

ХИМИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ, ВЗРЫВА И ДЕТОНАЦИИ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

В.В. АЗАТЯН, чл.-корр. РАН

Водород – многотоннажный продукт, широко используемый в различных областях промышленности и техники. Мировое производство водорода возрастает экспоненциально с годовым коэффициентом 1,12 – 1,13. Прогнозируемое производство в 2001 г. – более 1,5 трл м³. Одно из важнейших его применений – использование в качестве топлива и энергоносителя. Основные преимущества водородного топлива: значительно большая теплотворность по сравнению с условным углеводородным топливом (\approx в 4,5 раза на ед. массы), экологичность, широкие концентрационные пределы воспламенения, позволяющие варьировать коэффициент избытка воздуха в интервале от 0,14 до 10. Пределы этого важного параметра для углеводородного топлива намного уже (0,6 – 1,8). Малый коэффициент вязкости облегчает транспортировку водорода по трубопроводам. Помимо получения в качестве целевого продукта, водород в больших количествах образуется также как побочный продукт в различных производствах. Кроме того, он может быть получен путем использования энергии во время неполной нагрузки больших электростанций в ночное время и в праздничные дни (разница между максимальной и минимальной нагрузками станций более 20%).

Однако использование водорода связано с рядом серьезных проблем, вызванных его значительно большей горючестью по сравнению с углеводородами. Проявляется это в гораздо более широких концентрационных пределах воспламенения и детонации, чем соответствующие пределы для углеводородов, повышенной чувствительности к слабым источникам зажигания, больших скоростях распространения пламени, затрудняющих его использование, например в двигателях внутреннего сгорания. Этим, в основном, обусловлено выбрасывание в воздух огромного количества водорода, получаемого в различных отраслях промышленности в качестве побочного продукта.

До последнего времени методы, используемые для предотвращения воспламенения и взрыва горючих газов, имели, в основном, не химический характер (применение огнепреградителей, искрогасителей, разбавление инертными газами и др.). Такого типа мето-

ды имеют ограниченное применение и далеко не всегда эффективны.

Химически активными веществами, обладающими огнегасящими свойствами, являются галогенпроизводные углеводородов – галоны (хладоны). Применение галонов, однако, ограничено недостаточной эффективностью их действия, химической агрессивностью ко многим материалам, коррозионной активностью, токсичностью и нестойкостью при хранении даже в темноте, высокой стоимостью. Недостатком галонов является также то, что они в силу своей химической нестойкости не могут быть использованы в качестве средства превентивного действия.

Отсутствие эффективных химических средств предотвращения воспламенения и взрыва газов в значительной мере обусловлено сложившимися представлениями о газофазном горении, в соответствии с которыми не учитывалась роль цепного механизма при давлениях выше сотых долей атмосферного давления, и саморазогрев реакционной системы считался единственным фактором, ответственным за воспламенение и горение¹⁻³. Соответственно поиск химических средств регулирования горения не казался перспективным.

Как известно, воспламенение, вызванное саморазогревом и называемое тепловым, реализуется лишь в том случае, если скорость тепловыделения от химической реакции больше, чем скорость теплоотвода из реакционной системы, и при этом с повышением температуры тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод. Эти условия выражаются следующими известными соотношениями:

$$q_+ \geq q_-; \quad (1)$$

$$dq_+ / dT \geq dq_- / dT, \quad (2)$$

где $q_+ = WQ$ – скорость тепловыделения (W – скорость реакции; Q – тепловой эффект); $q_- = \alpha S(T - T_0) / V$ – скорость теплоотвода (α – коэффициент теплоотдачи; S и V – величины поверхности и объема реакционной камеры; T и T_0 – температуры реакционной смеси и стенок реактора соответственно). Знаки равенства в уравнениях (1) и (2) относятся к критическому условию теплового воспламенения.

¹ Семенова Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М. 1958.

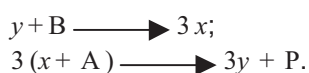
² Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М. 1987.

³ Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. – М. 1968.

В серии наших исследований, однако, было установлено, что разветвленно-цепной механизм, конкуренция размножения и гибели активных промежуточных частиц являются определяющими факторами в горении почти всех горючих газов не только при очень низких давлениях, но также в области атмосферного и более высоких давлений. Это указывает на актуальность поиска новых химических способов управления горением с учетом особенностей одновременного действия цепной лавины и саморазогрева. На примере горения водорода рассмотрим некоторые неизвестные до недавнего времени и вместе с тем характерные для процессов газофазного горения закономерности, важные в условиях производства, а также разработанные нами подходы и химические средства регулирования горения, взрыва и детонации газов.

Горение водорода во многом является модельным, и многие его закономерности являются общими для газофазного горения. Действительно, большинство закономерностей неизотермического горения водорода вскоре были обнаружены также в процессах горения ряда других газов.

В отличие от теплового воспламенения разветвленно-цепное воспламенение вызвано не саморазогревом, а лавинным размножением активных промежуточных продуктов – свободных атомов, радикалов в их быстрых реакциях с исходными реагентами в цепной реакции:



В этой схеме x, y – активные промежуточные продукты, являющиеся носителями цепей (НЦ); A и B – исходные молекулярные реагенты; P – конечный продукт.

Скорость разветвленно-цепного процесса (РЦП) определяется как:

$$W = -d[B]/dt = \omega_0 + k_p n [B], \quad (3)$$

где n и $[B]$ – концентрация НЦ и исходного реагента соответственно; ω_0 – скорость зарождения цепей, т.е. образования НЦ в реакциях только исходных молекул; k_p – эффективная константа скорости разветвления.

Изменение концентрации НЦ описывается уравнением

$$dn/dt = \omega_0 + (f - g)n, \quad (4)$$

где $f = 2k_p [B]$ и $g = k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}} [M]$ – скорости разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации НЦ ($k_{\text{гет}}$ и $k_{\text{гом}}$ – эффективные величины констант скоростей гетерогенного и тримолекулярного обрывов $[M]$ – концентрация газовой смеси).

Условием цепного воспламенения, т.е. лавинного размножения НЦ, является:

$$f \geq g. \quad (5)$$

Знак равенства определяет условие перехода из крайне медленного режима реакции в режим цепного горения. Поскольку зависимость скоростей разветвления и обрыва цепей от условий протекания различна, то с изменением условий изменяется величина разности $f - g$ и в том числе ее знак, приводя к сильному изменению кинетики процесса.

До последнего времени было общепринятым, что разветвленно-цепной механизм играет решающую роль в горении только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного. Пределами цепного воспламенения считали только два нижних предела по давлению, и при графическом изображении области самовоспламенения указывали только область между первым и вторым пределами, лежащую ниже 9,2 кПа. При рассмотрении же развившегося горения цепному горению отводилась область еще более низких давлений, при которых саморазогрев практически отсутствует. Теория цепных процессов рассматривала только изотермическое протекание реакции.

Наиболее часто встречающейся формой отрицания роли цепной лавины в газофазном горении является утверждение о количественном согласии тех или иных характеристик горения, рассчитанных без учета цепного механизма, с результатами эксперимента. Действительно, такое утверждение равносильно признанию цепного фактора несущественным. Между тем согласие с экспериментом получается в результате рассмотрения лишь отдельных закономерностей и в очень ограниченной области начальных условий. При численном моделировании горения часто в схему процесса наряду с большим числом всевозможных, в основном, несущественных реакций включают и такие, из которых в принципе можно составить реакционные цепи. Однако при этом относительные роли цепного и теплового факторов не рассматривают или же, если давление близко к атмосферному, воспламенение считают не цепным. В итоге до последнего времени разветвленно-цепные химические процессы рассматривали лишь как класс реакций, хоть и интересных, но протекающих только в экзотической области крайне низких давлений, причем фактически без саморазогрева. Утверждение о незначительной роли цепного механизма в горении, сопровождающемся саморазогревом, мотивировали тем, что скорость процесса зависит от температуры экспоненциально, в то

время как от концентраций реагентов – лишь в виде степенной функции.

Однако автором (1977) было обращено внимание на то, что один из реагентов, концентрация которого (n) входит в выражение скорости цепного процесса, является активным промежуточным продуктом, размножающимся во времени, и что скорость размножения этих частиц находится в положительной обратной связи с их концентрацией (см. уравнения (3) и (4)). В результате этого с повышением температуры концентрация НЦ и соответственно скорость процесса резко возрастают по закону “двойной экспоненты”:

$$W/[B]_0 = k_p n_0 \left\{ \exp \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E_p / RT) - g] dt \right\}, \quad (6)$$

где $[B]_0$ – начальная концентрация исходного реагента; n_0 – концентрация активных промежуточных частиц в начальный момент времени t_0 , после которого можно пренебречь реакцией исходных молекулярных компонентов между собой ввиду ее малой величины; f_0 – предэкспоненциальный множитель удельной скорости (фактора) разветвления f ; E_p – энергия активации разветвления цепей; R – газовая постоянная; T – температура.

Из выражения (6), подтвержденного экспериментально, видно, что с повышением температуры относительная роль цепной лавины не уменьшается, и закономерности горения определяются, в первую очередь, цепным характером процесса, скорость которого зависит от конкуренции размножения и гибели активных частиц. Обратим внимание на то, что подынтегральная функция, находящаяся в показателе степени, представляет собой разность $f - g = \varphi$. Поэтому зависимость скорости цепного горения как от температуры, так и от посторонних примесей, в том числе инертных газов, намного сильнее, чем зависимость скорости реакций простых типов, традиционно рассматриваемых в теории теплового горения.

Автором было предсказано (и к настоящему времени на примерах различных процессов экспериментально доказано), что химическая реакция в развившемся разветвленно-цепном горении может протекать в двух различных кинетических и соответственно тепловых режимах. Один из этих режимов обусловлен только цепной лавиной, усиливаемой саморазогревом. При этом реализуются соотношения (1) и (5). Другой, значительно более интенсивный режим, вызван одновременной реализацией цепной и тепловой лавин, когда наряду с неравенствами (1) и (5) выполняется также неравенство (2). Это – цепно-тепловой взрыв (ЦТВ).

Различие кинетических режимов реакции проявляется в макрокинетических закономерностях горения. Например, при переходе горения в режим ЦТВ скорость реакции и температура возрастают настолько резко, что возникают большие градиенты концентраций НЦ, температуры и скорости процесса. Поскольку тепло не успевает выравняться по объему реактора, то ЦТВ локализован сначала в малом объеме и придает горению в этом режиме, по существу, ячеистую структуру. Для описания возникновения ЦТВ требуется использование уравнений с частными производными.

Определяющая роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в горении и взрыве в условиях, важных для техники, указывает на большие возможности регулирования этих процессов с помощью ингибиторов и промоторов. До недавнего времени считалось, что ингибиторы влияют на горение только в предпламенной зоне и в периоде индукции. В многочисленных работах автора было предсказано и экспериментально доказано, что малые количества предложенных и испытанных ингибиторов эффективно подавляют горение при любых давлениях и во всех режимах процесса, включая горение, цепно-тепловой взрыв, снижение интенсивности взрыва, переход дефлаграции в детонацию и развившуюся стационарную детонационную волну при атмосферном давлении.

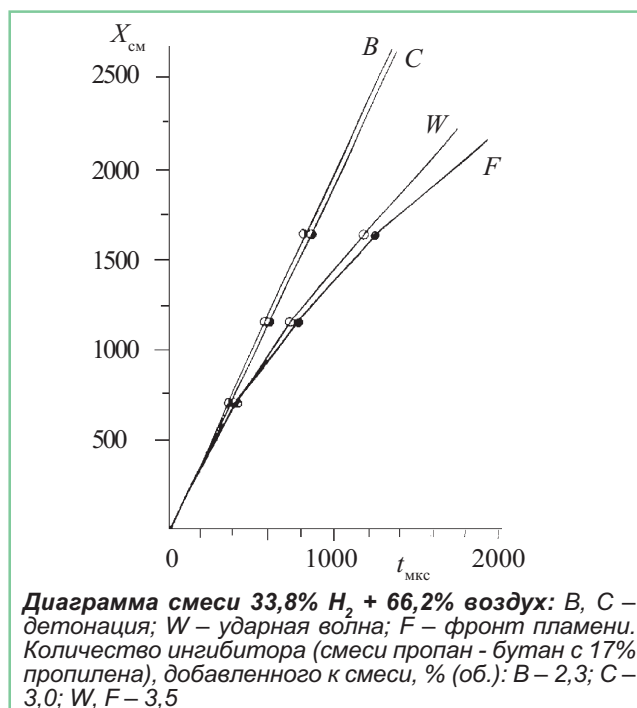
Предложенные ингибиторы эффективнее хладонов, в отличие от них не вызывают коррозию, намного дешевле и могут быть использованы как превентивные средства. Эти ингибиторы прошли испытания межведомственной комиссии, а также на испытательном стенде ПВРД в ЦИАМ и во ВНИИПО МВД. Они могут быть использованы также при хранении и транспортировке водорода, применении его в качестве топлива в силовых установках и легкого наполнителя в воздухоплавательных аппаратах.

Действие ингибиторов основано на их быстрых реакциях с активными промежуточными продуктами, в результате которых образуются малоактивные радикалы, фактически не способные развивать реакционные цепи. На примере водородно-воздушных смесей, содержащих больше 13% H_2 , показано, что с помощью этих ингибиторов можно регулировать все режимы горения, включая переход горения в ЦТВ, интенсивность взрыва, переход дозвукового распространения пламени – дефлаграции в детонацию и разрушение развившейся детонационной волны. Из особенностей ЦТВ следует, что дозвуковое распространение пламени (дефлаграция) переходит в детонацию

после того, как цепное горение переходит в этот наиболее интенсивный кинетический режим. Предотвращение с помощью ингибиторов перехода дефлаграции в детонацию можно объяснить тем, что ингибитор предотвращает переход горения в режим ЦТВ.

В эксперименте по ингибированию развившейся детонации в начальном участке трубы инициировали пламя стехиометрической смеси водорода с кислородом, распространение которого переходило в детонацию. Детонационная волна поступала в участок трубы, наполненный водородно-воздушными смесями разного состава в разных опытах, и распространялась со стационарной, количественно воспроизводимой скоростью. В отсутствие ингибитора датчики давления и фотодиоды, расположенные вдоль трубы, фиксируют ударную волну и фронт пламени как единое целое. При добавлении же к водородно-воздушной смеси ингибитора (например малого количества смеси пропан - бутан с 17% пропилена) детонационная волна, поступающая из участка трубы, содержащего стехиометрическую смесь H_2 с O_2 , разрушается.¹ В этом случае по трубе распространяется двойной нестационарный разрыв, состоящий из ударной волны W и фронта пламени F (см. рисунок). Расстояние между ними увеличивается, а скорости ударной волны и пламени уменьшаются по мере продвижения вдоль трубы. Фронт пламени, двигаясь замедленно, не генерирует перед собой волны сжатия, которые были бы источником детонации. Поэтому получившийся двойной нестационарный разрыв не поддерживает детонацию. Таким образом, при вступлении в смесь, содержащую ингибитор с концентрацией выше критической, детонационная волна разрушается.

Показателем того, что разрушение детонационной волны в присутствии ингибитора вызвано именно обрывом реакционных цепей, являются результаты специальных опытов с добавками другого ингибитора – чистого пропилена. Благодаря наличию одной π -связи молекулы этого углеводорода интенсивно присоединяют к себе активные промежуточные частицы, в первую очередь, атомарный водород. Обрыв реакционных цепей по этой реакции интенсивнее, чем по реакции с насыщенными углеводородами. В результате этого при прочих одинаковых параметрах реакционной системы эффективность воздействия добавок пропилена значительно больше: для разрушения детонационной волны требуются существенно меньшие добавки пропилена по сравнению с их количе-



ством в смеси с пропаном и бутаном. Между тем газокинетические характеристики молекул пропилена практически идентичны с соответствующими характеристиками пропана. Способность же расходовать O_2 при окислении даже несколько меньше.

Из сказанного следует, что даже в развившейся детонационной волне в газовой фазе разветвленно-цепной механизм, конкуренция разветвления цепей играют важнейшую роль.

Таким образом, некоторые общие закономерности газофазного горения, принципиально необъяснимые без учета ведущей роли конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей и получившие объяснение на основе разрабатываемой нами неизотермической теории разветвленно-цепных процессов, следующие.

- Значительно более широкие концентрационные пределы воспламенения водорода в воздухе по сравнению с пределами углеводородов, несмотря на то что мольные теплоты сгорания углеводородов в несколько раз больше; аналогичное проявляется при сравнении горючести метана и, например, пропана.
- Сильное и селективное влияние малых примесей на воспламеняемость горючих смесей.
- Зависимость критических условий воспламенения от свойств контактирующей твердой поверхности и ее предыстории – гистерезис.

Эти и многие другие закономерности получили объяснение на базе разрабатываемой нами теории неизотермических цепных реакций.

¹ Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калачев В.И. и др. Химическая физика. 1998. Т. 17. № 2. С. 117.