

На правах рукописи

ПИЛОЯН Арутюн Азкертович

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИСАДОК НА ГОРЕНИЕ И
ДЕТОНАЦИЮ ВОДОРОДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2008

Работа выполнена в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМ РАН)

Научный руководитель:	доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Азатян Вилен Вагаршович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Денисов Евгений Тимофеевич
	доктор химических наук, профессор Колбановский Юлий Абрамович
Ведущая организация:	Институт химической физики РАН (ИХФ РАН)

Защита состоится « 12 » ноября 2008 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 002.092.01. при Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московской области, ул. Институтская, 8, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

Автореферат разослан « » октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н.

Гордополова И.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие промышленности и техники неразрывно связано с возрастающим использованием горючих газов. Поэтому становятся все более актуальными как оптимизация процессов, использующих эти вещества в качестве горючих, так и усовершенствование способов и средств обеспечения неконтролируемого возгорания и взрывов смесей этих соединений с воздухом.

Гомогенные ингибиторы наиболее удобное превентивное средство. Хладоны, использованные до недавнего времени в пожаротушении, мало эффективны, коррозионно агрессивны и экологически вредны. Поэтому поиск новых эффективных ингибиторов – одна из важнейших проблем в области взрывобезопасности. Этой проблеме посвящена также настоящая работа, основной задачей которой является выяснение и использование зависимости закономерностей горения и взрыва от молекулярной структуры химически активных присадок. В качестве таких соединений нами были выбраны простейшие олефины, проявляющие себя как высоко эффективные ингибиторы.

С научной точки зрения высокая эффективность присадки, позволяющая использовать малые ее концентрации для получения значительного влияния, должна устранить осложнения, связанные с изменением концентрации и теплоемкости реакционной смеси. С точки же зрения практики высокая активность присадок обеспечивает эффективность предотвращения горения и взрыва. Не менее актуальной является задача химического управления характеристиками горения газов в энергетике. Решение такой задачи требует, прежде всего, выяснения роли конкуренции разветвления и обрыва цепей в различных режимах развившегося горения. Результаты таких исследований представляют непосредственный интерес также для теории горения. Развитие химических способов оптимизации горения и предотвращения взрывов становится все более актуальным применительно к горению водорода, синтез-газа, состоящего в основном из монооксида углерода и водорода, в связи широким использованием этих газов в технике и промышленности. Этой задаче посвящены проведенные в настоящей работе исследования роли цепной лавины в развивающемся горении, стационарной детонационной волне, в переходе цепного горения во взрыв, а также на стадии инициирования горения в смесях указанных газов с воздухом. В специальном эксперименте изучалось также ингибирование горения метана. Актуальность предотвращения горения и взрыва метана с помощью ингибиторов связана не только с использованием этого газа в энергетике, но также с его образованием в шахтах.

Целью работы является: выяснение зависимости закономерностей горения, взрыва и детонации газов от химических свойств активных присадок и, прежде всего, от их молекулярной структуры, и на этой основе дальнейшее развитие теории методов ингибирования.

При достижении этой цели решались следующие задачи, имеющие также самостоятельное значение для теории, и практики:

–выяснение роли конкуренции разветвления и обрыва цепей в развившемся горении и в первую очередь в стационарной детонационной волне, путем

варьирования соотношения скоростей этих основных стадий цепного процесса с помощью ингибиторов разной молекулярной структуры и составов;

–выяснение зависимости особенностей ингибирования и промотирования горения и взрыва от степени разветвляемости реакционных цепей;

–исследование влияния ингибиторов на закономерности инициирования горения.

–выяснение зависимости кинетических, макрокинетических и газодинамических характеристик горения, взрыва и детонации от молекулярной структуры присадки

–изучение связи гетерогенных реакций активных промежуточных частиц и эффективности ингибирования при распространении пламени в трубах и порах.

Научная новизна работы.

На примере водородо-воздушных смесей разных составов впервые осуществлено разрушение стационарных детонационных волн путем ингибирования. Показано, что эффективность действия ингибиторов зависит от их способности обрывать реакционные цепи, что в свою очередь определяется изомерной структурой их молекул. Тем самым установлено, что в самоподдерживающейся стационарной детонационной волне в смесях, даже близких к стехиометрическому составу, конкуренция разветвления и обрыва цепей играет ведущую роль. Показано, что путем ингибирования стационарную детонационную волну можно разрушить на любом заданном расстоянии от места ее возникновения. В отсутствие ингибитора измеренные скорости стационарной детонации количественно описывается без учета цепного характера процесса, тем самым показывая, что традиционные уравнения, не учитывающие цепной механизм горения, относятся лишь к частному случаю очень быстрого и полного сгорания горючего.

Показано, что связь химического строения и реакционной способности в процессах газофазного горения проявляется не только в зависимости скорости реакции от структуры молекул окислителя и горючего, но не в меньшей мере также от строения молекул малой примеси при данном их химическом составе. От молекулярной структуры (изомерии) этого малого компонента зависят также характеристики макрокинетики (скорость пламени, концентрационные пределы его распространения) и газодинамики (переход горения в цепно-тепловой взрыв, переход дефлаграции в детонацию, концентрационные пределы детонации). Установлено, что изменения кинетических, макрокинетических и газодинамических характеристик процесса при варьировании химических свойств малой примеси соответствуют реакционной способности реагирующих функциональных групп. Показано, что варьированием даже лишь молекулярной структуры можно регулировать также минимальную энергию, необходимую для инициирования распространения пламени.

Предсказано и на примере горения смесей оксида углерода с водородом впервые показано, что ингибирование горения и цепно-теплого взрыва тем эффективнее, чем реже разветвляются реакционные цепи при данной средней длине их ветвей.

Показано, что с использованием комбинированных составов ингибитора и инертного газа можно предотвратить воспламенение и взрыв любых метано-воздушных смесей.

Показано, что при горении смесей водорода с воздухом, бедных горючим, при атмосферном давлении и даже в широком реакторе (диаметром 12,6см) химические свойства поверхности во многом определяют скорость распространения пламени, энергетику процесса и критическое условие воспламенения. Обнаруженная сильная зависимость от поверхности указывает на большую роль гетерогенных реакций, в первую очередь обрыва цепей, а также усиливает теплоотвод в результате гетерогенной рекомбинации.

Практическая ценность результатов.

1. Выявленная сильная зависимость закономерностей горения, взрыва и детонации от молекулярной структуры малых присадок создает большие возможности управления этими процессами путем подбора ингибиторов соответствующей молекулярной структуры.

2. Предложенный экологически безвредный ингибитор – изобутилен, более эффективен, чем другие ингибиторы использованные до настоящего времени для предотвращения горения и детонации газов. Он может быть использован для регулирования горения водорода и оксида углерода, а также для предотвращения возгорания и детонации их смесей с воздухом.

3. Результаты предотвращения горения и взрыва метано-воздушных смесей с помощью комбинированного состава четыреххлористого углерода и углекислого газа указывают на перспективность поиска ингибиторов, удовлетворяющих также требования экологии.

4. Результаты по управлению интенсивностью горения и взрыва синтез-газа являются показателями способа эффективного регулирования характеристик горения этого практически важного продукта.

5. Обнаруженная зависимость интенсивности горения от свойств поверхности должна быть учтена, как показатель энергоотвода из реакционной системы, вызванного гетерогенной рекомбинацией атомов и радикалов при моделировании технологических процессов горения, протекающего в трубчатых реакторах и фильтрационном горении.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались: на XVIII Менделеевском съезде (Москва, 2007); на международной конференции «Забабахинские научные чтения» (Снежинск, 2007); на Международном симпозиуме «Физика и химия процессов, ориентированных на создание новых наукоемких технологий, материалов и оборудования» (Черноголовка, 2007); на международной конференции «Неизотермические явления и процессы» (Ереван, 2006); на V международном совещании по проблемам энергоаккумуляции и экологии в машиностроении, энергетике и на транспорте (Москва, 2006); на Ученом совете Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН; на Ученом совете факультета химии Ереванского государственного университета; на тематических семинарах.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в пяти работах в центральной научной печати и две в материалах международных конференций.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на страницах текста и состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Список использованной литературы включает 132 наименования. Общий объем работы, включая 24 рисунка, составляет 118 страниц.

На защиту выносятся следующие положения:

–экспериментальные данные по разрушению стационарных детонационных волн водородо-воздушных смесей с помощью малых примесей ингибиторов; важную ведущую роль цепной лавины, конкуренции разветвления и обрыва цепей в этих процессах;

–экспериментальные данные по обнаружению и изучению зависимости всех характеристик процессов горения: концентрационных пределов распространения пламени, интенсивности горения, цепно-теплого взрыва минимальной энергии инициирования горения, и концентрационных пределов детонации, от химических свойств ингибиторов, в том числе от их изомерной структуры;

–экспериментальные данные по управлению при помощи ингибиторов интенсивностью горения и перехода цепного горения в цепно-тепловой взрыв;

–экспериментальные данные по изучению зависимости скорости детонации смесей CO и H₂ от содержания водорода;

–экспериментальные данные по обнаружению зависимости скорости распространения пламени от химических свойств поверхности реактора при атмосферном давлении;

–экспериментальные данные по предотвращению метано-воздушных смесей любого состава с помощью комбинированного ингибирующего состава;

–экспериментальные данные по выявлению роли гетерогенных реакций;

–интерпретация всех указанных выше экспериментальных данных на основе теории неизотермических цепных процессов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности темы диссертации с точки зрения практики и теории, сформулированы цель работы и основной подход к решению поставленных задач.

Первая глава посвящена анализу состояния проблемы химического управления газофазными процессами горения. Отмечается, что для управления горением и взрывом газов до недавнего времени активные присадки использовались весьма ограниченно. Хладоны, применяемые в пожаротушении, мало эффективны, коррозионно агрессивны, токсичны. Кроме того, решением ряда международных конвенций их производство для широкого потребления приостановлено. Отмечается, что отсутствие эффективных химических методов и средств управления газофазным горением во многом определялось состоянием теории этих процессов, рассматривающей горение при атмосферном давлении, т.е. в условиях практики как результат только

саморазогрева системы. Роль цепного же горения в этих условиях считали и сейчас весьма часто считают важной только при давлениях, в десятки и сотни раз ниже атмосферного.

Анализируются особенности цепного и теплового самоускорения химических процессов, принципиальное различие их механизмов, определяющее коренное различие характера критических условий их реализации, закономерности развития во времени. Обращено внимание на то, что поскольку процессы горения в реальных условиях протекают при одновременном действии цепной лавины и саморазогрева, то их закономерности также коренным образом отличаются от тех, которые присущи теплomu горению без цепей и цепному горению в отсутствии саморазогрева.

До недавнего времени было фактически общепринятым, что разветвленно-цепной механизм играет решающую роль в горении только при очень низких давлениях – в десятки и сотни раз ниже атмосферного, в области полуострова воспламенения, ближе к первому пределу. При более высоких же давлениях, при которых реакция сопровождается значительным саморазогревом, роль цепной лавины в горении не учитывали и нередко отрицали также прямым текстом. Повышение температуры считали единственным фактором, ответственным за горение. Критически рассматриваются работы, в которых химический процесс горения представляется в виде одностадийной реакции, с использованием уравнения реакций простого типа нулевого, первого или второго кинетических порядков. Обращается внимание на то, что заменяя цепной процесс реакцией простого типа, в качестве константы скорости используют эмпирические величины, определенные из данных по изучению горения такой же смеси в аналогичных условиях. Для определения этой эффективной «константы скорости» реакции горения без основания приписывают первый или второй кинетический порядок. Между тем, в силу сложности механизма процесса полученная таким образом эмпирическая величина, не является константой скорости. Она зависит от времени, от концентраций исходных реагентов, причем, в виде трансцендентной функции. Поэтому, используемые для описания процессов горения уравнения одностадийных реакций в силу несоответствия реальному процессу, являются во многом условными, также как и «константы скорости». Этим объясняется то, что такой подход не способен объяснить большинство наблюдаемых закономерностей горения. Без учета определяющей роли цепного механизма не возможно объяснить не только явление ингибирования, наличие двух различных кинетических режимов развившегося горения, но даже сам факт воспламенения и горения в условиях их реализации. Без цепного механизма скорость реакции определяется скоростью исходных молекул между собой, которая даже при 900–1000К настолько мала, что саморазогрев может достигать лишь несколько градусов, причем для этого требуются сотни секунд. Кроме того, предэкспоненциальный множитель такой эмпирической «константы скорости» реакции второго кинетического порядка намного превышает число двойных столкновений, т.е. противоречит физическому смыслу.

В данной работе в качестве показателей ведущей роли цепной лавины во всех режимах горения водорода при любом давлении и саморазогреве указывается на существование двух разных режимов развившегося горения и на данные по управлению процессами горения, взрыва и детонации при помощи малых добавок эффективных ингибиторов. Упоминаются также работы, в которых экспериментально и с использованием численных методов показано, что на любой стадии развившегося горения и взрыва при прерывании реакции разветвления цепей горение немедленно прекращается. Эти данные тем самым показывают, что саморазогрев не способен поддерживать развивающееся горение без цепной лавины. Указывается также на образование в зоне горения атомов и радикалов в концентрациях сравнимых с концентрациями исходных реагентов. Поэтому, исходные реагенты реагируют практически только с этими активными частицами, которые в этих реакциях регенерируются и размножаются, осуществляя разветвляющиеся реакционные цепи.

В первой главе диссертации рассматривается также специфика зависимости скорости разветвлено-цепных процессов от температуры и концентраций реагентов, определяющая сильную зависимость закономерностей этих процесса от наличия присадок.

Отмечается, что явление ингибирования все чаще используется для регулирования концентрационных пределов распространения пламени. Однако для влияния на интенсивность горения ингибиторы стали использовать лишь недавно. Различная эффективность их влияния на данный процесс горения в заданных условиях является самостоятельным показателем ведущей роли цепного механизма в горении. Вместе с тем, поскольку эти присадки различаются своим химическим составом, то различие их влияния во многом определяется различием механизмов ингибирования. Для выяснения же зависимости от первичного акта ингибирования наиболее информативным должно быть использование изомеров ингибиторов. Такая задача впервые поставлена и решена в настоящей работе. Кроме то, поскольку температура горения, взрыва и детонации H_2 в воздухе достигает соответственно 1800К и 2800К, то была поставлена задача выяснения также, в какой мере конкуренции разветвления и обрыва цепей, вызванная реакциями ингибиторов с близкими химическими свойствами, в этих процессах является определяющей при таких высоких температурах и в чем это проявляется. Использование изомеров ингибиторов должно однозначно ответить также на этот вопрос.

Рассматривается также роль частоты разветвления реакционных цепей при данной средней длине ветвей. В качестве такого процесса для сопоставления с горением водорода, в котором осуществляются цепи, разветвляющиеся фактически в каждом звене, выбрано окисление оксида углерода в присутствии водорода. CO и H_2 , как известно, являются основными компонентами синтез-газа. Особенности ингибирования горения, по такому механизму, представляет интерес как для теории, так и в непосредственной связи использования синтез-газа на практике.

В первой главе ставится также вопрос о роли конкуренции разветвления и обрыва цепей в стационарной детонационной волне, которая в теории детонации рассматривается на базе одностадийной, значит, не цепной реакции.

Обращено внимание также на то, что в цепных процессах гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов это – прежде всего обрыв цепей вследствие уничтожения свободной валентности. Последние достигают поверхности не только простой диффузией, но также передаваясь от одного носителя цепей другому по ходу их диффузии к стенкам.

Во второй главе приведены данные по исследованию зависимости закономерностей воспламенения, дефлаграционного горения и цепно-теплого взрыва водородо-воздушных смесей от молекулярной структуры присадок.

Реакции проводили в герметичном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 12,6см и высотой 25,2см. Рабочие смеси составляли в самом реакторе по парциальным давлениям компонентов с погрешностью 0,4% относительно концентраций H_2 и воздуха. Относительная же погрешность в оценке концентраций ингибиторов составляла 4%, поскольку концентрации этих присадок малы. Компоненты напускались в откачанный реактор в следующей последовательности: малая добавка, водород, воздух. Начальные давление и температура смесей были равны 1,0бар и 293К соответственно. Во всех опытах настоящей работы использовался электролитический водород (99,99%). Чистота пропена и изобутена составляла 99%. Смеси зажигали с помощью искры между электродами, вмонтированными у нижнего конца реактора. Энергия контролируемо варьировалась блоком зажигания путем изменения емкости конденсатора. Для полного перемешивания компонентов зажигание проводили спустя 15 минут после их набора в реактор. В тех экспериментах, в которых варьирование интенсивности инициирования не требовалось, энергия искры равнялась 3,6Дж. С момента инициирования горения и до его завершения синхронно регистрировались давление и хемилюминесценция. Сигнал пьезоэлектрического датчика давления проходил через усилитель и регистрировался на запоминающем двух лучевом осциллографе С9–8 со временем дискретизации 2мкс. Тактовая частота датчика давления составляла 300 кГц. Хемилюминесценция пламени в диапазоне длин волн 300–600нм также регистрировалась на осциллографе с использованием ФЭУ–39. После каждого опыта реактор откачивали до $\cong 2$ Па.

Воспламенение регистрировали по появлению пиков на осциллограммах давления и хемилюминесценции, а также по падению давления смеси после завершения горения. Режим взрыва регистрировали по острому пику на осциллограммах давления, а также по звуковому эффекту (щелчку). Верхний концентрационный предел определяли как среднюю величину процентного содержания H_2 в исходной смеси между максимальным его значением, при котором смесь удается воспламенить, и следующим более высоким значением, при котором смесь не зажигается. Соответственно, нижний предел определяли как среднее процентное содержание H_2 в исходной смеси между минимальным его значением, при котором смесь удается воспламенить, и более низким значением, при котором смесь не воспламеняется. Концентрации олефинов не

превышали нижние концентрационные пределы распространения пламени их смесей с воздухом. По этому, в смесях, в которых горение водорода не происходит, присадки не горят.

Поскольку окисление H_2 в силу стехиометрии протекает с монотонным уменьшением числа молей смеси, то наблюдаемое повышение давления (ΔP) в реакторе в ходе горения, является результатом только роста температуры газовой смеси и. характеризует среднее по объему реактора повышение температуры (и усредненную температуру). Этот рост температуры определяется превышением скорости тепловыделения, сопровождающего горение, над скоростью теплоотвода из реактора. Рост температуры тем больше и ближе к температуре зоны горения, чем меньше характеристическое время реакции по сравнению с характерным временем теплоотвода. Таким образом, величина ΔP показывает интенсивность тепловыделения и, соответственно, интенсивность реакции горения. Этим и обусловлен одинаковый характер осциллограмм изменения хемилюминесценции и давления во времени: возрастание с прогрессирующим ускорением (вогнутостью, направленных вверх) до достижения максимума и затем относительно медленный спад. Продолжительность уменьшения интенсивности хемилюминесценции определяется в основном длительностью свечения образующихся в пламени молекул воды и азота. Кинетика же падения давления определяется временем остывания газа после горения.

Приводятся результаты измерений, показывающие, что при прочих одинаковых условиях минимальная энергия, необходимая для воспламенения данной смеси возрастает в присутствии ингибиторов: пропилена, *n*-гексена-2 и изобутена. При этом, чем больше ингибитора, тем больше приходится увеличить энергию для воспламенения смеси.

Наблюдаемое затруднение инициирования под воздействием ингибиторов является показателем важной роли цепного механизма на стадии возникновения горения и дополнительной реакции обрыва цепей, протекающей с участием ингибитора (RH), в которой атомарный водород присоединяется к π – связи олефина:



Реакции образующегося алкильного радикала R_1 приводят в основном к уничтожению свободной валентности, т.е. к обрыву цепей. Частично протекает также отрыв атома H из молекулы олефина, что также является обрывом цепей. О меньшей скорости отрыва H по сравнению с реакцией присоединения свидетельствуют как известные из литературы константы скорости, так и значительно меньшая ингибирующая эффективность пропана и бутана по сравнению влиянием соответствующих олефинов.

Реакционная способность π – связи у третичного атома углерода больше, чем у вторичного, как это следует из теории связи химического строения и реакционной способности, а также из литературных данных по величинам констант скорости реакций присоединения при участии пропилена и изобутена. Отсюда следовало, что при определяющей роли конкуренции разветвления и

обрыва цепей влияние изобутилена должна быть сильнее. Этот вывод был подтвержден во всех сериях экспериментов, что иллюстрируется, например, на рис. 1, 2а и 2б.

На рис. 2а и 2б виден также переход горения смеси в цепно-тепловой взрыв в отсутствие ингибитора при 10мс и разная эффективность подавления этого режима пропиленом и изобутиленом, в хорошем согласии с ожидаемым из теории. Результаты оценки величины пределов распространения пламени с использованием табличных данные по константам скорости реакций разветвления и обрыва цепей находятся в согласии с результатами эксперимента с точностью сделанных приближений.

В этой главе приводятся также данные по предотвращению воспламенения и горения метана добавками смеси 15% CO_2 с 2% CCl_4 , показывающие реальную возможность предотвращения взрыва метана с помощью ингибиторов.

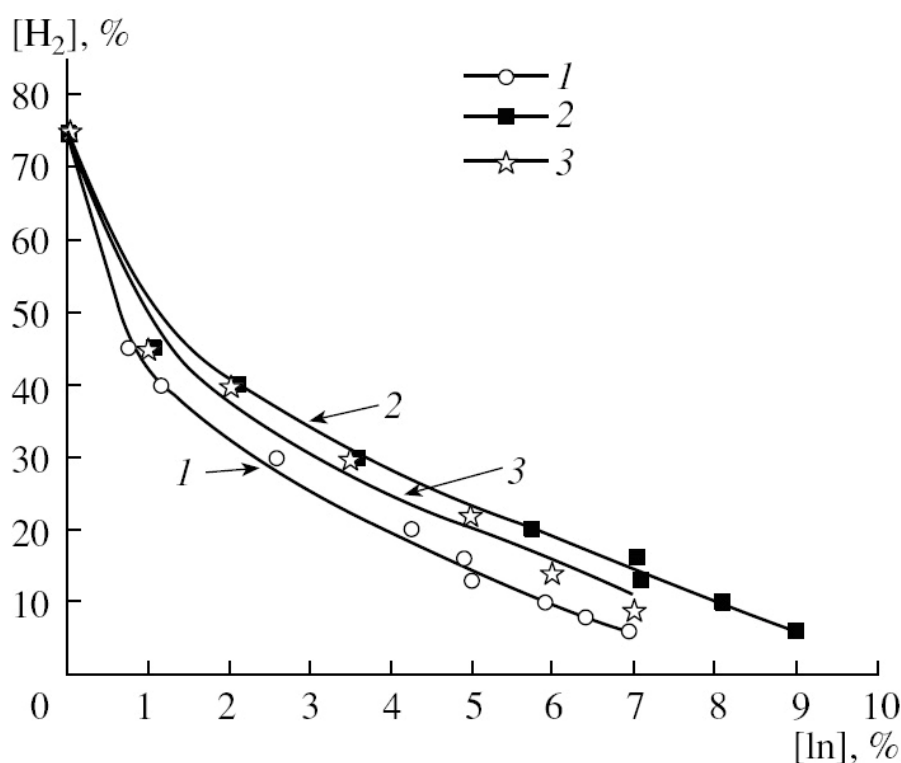


Рис. 1. Влияние изобутена (1), пропена (2), и гексена (3) на верхний концентрационный предел распространения пламени смесей водорода с воздухом.

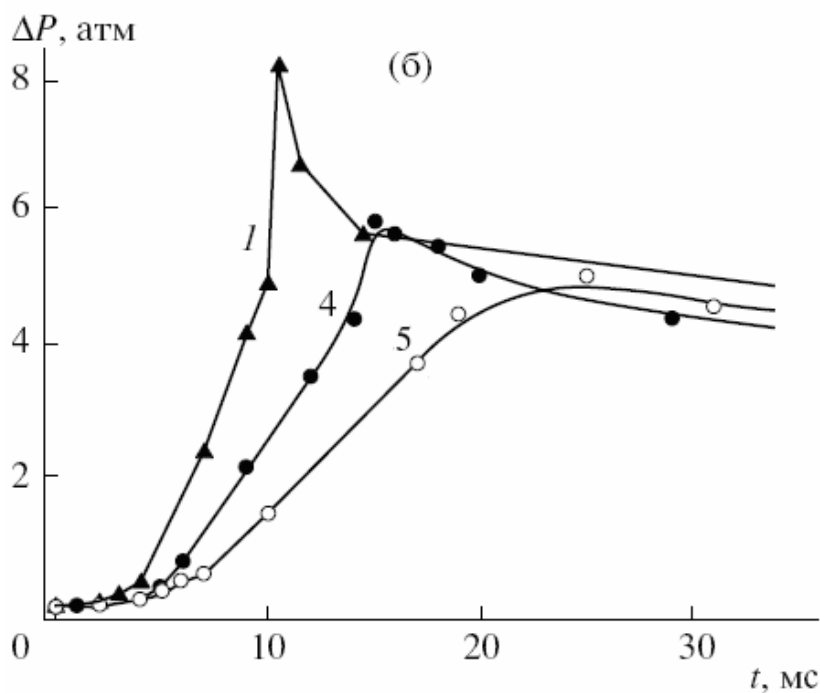
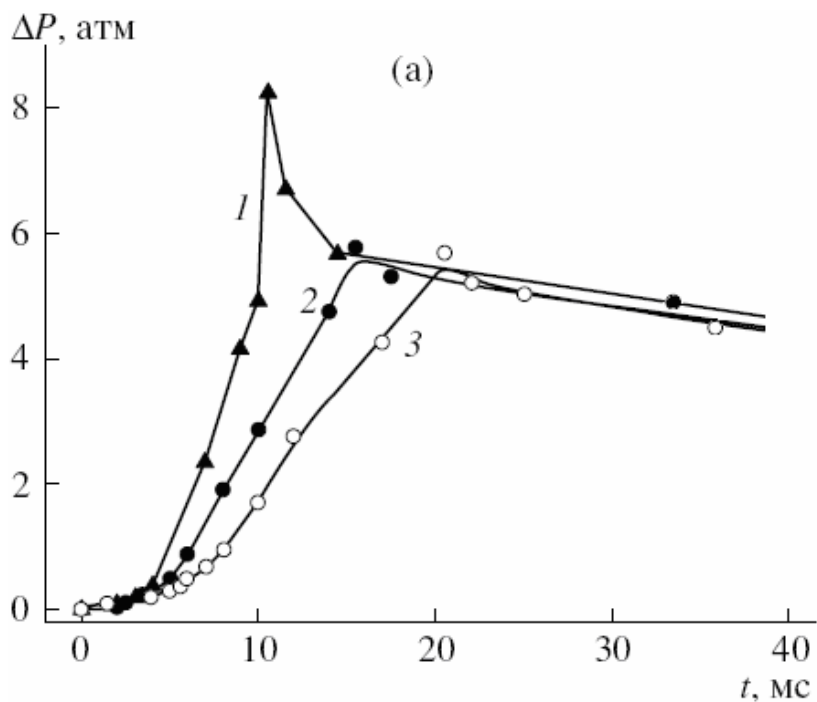


Рис. 2. а – Интенсивность горения смеси 30% H_2 в воздухе: а – без добавки (1), в присутствии 0.5 % пропена (2) и 0.5% изо-бутена (3); б – без добавки (1), в присутствии 0.9 % пропена (4) и 0.9% изо-бутена (5).

Глава III посвящена ингибированию стационарной детонационной волны. В литературе было известно предотвращение с помощью ингибиторов возникновения детонации водородо-воздушных смесей. Из теории неизотермических цепных процессов и цепно-теплого взрыва следует, что роль цепной лавины должна быть весьма существенной также в стационарной детонационной волне.

Эксперимент проводили на стенде, включающем в себя следующее оборудование: реактор, представляющий собой секционированную трубу из

нержавеющей стали диаметром 10,1 см и длиной 15 м; систему газоснабжения; пульт для составления газовых смесей; блок зажигания; измерительную аппаратуру; вакуумный пост. Вдоль трубы размещены друг против друга датчики давления и фотодиоды, сигналы которых поступают в систему регистрации.

Перед реактором находится секция инициирования – узкая труба переменного сечения, наполняемая стехиометрической смесью H_2 с O_2 , в которой с помощью искры создавалась инициирующая детонационная волна. Рабочие смеси составляли в смесителе по парциальным давлениям и выдерживали более 24 часов. Это обеспечивало полное перемешивание компонентов. В части опытов в водородо-воздушную смесь вводили ингибитор: пропилен или изобутилен. Мольные доли H_2 и ингибитора в водородо-воздушных смесях варьировались. Рабочую смесь из смесителя через ввод, расположенный в середине трубы, напускали в откачанный до 100 Па реактор, а также в секцию инициирования до давления от 0,85 до 0,90 атм. в разных опытах. Затем в секцию инициирования через ее начало вводили стехиометрическую смесь H_2 с O_2 до достижения 100 кПа общего давления смеси в реакторе и в секции инициирования. Тем самым водородо-воздушная смесь вытеснялась гремучей смесью из секции инициирования, а также из начальной части реактора на расстояние около 0,9 – 1,0 м от места стыковки с указанной секцией. Непосредственно после этого запускалась инициирующая искра. Описанная процедура, учитывающая соотношение объемов реактора и секции инициирования, обеспечивала расположение границы между рабочей и гремучей смесью на заданном расстоянии от начала реактора. Характер $x - t$ диаграмм и их количественная воспроизводимость, в том числе, установление стационарного значения скорости детонации на одном и том же расстоянии от места стыковки секции инициирования и реактора, подтверждают правильность процедуры. Правильность процедуры напуска газов в реактор была проверена также в контрольном эксперименте, в котором между секцией инициирования и реактором (между фланцами) была помещена тонкая медная мембрана.

Находящаяся в секции инициирования смесь $2H_2$ с O_2 зажигалась искрой (энергия 3 Дж), и образованная детонационная волна поступала в реактор. Инициирование детонации водородо-воздушной смеси детонационной волной смеси $2H_2 + O_2$ обеспечивает вступление детонации в исследуемую смесь и распространение в ней (если состав соответствует концентрационной области детонации). Поэтому, если такое инициирование не создает детонацию в смеси с ингибитором, то это является результатом только обрыва цепей с участием ингибитора. Инициирование детонацией смеси $2H_2 + O_2$, обеспечивала максимальную мощность инициирующего импульса.

Фронт пламени, ударную волну и детонацию регистрировали пьезоэлектрическими датчиками давления и фотодиодами, смонтированными друг против друга на стенках реактора вдоль его оси. Фотодиоды были юстированы так, что регистрировали прохождение только детонационной волны и фронта пламени. Для того, чтобы они не реагировали на излучение

ударных волн, не сопровождающихся горением, чувствительность фотодиодов была снижена, и свет от ударной волны, пробегающей по исходной смеси без горения, не регистрировался. Размещение датчиков давления в одном и том же сечении с фотодиодами позволяло различать детонационные волны, фронт горения и ударные волны. Действительно, при прохождении детонационной волны срабатывали оба датчика, при прохождении фронта пламени – только фотодиоды, а при пробеге ударной волны без горения срабатывали только датчики давления.

Сигналы от датчиков и фотодиодов поступали на четыре четырехканальные осциллографы фирмы “Tektronix” (тактовая частота 300 МГц) с последующей обработкой на компьютере. По осциллограммам определяли: направления и скорости фронтов пламени, ударной и детонационной волны, а также расстояние между ударной волной и фронтом горения. Измерялось давление газа за ударной и детонационной волнами.

Исходные водородо-воздушные смеси содержали 33,8% и 45% H_2 . В отсутствие ингибиторов эти составы далеки от концентрационных пределов, равных по литературным данным 18% и 60% H_2 . Соответственно, горение этих смесей весьма интенсивно, и скорость детонации стационарна и велика. На рис.3 в качестве примера приведены в координатах путь–время результаты нескольких опытов со смесью с 33,8% H_2 в воздухе. Разными точками обозначены результаты разных экспериментов. После инициирования процесса сигналы давления и свечения вдоль всей трубы фиксировались одновременно, регистрируя пробегающие фронт горения и ударную волну как единое целое, тем самым показывая, что это – детонационная волна. Каждая точка относится одновременно к пику давления и к пику хемиллюминесценции.

Из рисунка видно, что детонационная волна, возникающая в водородо-воздушной смеси под воздействием иницирующей детонационной волны из секции инициирования, вначале несколько замедляется и, проходя расстояние 2,0 – 2,5м, приобретает стационарную скорость. Несколько большая скорость детонационной волны в начальном участке до 2,0 – 2,5м обусловлена тем, что в секции инициирования детонация распространялась по стехиометрической смеси H_2 с O_2 . Рис.3 вместе с тем, иллюстрирует количественную воспроизводимость результатов измерений: прямые $x - t$ всех опытов совпадают друг с другом. Неизменным является также расположение границы между смесью $2H_2 + O_2$ и водородо-воздушной смесью. Действительно, из этого рисунка видно, что во всех опытах стационарная скорость детонационной волны после выхода из смеси $2H_2 + O_2$ устанавливается на одном и том же участке трубы (указано стрелкой).

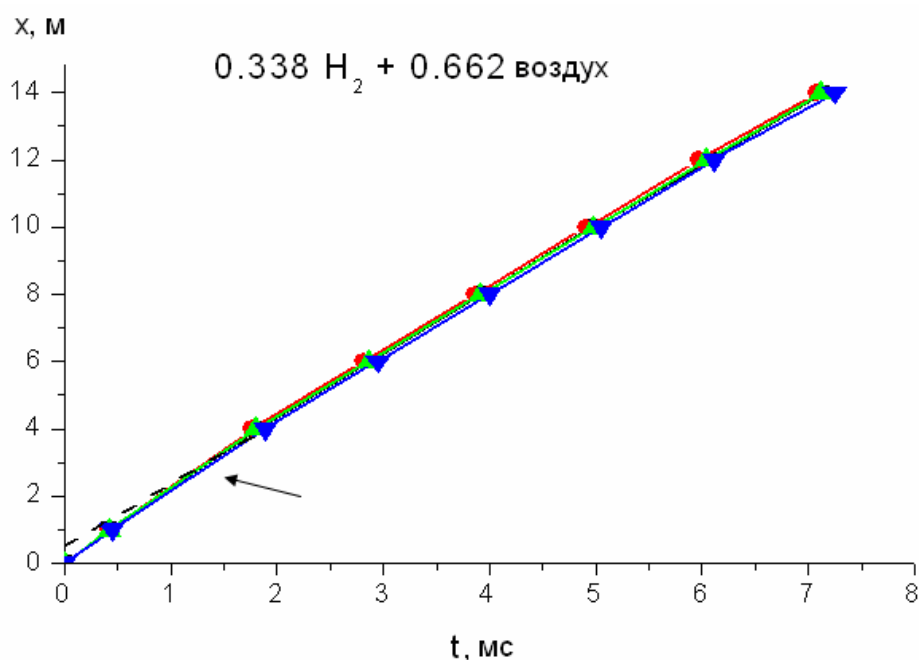


Рис. 3. Совпадающие $x - t$ диаграммы ударной волны и фронта пламени в смеси 33,8% H_2 в воздухе в четырех опытах.

Скорость детонации, соответствующая тангенсу угла наклона прямых на рис.3, равна 1980м/с. Это находится в хорошем согласии с известными из литературы экспериментальными данными, а также с результатами расчетов, проведенных без учета цепного характера процесса. Согласие измеренных скоростей с расчетами не учитывающими цепную природу горения H_2 , казалось бы указывает на не существенную роль цепной лавины. Однако, в работе показано, что наблюдаемые характеристики детонации коренным образом изменяются под влиянием примесей ингибиторов и принципиально расходятся с результатами всех указанных выше расчетов. При наличии более 3,0% пропилена в смеси 33,8% H_2 с воздухом практически немедленно после вступления детонационной волны в эту смесь фронт горения начинает отставать от ударной волны, которая поэтому тоже постепенно тормозится. В трубе распространяется двойной нестационарный разрыв, состоящий из ударной волны идвигающегося за ней фронта пламени, расстояние между которыми увеличивается. Уменьшается также давление ударной волны. Фронт пламени, двигаясь все медленнее, не генерирует перед собой волн сжатия, которые обеспечивали бы детонацию. Таким образом, при содержаниях ингибитора превышающих 3,1%, детонация в реакторе предотвращается даже при сильном инициировании: детонационная волна разрушается, уже при входе в реактор. Обнаруженное воздействие присадки вызвано не разбавлением смеси. Для разрушения детонационной волны инертными газами требуется несравненно большее их количество. Кроме того, эффективность влияния разных добавок разная и определяется их способностью обрывать реакционные цепи.

С уменьшением содержания ингибитора возрастает путь, пройденной детонационной волной с практически неизменной скоростью до места регистрируемого изменения ее скорости и разрушения. Например, при наличии 2,2% изобутена разрушение детонации регистрируется лишь на расстоянии 8м. Поскольку ингибитор распределен равномерно по всей водородо-воздушной смеси, то детонационная волна испытывает влияние ингибитора с самого начала своего вхождения в реактор и все больше ослабевает по мере своего продвижения до распада. Из такого характера $x - t$ диаграмм очевидно, что влияние ингибитора становится внешне заметным лишь после 8м.

Как видно из рис.4, в смесях 45% H_2 в воздухе при наличии 2% изобутена скорость детонационной волны вплоть до 3м пути практически не отличается от скорости в смеси без ингибитора. После этого замедление становится заметным. Эти данные показывают, что представления, не учитывающие цепной характер горения и количественно описывающие пробег детонации в отсутствие ингибитора, оказываются не способными объяснить обнаруженное разрушение стационарной детонационной волны в тех же горючих смесях содержащих, небольшие количества ингибиторов. При этом эффективность влияния зависит от изомерной структуры ингибитора (рис.4).

Таким образом, для объяснения и описания распространения детонационной волны необходимо учитывать разветвлено-цепной характер процесса, который лишь в случае очень больших скоростей реакции имитирует простую реакцию.

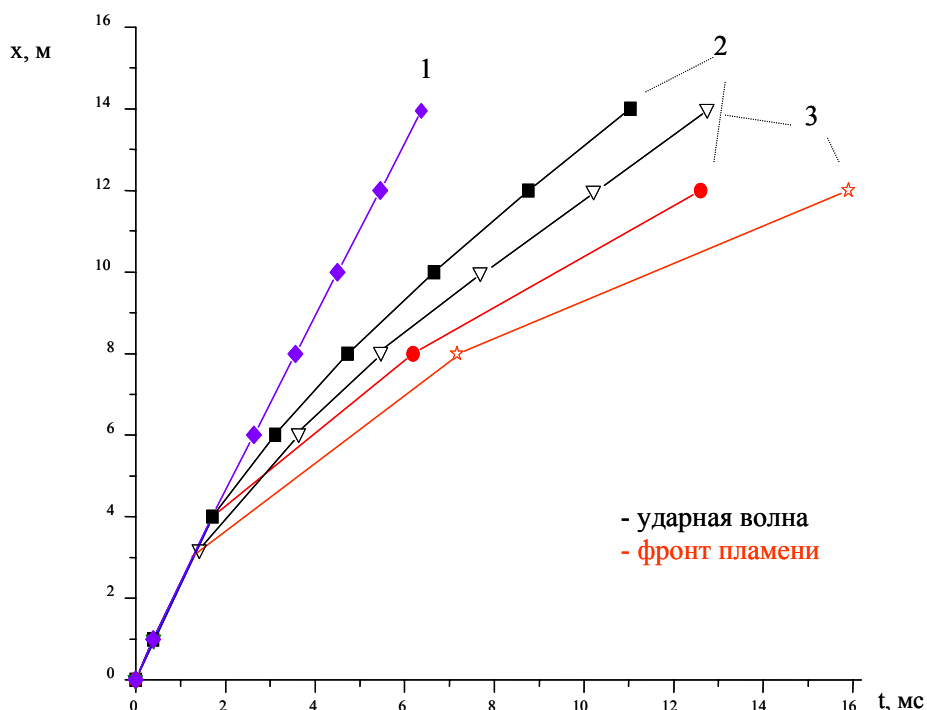
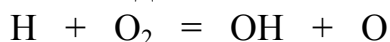
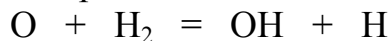


Рис 4. $x - t$ диаграммы ударной волны и фронта пламени в смесях 45% H_2 в воздухе без ингибитора (1); в присутствии 2,5% пропена (2) и в присутствии 2,5% изобутена (3).

В главе IV приведены результаты изучения закономерностей ингибирования, взрыва и детонации смесей CO и H₂ с воздухом. Особенности механизма горения этих смесей в том, что вследствие малого содержания H₂ и других водородсодержащих соединений далеко не все атомы O, образованные в акте размножения свободных валентной:



вступают в реакцию развития цепей и образования новых ветвей:



В то же время, поскольку оксида углерода много, то радикалы же OH быстро реагируют с CO, регенерируя атомы H. Поэтому реализуются длинные, но редко разветвленные цепи. Это означает, что несмотря на большой тепловой эффект сгорания CO (на 37,7кДж/моль), смеси H₂ и CO должны гореть тем медленнее, чем меньше содержание H₂.

Для изучения относительной роли саморазогрева и цепной лавины варьировали соотношение мольных долей CO и H₂ при неизменной суммарной их концентрации. Методика эксперимента описана в главе II.

На рис.5 видно, что, действительно, при данной суммарной концентрации H₂ и CO горение протекает тем медленнее, чем большая доля H₂ заменена на CO. Острые пики на кривых 1 и 2 соответствуют переходу горения в цепно-тепловой взрыв. Видно, что при замене 22% H₂ на CO этот режим не реализуется. Рисунок же 6 показывает, что торможение горения под воздействие ингибитора тем эффективнее, чем большая доля CO заменена на H₂. Таким образом, при данных тепловых эффектах сгорания водорода и оксида углерода роль цепной лавины существеннее.

В специальной серии экспериментов, методика которых описана в главе III, показано, что при данном различии тепловых эффектов сгорания CO и H₂ вклад цепной лавины больше вклада саморазогрева также в стационарной детонационной волне. В смесях, содержащих менее 1% H₂ детонация не происходит даже при инициировании детонационной волной смеси 2H₂ + O₂.

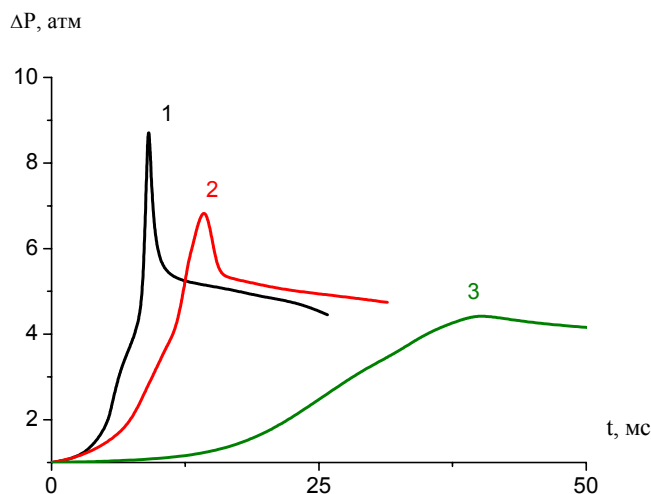


Рис. 5. Кинетические кривые изменения давления в ходе горения смесей с воздухом: 33% H₂ (1); 22%H₂ + 11% CO (2); и 11% H₂ + 22% CO. (3).

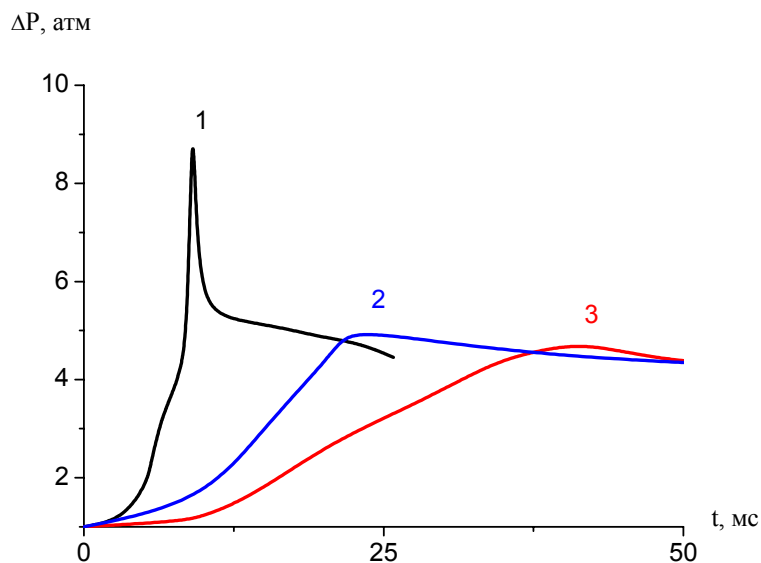


Рис. 6. Кинетические кривые изменения давления в ходе горения смесей с воздухом. 1 – 33 %H₂; 2 – 33%Н₂ + 2% С₃Н₆; 3– 22%Н₂ + 11%СО + 2% С₃Н₆.

При увеличении содержания Н₂ скорость стационарной детонационной волны асимптотически приближается к скорости волны в смеси 2Н₂ + О₂ и совпадает с ней при 23% Н₂. Кроме того, детонация смесей СО с Н₂ ингибируется эффективнее детонации Н₂, что указывает на роль разветвленности цепей также в режиме детонации.

Полученные результаты объяснены на основе механизма горения СО с Н₂ с использованием соответствующего уравнения скорости цепного процесса и критического условия воспламенения. Испытанные ингибиторы эффективны, коррозионно безопасны и не дороги. Их можно использовать для регулирования горения синтез газа.

Глава V посвящена изучению особенности роли гетерогенного обрыва цепей в процессах газофазного горения при атмосферном давлении, а также взаимного влияния гетерогенного обрыва цепей и ингибирования горения. Дано предположительное объяснение обнаруженному влиянию химических свойств поверхности на горение.

Поскольку цепным характером горения газов при атмосферном давлении обычно пренебрегают, то не учитывают также обрыв цепей на стенках реактора. Между тем, ряд литературных данных указывает на зависимость третьего предела самовоспламенения и пределов распространения пламени от химических свойств стенок реакторов. При атмосферном давлении доступ атомов и радикалов к поверхности лимитирован скоростью их диффузии.

Градиент концентраций свободных атомов и радикалов представляет собой одновременно градиент свободных валентностей. Однако, по своему характеру диффузионное продвижение свободных валентностей к поверхности, отличается от диффузии атомов и радикалов. Отличие заключается в том, что

каждый данный атом для достижения поверхности должен сам продиффундировать, пробиваясь между молекулами расстояние, равное в среднем половине радиуса реактора. Свободные же валентности при столкновении атомов с молекулами часто регенерируются в виде атомов и радикалов.

Для выявления характера диффузии свободной валентности к поверхности и вызванной этим заметной роли гетерогенного обрыва цепей изучалось влияние изменения химических свойств стенок реактора на скорость пламени при 1 атм.

Было выбрано горение бедных горючим водородо-воздушных смесей, распространение пламени которых не велико, и значит время контакта зоны горения с данным участком стенки не очень мало.

Горение проводили в цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 12,6 см и длиной 25 см. Проводили одновременную скоростную регистрацию давления и хемилюминесценции. В разных опытах горение проводили в реакторе с поверхностью, покрытой борной кислотой, а также без покрытия. Для проверки воспроизводимости результатов многократно чередовали опыты с поверхностью промытой и не промытой борной кислотой. На рис. 7 номера кривых соответствуют указанному чередованию химических свойств поверхности. Представленные на этом рисунке результаты показывают, что над борной кислотой горение протекает значительно медленнее. При использовании известных уравнений констант скорости гетерогенного обрыва цепей, не учитывающих реакционный (эстафетный) характер диффузии, роль гетерогенного обрыва цепей получается незначительной.

При увеличении содержания H_2 в смеси скорость распространения пламени возрастает, и зависимость от свойств поверхности уменьшается в соответствии с выводом из проведенного нами анализа.

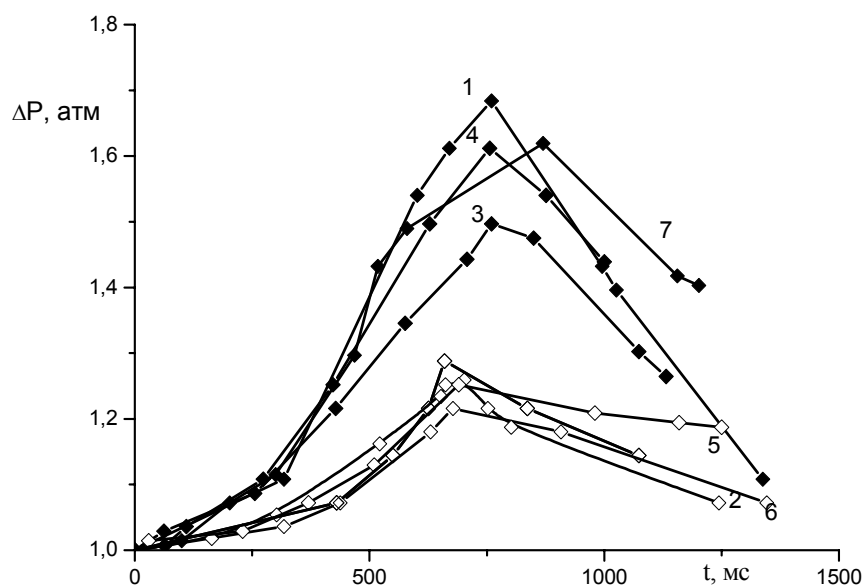


Рис.7. Кинетические кривые давления горячей смеси 7% H_2 в воздухе в реакторе, без предварительной обработки поверхности (1,3,4,7) и после предварительного промывания поверхности раствором борной кислоты (2,5,6). Номера кривых соответствуют последовательности опытов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. На примерах окисления водорода и оксида углерода установлено, что определяющая роль конкуренции разветвления и обрыва цепей в процессах цепного горения проявляется даже в сильной зависимости закономерностями воспламенения, взрыва, распространения пламени и детонации от молекулярного строения малых присадок – ингибиторов. Эффективность воздействия ингибитора на все режимы горения соответствует способности данной молекулярной структуры реагировать с активными центрами и обрывать реакционные цепи.
2. Показано, что малые примеси эффективных ингибиторов позволяют разрушить стационарные детонационные волны водородо-воздушных смесей любого состава, на любом заданном расстоянии от места их возникновения. Тем самым показано, что разветвлено-цепной механизм, конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей являются определяющими не только в возникновении детонации, но также в стационарном ее распространении. Установлено, что эффективность разрушающего действия ингибитора на стационарную детонацию, также как и влияние на условия ее возникновения, зависит от изомерной структуры присадки.
3. Показано, что учет конкуренции реакций разветвления и обрыва цепей с использованием литературных данных по константам скорости элементарных реакций атомарного водорода с O_2 и с молекулами ингибиторов, позволяет объяснить экспериментальные данные по изучению относительной эффективности влияния разных ингибиторов на концентрационные пределы распространения пламени.
4. Выявлены закономерности цепно-теплового взрыва оксида углерода в присутствии водорода, причины их отличия от цепно-теплового взрыва водородо-воздушных смесей. Показано, что в хорошем согласии с кинетическими особенностями реакционных цепей горения оксида углерода, замена части СО на равное количество водорода приводит к интенсификации всех режимов горения, включая детонацию, несмотря на то, что при этом тепловой эффект сгорания суммарного горючего уменьшается. Тем самым продемонстрирована ведущая роль цепной лавины в горении газов.
5. Предсказано и экспериментально показано, что ингибирование распространения пламени, цепно-теплового взрыва и детонации смесей СО с воздухом в присутствии водорода происходит тем эффективнее, чем меньше мольная доля H_2 в горючей смеси.
6. Установлено, что в процессах цепного горения при давлениях выше 10-15кПа роль гетерогенных реакций в распространении пламени в трубчатых реакторах значительно больше, чем это считалось ранее. Проявлением этого является обнаруженная сильная, хорошо воспроизводимая зависимость интенсивности горения от химических свойств поверхности в реакторе диаметром 12,6см. Ингибиторы, замедляя распространение пламени, увеличивают вклад гетерогенных реакций атомов и радикалов.
7. На основе данных по обнаружению и изучению зависимости минимальной энергии инициирования горения от химической природы примесей и, в том

числе, от изомерной структуры этих присадок показана ведущая роль реакционных цепей также на самых начальных стадиях развития горения.

8. На примере ингибирования воспламенения и горения метана показан и объяснен неаддитивный характер тормозящего действия смесей ингибиторов и инертных газов на горение.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Пилоян А.А. «Влияние химически активных присадок на минимальную энергию зажигания водородо-воздушных смесей». Сборник научных докладов V международного совещания по проблемам энергоаккумулирования и экологии в машиностроении, энергетике и на транспорте. Москва ИМАШ РАН. 2006. С. 250–254
2. Avetisyan A.A., Azatyan V.V., Kalachev V.I., Masalova V.V., Piloyan A.A. “The dependence of inhibition efficiency of the combustion of hydrogen–air mixtures on the molecular structure of small additives. Proceedings of the International Conference “Nonisothermal Phenomena and Processes”, Yerevan, Armenia, 2006.
3. Аветисян А.А., Азатян В.В., Калачев В.И., Масалова В.В., Пилоян А.А. «Влияние молекулярного строения примесей олефинов на закономерности горения и взрыва водородо-воздушных смесей». Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. №.1. С. 12–21.
4. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордополова И.С., Абрамов С.К., Пилоян А.А. «Ингибирование стационарных волн детонации в водородо-воздушных смесях». Доклады Академии Наук. 2007. Т. 415.. №.2. С.210–213.
5. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордополова И.С., Абрамов С.К., Пилоян А.А. «Влияние присадок олефинов на стационарную детонацию в водородо-воздушных смесях». Журнал «Пожарная безопасность». 2007. Т. 1. С.36–39.
6. Азатян В.В., Пилоян А.А., Баймуратова Г.Р., Масалова В.В. «Ускоренная диффузия носителей цепей и кинетические особенности гетерогенных процессов в газофазных цепных реакциях». Кинетика и катализ. 200. Т. 49.. №.1. С. 12–21.
7. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордополова И.С., Абрамов С.К., Пилоян А.А. «Химическое управление горением и детонацией смесей оксида углерода и водорода с воздухом». Химическая физика. 2008. Т. 27. № 5. С. 71 – 80