

ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА С ВОЗДУХОМ НАД МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНОЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

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

Каталитическая химия окисления водорода на благородных металлах исследована в [1, 2]. Каталитическое горение имеет практическое значение, например, при дожигании топлива [3], в химических реакторах каталитического горения [4], для обеспечения взрывобезопасности на АЭС, каталитические рекомбинаторы [5]. Мы наблюдали ячеистые режимы горения 40%-й смеси H_2 с воздухом в присутствии Pt проволоки в интервале 270–350°C [6]. Установлено, что эти режимы вызваны каталитическим действием Pt-содержащих частиц, образованных при термическом разложении нестабильного диоксида Pt в газовой фазе. Как известно, диоксид платины стабилен до 500°C [7]. Это означает, что диоксид Pt и металл Pt в форме молекул или кластеров сосуществуют в газообразной фазе при $T > 500^\circ C$.

Таким образом, описание воспламенения H_2 над Pt должно учитывать нагревание поверхности Pt до температуры теплового воспламенения каталитической реакцией окисления H_2 и десорбцию носителей цепи в результате той же самой поверхностной реакции. Возможно, что вклад одного из процессов меньше, чем другого. Действительно, воспламенение наблюдается, только если поверхность Pt раскаляется [8]. Работа посвящена установлению сравнительного вклада механизмов воспламенения за счет теплового нагревания поверхности Pt и десорбции активных центров в объём. Опыты проводили с газовыми смесями 40% H_2 –воздух при 270–350°C. Нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см был снабжён оптическим кварцевым окном (рис. 1). Регистрация воспламенения и распространения пламени была выполнена посредством цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью до необходимого давления. Электромагнитный клапан использовался, чтобы открыть и закрыть газовые коммуникации. Pt фольгу 12×6 см и 0.3 см толщиной или Pt проволоку 6 см длиной и 0.2 см в диаметре помещали в

реактор. Проволоку Pt использовали для поджига и для измерения температуры провода как плеча мостовой схемы. Температуру фольги Pt во время воспламенения оценивали посредством двухлучевого пирометра (рис. 1). Общее давление в реакторе измеряли вакуумметром.

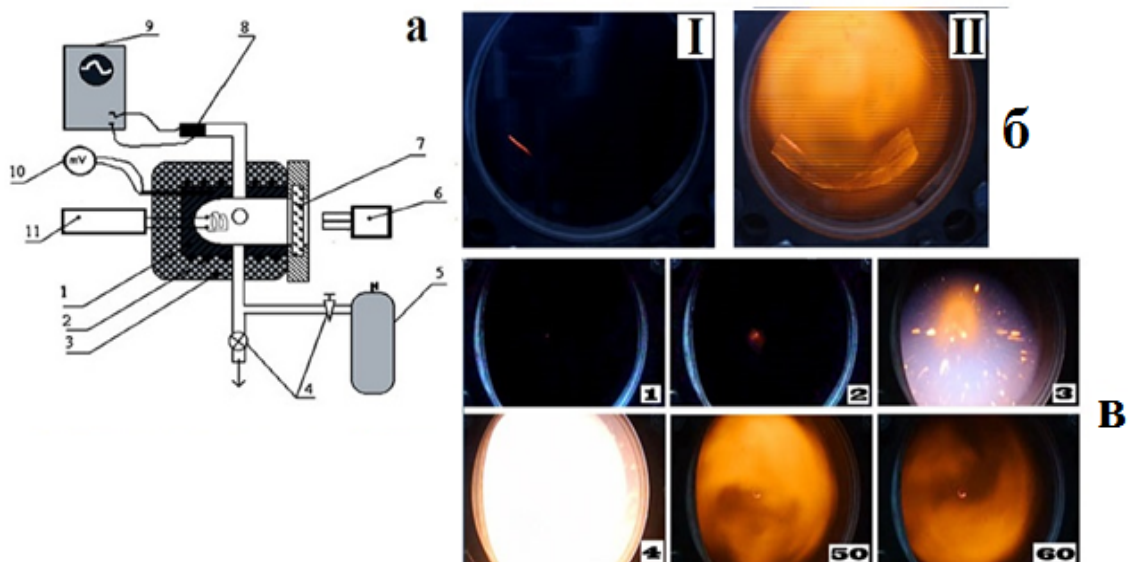


Рисунок 1. Схематическая диаграмма экспериментальной установки: 1 – реактор, 2 – электронагреватель, 3 – тепловая изоляция, 4 – клапаны, 5 – смеситель, 6 – цифровая видеочка (или ругometer в случае фольги Pt, рис. 1б), 7 – оптическое окно, 8 – преобразователь давления, 9 – АЦП-преобразователь, 10 – цифровой вольтметр, 11 – мост измерения с проволокой с качестве плеча мостовой схемы; б – I-Pt фольга в реакторе перед воспламенением; фольга II-Pt в реакторе после воспламенения (фольга освещена пламенем 40% H₂ – воздух); с – скоростная регистрация воспламенения смеси 40% H₂ – воздух на Pt проволоке, 600 с⁻¹. Первый номер кадра соответствует моменту начала свечения Pt провода.

Отметим, что задержки воспламенения на Pt фольге могут достигнуть десятков секунд при температуре < 260°C для самого первого эксперимента, в котором поверхность Pt еще не взаимодействовала с активными центрами воспламенения.

В следующей группе экспериментов температура фольги Pt во время воспламенения была оценена с помощью двухлучевого пирометра. Поскольку фольга Pt не нагревается однородно (рис. 1б), в первом эксперименте определяли место разогрева фольги Pt; во втором оба луча направляли на это место, чтобы измерить температуру.

Температура нагретого участка составила 584°C . Это нижняя граница фактической температуры центра воспламенения, поскольку фольга нагревается неравномерно. Однако, этой температуры достаточно, чтобы зажечь смесь $40\% \text{H}_2$ – воздух [9].

Таким образом, Pt действует как источник тепла, подобный вольфрамовой проволоке, нагретой внешним источником. Однако в нашем случае этим источником является поверхностная каталитическая реакция.

Для изучения её роли в следующем ряде экспериментов Pt проволока использовалась и для поджига и для измерения температуры как плечо мостовой схемы (рис. 1а). Типичные последовательности структур быстродействующей съемки распространения фронта пламени (ФП) в газовой смеси приведены на рисунке 1в. На 3-м кадре наблюдается ячеистая, клеточная структура ФП согласно [6]. На рисунке 2а приведена осциллограмма одновременной регистрации сигналов от датчика давления и Pt проволоки как плеча мостовой схемы. Видно, что общее давление в реакторе достигает 1 атм до момента воспламенения (рис. 2а). Поскольку Pt проволока, подобно Pt фольге, прогревается неоднородно, а также требуется определенное время, чтобы нагреть проволоку, измеренные температуры являются нижними границами реальной температуры очага воспламенения (рис. 1в, кадр 1, кадр 2).

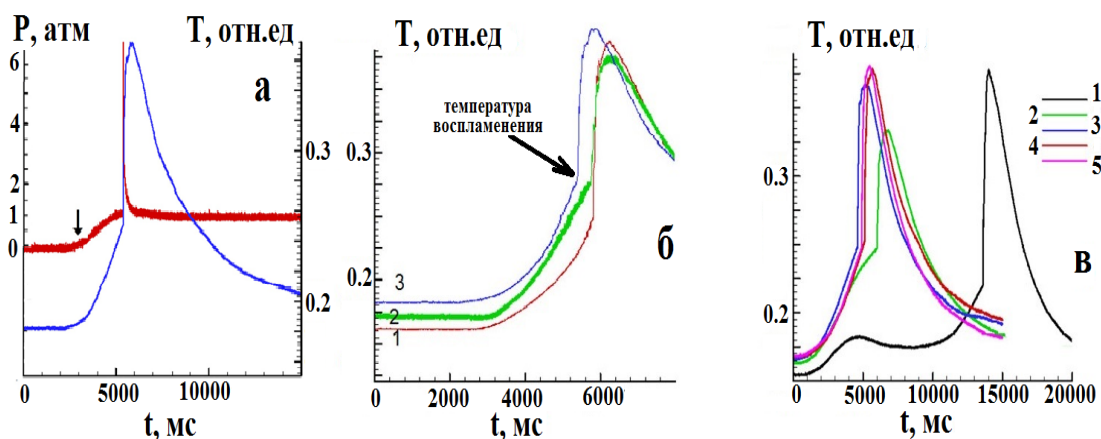


Рисунок 2. Термограммы процессов горения.

Оценим нижнюю границу значения температуры, которая достаточно, чтобы зажечь горючую смесь. Из представленных зависимостей температуры при инициированном Pt, видно, что различие между начальными температурами для, например, 300°C (зеленая кривая) и 320°C (синяя кривая) включает ~ 0.01 отн. ед, поэтому различие

между начальной температурой и температурой воспламенения при 5900 мс составляет ~ 0.1 отн. ед (рис. 2б). Поэтому заниженное граничное значение температуры может быть оценено как $20^\circ\text{C} (0.1/0.01) = 200^\circ\text{C}$, т.е. нижний предел температуры воспламенения составляет $\sim 200^\circ\text{C} + 300^\circ\text{C} = 500^\circ\text{C}$. Это значение соответствует полученным выше заключением, что Pt действует как источник тепла, подобный проволоке, нагретой внешним источником.

Укажем, что задержки воспламенения заметно отличаются, τ для экспериментов: $\tau (280^\circ\text{C}) = 35$ с, $\tau (300^\circ\text{C}) = 10$ с, $\tau (320^\circ\text{C}) = 7.5$ с (рис. 2б). Таким образом, как отмечено выше, τ имеет наибольшее значение для первого эксперимента при 280°C . На «свежей» поверхности Pt температура воспламенения также на 20°C ниже (красная кривая). Это означает, что состояние поверхности необработанной Pt обеспечивает наиболее низкую температуру воспламенения.

В следующих экспериментах была изучена зависимость поверхностного состояния Pt проволоки (начинающаяся со «свежего») от количества воспламенений. Самое высокое значение задержки воспламенения наблюдается при первом эксперименте (рис. 2в). Также видно, что на «свежей» поверхности Pt смесь $40\%\text{H}_2$ – воздух в момент 4.5 с почти воспламеняется; приблизительно к тому же моменту, происходит воспламенение над обработанной поверхности Pt. Над «свежей» поверхностью во временном интервале между 4.5 с и 14 с поверхность так или иначе изменяется; тогда воспламенение происходит. Кроме того, кривая 1 расположена ниже, чем другие. Это означает, что зависимость сопротивления от температуры различна для «свежей» поверхности Pt и обработанной Pt. Как показано в [6], до воспламенения поверхность Pt покрыта слоем диоксида Pt; после воспламенения часть слоя диоксида Pt выходит в объём при нагревании и распространяется по объёму реактора. Таким образом, после первого воспламенения часть поверхностного слоя диоксида платины претерпит определённые изменения, и у него не будет времени, чтобы восстановиться до исходного состояния к следующему воспламенению. Таким образом, первое воспламенение происходит над наиболее плотным слоем диоксида Pt, следующие воспламенения происходят над поверхностью другого состава, установление которого требует использования методов Оже или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Результаты, полученные выше, позволяют сделать вывод, что в реакции горения водорода металлическая Pt действует как источник тепла, подобный, скажем,

вольфрамовой проволоке, нагретой внешним источником. Однако в данном случае Pt нагревается внутренним источником, а именно поверхностной каталитической реакцией. Также следует принять во внимание, что поверхностный слой изменяется во время воспламенений от диоксида Pt до состава со свойствами, отличающимися от PtO₂.

Литература

- [1] Yohannes Ghermay, John Mantzaras, Rolf Bombach and Konstantinos Boulouchos, *Combustion and Flame*, 158, (2011) 1491–1505.
- [2] M. Maestri, A. Beretta, T. Faravelli, G. Groppi, E. Tronconi, D.G. Vlachos, *Chem. Eng. Sci.*, 63, (2008) 2657-2688.
- [3] Schmidt, T. in *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Vol. 2 A. Crucq, Ed. Elsevier, Brussels, 1990, P. 55.
- [4] Trimm, D. L. Catalytic combustion (review) *Appl. Catal.*, 7, (1983) 249–277.
- [5] Safety of nuclear power plants: Design safety requirements safety standards series No. NS-R-1 International atomic energy agency VIENNA, 2000.
- [6] N.M. Rubtsov, A.N. Vinogradov, A.P. Kalinin, A.I. Rodionov, K.Ya. Troshin, G. I. Tsvetkov, V.I. Chernysh, *Mendeleev Commun.*, 26, (2016) 160–163.
- [7] J.C. Chaston, *Platinum Metals Rev.*, 8, (1964) 50–57.
- [8] N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, K.Ya. Troshin, V.I. Chernysh and G.I. Tsvetkov, *Mendeleev Commun.*, 22, (2012) 222–224.
- [9] Lewis B., Von Elbe G., *Combustion, Explosions and Flame in Gases*. New York, London. Acad. Press. 1987, p.566.