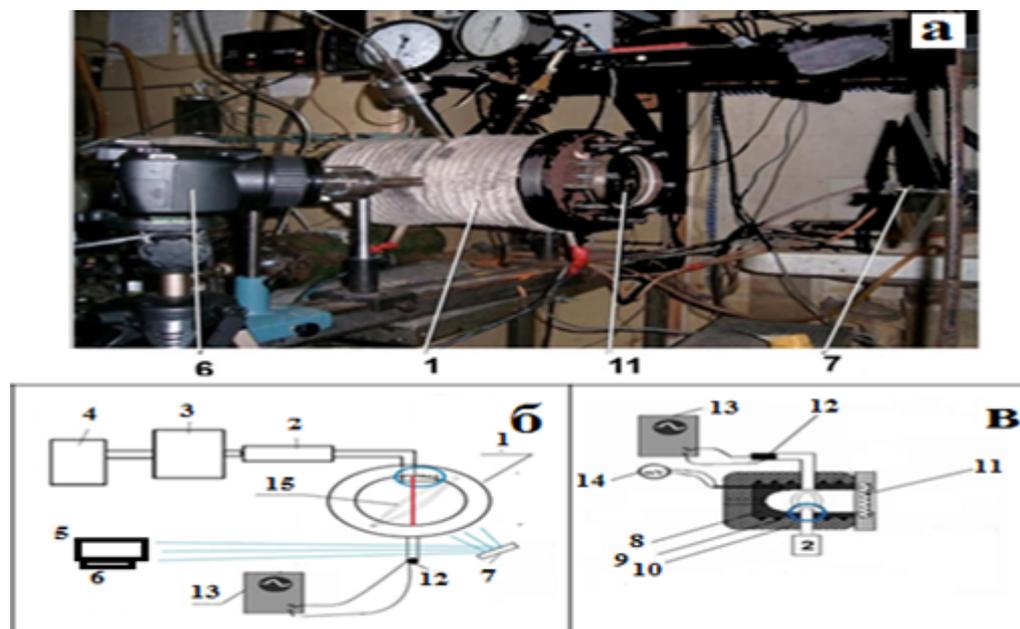


Рис. 1. Фотография а), схема экспериментальной установки б), схема реактора в)

Для напуска газа использовался электромагнитный клапан. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор через клапан заполняли газовой смесью до необходимого давления. Давление при напуске и горении регистрировалось с помощью тензорезистивного датчика, сигнал с которого подавался через АЦП на компьютер. В момент открытия клапана включался светодиод, излучение которого фиксировали видеокамерой. Этот момент принимался за начало задержки воспламенения, что позволяло независимо от измерений давления определять его длительность из последовательности кадров. Скорости пламени определяли по изменению видимого радиуса сферического пламени, из которого рассчитывали видимую скорость V_v . Величину степени расширения продуктов ε_T определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси P_b [2] $P_b/P_0 = 1 + \gamma(\varepsilon_T - 1)$ Величину нормальной скорости распространения U_n определяли из соотношения [2] $U_n = V_v / \varepsilon_T$.

В реактор помещали Pt фольгу размером 12×6 см² и толщиной 0.3 см или Pt проволоку 15 см длиной и 0.3 см в диаметре. Перед каждым опытом реактор откачивали до 10^{-1} Торр. Давление также регистрировалось образцовым вакуумметром.

Опыты по скоростной киносъемке были выполнены со смесями 40% H₂ + 60% воздух в интервале 270 ÷ 350 С без циркуляции газа при давлении 1 атм. Отметим, что

температура воспламенения смесей H_2 -воздух при 1 атм в реакторе, содержащем Pt фольгу [1], на ~ 170 С меньше, чем в реакторе из нержавеющей стали. Периоды задержки в 40% водородо-воздушной смеси достигают десятков секунд как при температуре меньше чем 260 С, так и над “свежей” поверхностью платиновой фольги. Состояние “свежей” поверхности реализуется в каждом первом эксперименте, в котором Pt не обработана предварительно активными центрами воспламенения.

На Рис. 2 приведены последовательности видеоизображений развития воспламенения смеси 40% H_2 с воздухом для различных условий инициирования. Как видно из Рис.2, *a*, гладкое однородное пламя наблюдается при воспламенении, иницированном искровым разрядом при комнатной температуре стенок в случае поверхности нержавеющей стали. Если Pt фольга помещена в реактор из нержавеющей стали, фронт пламени также почти однороден (Рис. 2, *b*). В присутствии Pt проволоки (Рис. 2, *c*) наблюдается ячеистая структура пламени. Pt проволока раскаляется из-за каталитических реакций на поверхности Pt. Добавление 15% CO_2 к горючей смеси обеспечивает полное подавление ячеистого режима горения (рис. 2, *d*), при этом 15% добавка гелия практически не влияет на ячеистый режим (рис. 2, *e*).

На Рис. 3 представлены результаты оценки скоростей пламен по изменению видимого радиуса сферического пламени по уравнениям, приведённым выше. Из Рис. 3 видно, что при искровом иницировании в разбавленной CO_2 смеси постоянная скорость пламени достигается через промежуток времени, соответствующий времени формирования устойчивого фронта пламени (ФП) [3]. Однако в присутствии Pt катализатора (Рис. 3), постоянная скорость пламени достигается практически сразу. т.е. каталитическое действие Pt приводит к сокращению времени формирования устойчивого ФП. Из этого рисунка видно, что нормальная скорость пламени в присутствии каталитической поверхности заметно выше (≈ 2.6 м/с), чем в условиях, исключаяющих действие катализатора (при иницировании искровым разрядом ≈ 1.9 м/с, в присутствии 15% $CO_2 \approx 1.8$ м/с). Полученные значения нормальных скоростей (без катализатора) в рамках погрешности согласуются с литературными данными [3]. С другой стороны, известно, что скорость ламинарного пламени не зависит от энергии источника инициирования, если энергия инициирования невелика. Полученный экспериментальный результат требует объяснения.

В [4] было установлено, что тонкая пленка термически нестабильного твёрдого диоксида Pt образуется на Pt в воздухе при комнатной температуре и, с повышением температуры до $500^\circ C$, утолщается, но при превышении этой температуры

диспропорционирует с образованием металла. Это означает, что молекулы или кластеры как оксидов платины, так и металлической платины существуют в газовой фазе при температуре более 500 С.

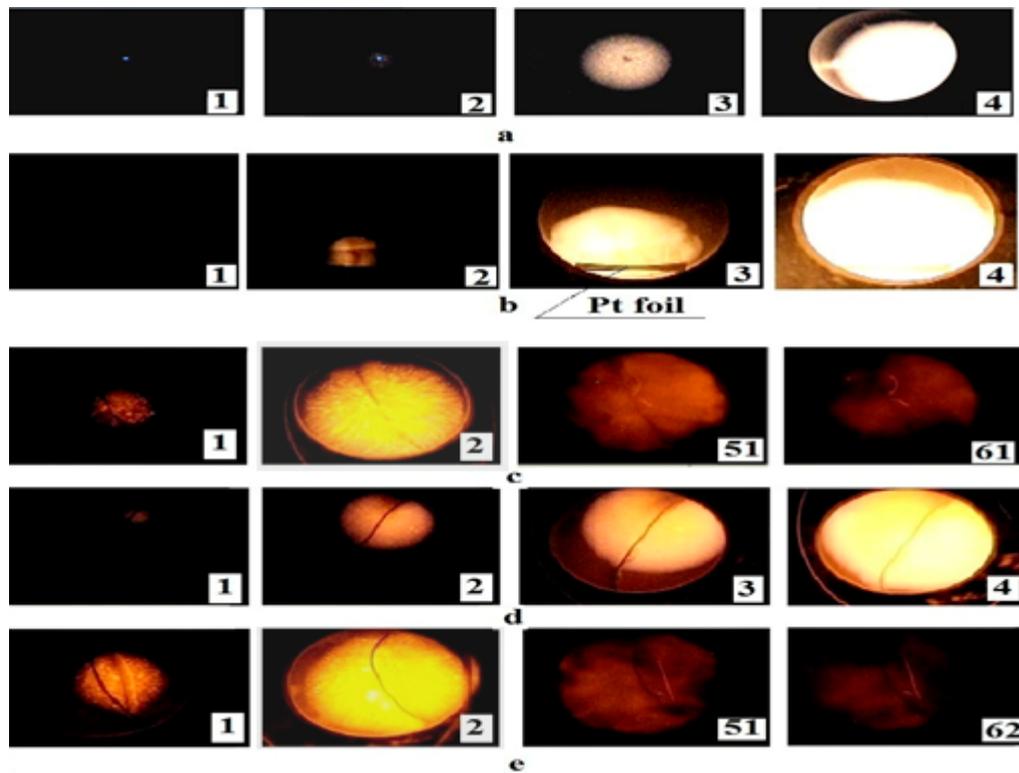


Рис. 2. Последовательности видеокadres пространственного развития процесса горения. Цифры на кадре соответствуют последовательному номеру кадра : Воспламенение
a) смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 200 С, инициированное искрой; 600 кадров/с; $P=1$ атм; Pt в реакторе отсутствует;
b) смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 247 С; Pt фольга помещена в реактор;
c) смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 316 С; Pt проволока помещена в реактор. Её ясно видно на кадрах 1, 61. Из этих кадров также видно, что Pt проволока раскаляется перед взрывом и после него из-за каталитических реакций на поверхности Pt;
d) смеси 85% (40% H_2 + 60% воздух) + 15% CO_2 при температуре стенок реактора 320 С в присутствии Pt проволоки;
e) смеси 85% (40% H_2 + 60% воздух) + 15% He при 309 С в присутствии Pt проволоки. Поэтому Pt- содержащие частицы, диффундирующие в объем, содержащий горючий газ, являются каталитическими центрами, на которых воспламенение водорода может осуществляться непосредственно в ходе распространения фронта пламени.

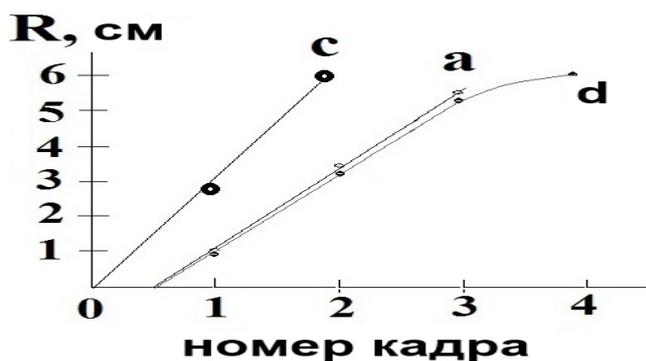


Рис. 3. Динамика увеличения радиуса R фронта ламинарного пламени, рассчитанная по увеличению видимого радиуса фронта пламени из данных рис. 9: опыты a; c; d. $P_0 = 1$ атм, 600 кадров/с

Поэтому при горении водорода, инициированном Pt проволокой, можно ожидать возникновения неустойчивого ФП, вызванного каталитическими центрами, распределенными в газовой фазе. Скорость диффузии каталитических частиц в газе должна определять возможность реализации ячеистого горения. Это и наблюдается на опыте. Например, в присутствии 15% CO_2 скорость диффузии каталитических частиц уменьшается, частицы “не успевают” за распространяющимся фронтом горения (см. рис. 2, d) и очаговый режим горения не регистрируется. С другой стороны, добавка 15% лёгкого He (см. рис. 2, e), не приводит к исчезновению режима ячеистого горения.

Рассмотрим температурные зависимости задержек воспламенения при горении H_2 в присутствии Pt поверхности в нагретом реакторе. Время задержки воспламенения τ является важной макрокинетической характеристикой цепочно-теплового воспламенения, которая может быть измерена относительно простыми способами. На Рис.4 представлена температурная зависимость задержек воспламенения для смеси 40% H_2 - воздух в реакторе в присутствии и в отсутствие потока газа над Pt фольгой или Pt проволокой в координатах Аррениуса. Как видно из Рис. 4, эффективная энергия активации E практически одинакова и для Pt фольги и для Pt проволоки, как при наличии, так и в отсутствие потока газа. Экспериментальное значение E составляет 19 ± 3 ккал/моль и близко к величине энергии активации реакции разветвления горения водорода $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ (16.7 ккал/моль [5]), т.е. величина задержки воспламенения определяется самой медленной стадией кинетического механизма. Действительно, величина периода задержки для начальной стадии процесса горения $\tau = 1/\phi$ [5], где ϕ – фактор разветвления, в который в качестве множителя входит величина константы скорости реакции разветвления в случае реакции окисления H_2 .

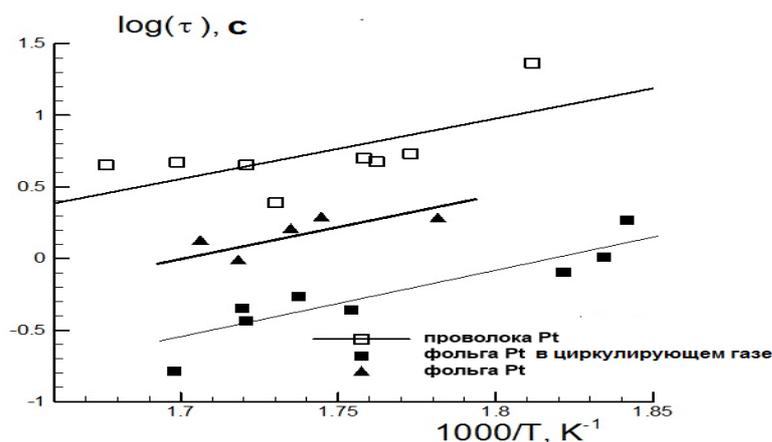


Рис. 4. Температурная зависимость времен задержки воспламенения для смеси 40% H_2 с воздухом в присутствии и в отсутствии потока газа при давлении 1 атм. Чёрные треугольники – воспламенение, инициированное Pt фольгой, покоящийся газ; черные квадраты – воспламенение, инициированное Pt фольгой, циркулирующий газ; пустые квадраты – воспламенение, инициированное Pt проволокой, покоящийся газ.

Как известно [5], координата точки пересечения прямых линий с осью ординат на Рис.4 приблизительно обратно пропорциональна частоте активных соударений. Поскольку величина поверхности Pt проволоки меньше, чем Pt фольги, то частота соударений с поверхностью меньше для Pt проволоки. Кроме того, частота столкновений для Pt фольги в неподвижном газе меньше, чем для той же самой фольги в циркулирующем газе. Сказанное иллюстрирует Рис. 4.

Литература

- [1] Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, *Mendeleev Commun.*, 22, (2012) 222–224.
- [2] A.A. Borisov, N.M. Rubtsov, G.I. Skachkov, K.Ya. Troshin, *Химическая физика*, 31, (2012) 30–36.
- [3] Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, *Mendeleev Commun.*, 21, (2011) 218–220.
- [4] J.C. Chaston, *Platinum Metals Rev.*, 8, (1964) 50–54.
- [5] B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, New York, London.: Acad. Press, 1987, p.566.