

УДК 541.124.7, 541.126

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ
НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ И ПЕРИОД ИНДУКЦИИ
ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙА. В. Дракон¹, А. В. Еремин^{1,*}, член-корреспондент РАН В. В. Азатян²

Поступило 20.07.2018 г.

На примерах влияния галогеналканов на воспламенение смесей метана с кислородом обнаружено сильное различие характера воздействия примесей при инициировании горения методом ударных волн и методом инициирования искрой. Показано, что различие определяется наличием значительных концентраций активных промежуточных частиц в исходной смеси в момент воспламенения, качественным различием режимов разогрева газа и сильным различием областей температур процесса при использовании этих двух методов.

Ключевые слова: метан, воспламенение, ударные волны, ингибирование, галогеналканы.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524843312-315>

В настоящее время известно, что вопреки общепринятым представлениям цепной механизм реакций является необходимым условием горения газов не только при крайне низких давлениях, но и при атмосферном и повышенных давлениях [1]. Одним из проявлений цепной природы горения является то, что примеси ряда веществ, в том числе галогеналканов, сужают концентрационные пределы воспламенения метано-воздушных смесей намного сильнее, чем примеси инертных газов (см., например, [1, 2]). Первичным актом предотвращения воспламенения метана, например примесью CF_3H [1, 2], является следующая реакция атомарного водорода, обнаруженного по его масс-спектру в пламени метана [3]:



Радикалы CF_3 значительно менее реакционноспособны, чем атомы H. Поэтому в акте (1) реакционная цепь обрывается и воспламенение становится невозможным.

Однако эксперименты работ [4, 5] показывают, что при инициировании ударной волной воспламенение стехиометрической метано-кислородной смеси, разбавленной аргоном до 20% и содержащей 1–3% исследуемых галогеналканов, не предотвращается, а, наоборот, происходит с сокращённым

периодом индукции в интервале температур 1100–1800 К.

Выяснение причин различного характера воздействия присадки на горение одной и той же горючей смеси в зависимости от условий и методики исследования представляет большой интерес как для теории процессов горения, так и для методов управления этими процессами с помощью ингибиторов и промоторов.

Настоящая работа посвящена выяснению причин описанного выше различия воздействия галогеналканов на концентрационные пределы воспламенения и на период индукции. Мы обратили внимание на то, что указанное различие может быть вызвано не только различием температурных интервалов в этих двух типах экспериментов, но и тем, что начальные составы смеси в момент воспламенения существенно разные. Это подтверждается рассматриваемыми ниже экспериментальными данными.

Периоды индукции определяли на ударной трубе стандартной конструкции. Стехиометрическая метано-кислородная смесь, разбавленная аргоном до 20% и содержащая 1–3% исследуемых галогеналканов (CF_3I , $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$, CCl_4 , CF_3H , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$), составлялась по парциальным давлениям компонентов. Труба была оборудована несколькими пьезоэлектрическими датчиками давления РСВ113В, позволяющими измерить скорость падающей ударной волны базовым методом с точностью до 0,5%. Температуру и давление ударно-нагретой газовой “пробки” за отражённой ударной волной рассчиты-

¹Объединённый институт высоких температур
Российской Академии наук, Москва

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской Академии наук, Москва

*E-mail: eremin@ihed.ras.ru

вали общепринятым итерационным методом в приближении одномерной теории ударной трубы.

Период индукции определяли по сигналу эмиссии возбуждённого радикала OH^* , характерному для воспламенения углеводород-кислородных смесей. С этой целью использовали фотоэлектронный умножитель Hamamatsu H9307-03, оснащённый интерференционным фильтром с пропусканием в области 310 ± 5 нм. Резкий рост сигнала хемилюминесценции OH^* при воспламенении принимался за окончание периода индукции, отсчитывающегося от прохождения отражённой ударной волны через исследуемое сечение. За значение момента воспламенения принималось пересечение касательной в точке максимальной крутизны профиля излучения OH^* с осью времени. Практически одновременно пьезоэлектрическим датчиком регистрировалось резкое увеличение давления в исследуемом сечении. Примеры типичных осциллограмм приведены на рис. 1. Хорошо видно, что присутствие добавки CF_3I приводит к существенному сокращению задержки воспламенения.

На рис. 2 представлены измеренные периоды индукции воспламенения смесей с добавками CF_3I и $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ [4, 5] и других галогенсодержащих соединений, а также результаты численного моделирования с использованием предложенного кинетического механизма пиролиза CCl_4 и CF_3H . Чёрные кружки соответствуют результатам измерений

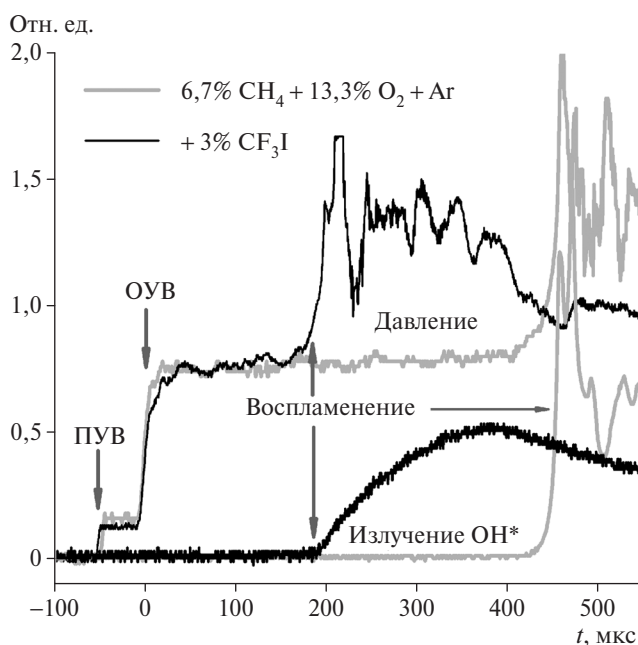


Рис. 1. Типичные осциллограммы давления и хемилюминесценции радикала OH^* при воспламенении метано-кислородной смеси без добавок и с добавками трифторйодметана при близких параметрах ударной волны: $T_{\text{ОУВ}} = 1495 \pm 10$ К, $P_{\text{ОУВ}} = 4,8 \pm 0,2$ бар.

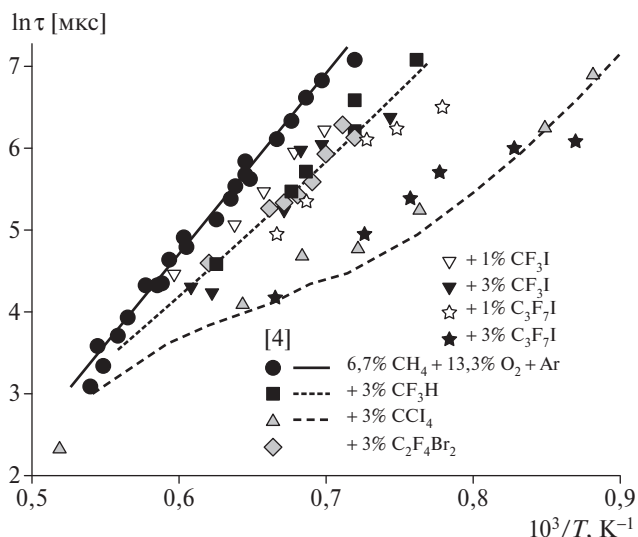


Рис. 2. Зависимости времени задержки воспламенения смеси 6,7% $\text{CH}_4 + 13,3\%$ $\text{O}_2 + \text{Ar}$, содержащей добавки различных галогеналканов, от температуры.

в контрольной смеси 6,7% $\text{CH}_4 + 13,3\%$ $\text{O}_2 + \text{Ar}$ при давлениях за отражённой ударной волной в диапазоне 4,0–6,5 бар. Чёрная сплошная линия — результат моделирования по механизму GRI-Mech 3,0 в изобарическом приближении при давлении $P = 5,0$ атм. Видно, что примеси CF_3I и $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ сокращают период индукции, так же как и CCl_4 , CF_3H и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ [4].

Как известно, ударная волна скачкообразно за доли микросекунды повышает температуру газа до заданной высокой температуры, и воспламенение происходит в этой уже нагретой смеси. При таких высоких температурах во всём объёме нагретого газа происходит частичный распад химических связей молекул газа, в том числе галогеналкана. Поэтому если период индукции воспламенения близок или больше характеристического времени диссоциации этих молекул, то воспламенение начинается в присутствии свободных атомов и радикалов. Очевидно, что появление этих химически высокоактивных частиц означает не только дополнительное зарождение реакционных цепей, но также их участие в реакционных цепях при созданных ударной волной высоких температурах. Оба эти фактора сокращают период индукции воспламенения всей смеси.

Для выяснения влияния инициирующей ударной волны на начальный состав смеси изучалось характеристическое время распада галогеналканов при температурах данного эксперимента. Данные [6] показывают, что характеристические времена распада всех галогеналканов, за исключением CH_3Cl , значительно короче времени задержки воспламенения метано-кислородной смеси. Поэтому, действи-

тельно, воспламенение происходит в смеси, изначально содержащей созданные ударной волной относительно большие концентрации свободных атомов и радикалов. Очевидно, что их реакции сокращают период индукции по сравнению со смесью, не подвергшейся действию ударной волны даже при тех же высоких температурах.

В отличие от методики инициирования горения ударной волной при определении влияния ингибиторов на концентрационные пределы воспламенения инициирование обычно осуществляется искрой разряда конденсатора. Производится скоростная, синхронная регистрация давления и хемилюминесценции в замкнутом реакторе с помощью пьезокерамического датчика и фотоэлектронного умножителя [1].

При концентрациях ингибитора выше критического значения воспламенение не происходит. После запуска искры осциллограф регистрирует только искру разряда. Хемилюминесценция, присущая воспламенению, не наблюдается. Не регистрируется также кратковременный рост давления, который должен быть при воспламенении и соответствующем росте температуры. По завершении опыта давление смеси с точностью долей процента оказывается равным начальному давлению, также показывая отсутствие реакции. Между тем при тех же добавках азота или другого инертного газа запуск искры приводит к воспламенению и практически полному расходованию недостающего компонента за малые доли секунды. Диссоциация молекул и последующие реакции образующихся осколков молекул протекают только в разряде конденсатора (энергия 3,2–3,6 Дж в разных опытах) и в зоне, непосредственно прилегающей к разряду. Из этой величины энергии и из величины теплоёмкости газовой смеси следует, что температура в зоне, непосредственно прилегающей к разряду, в момент прекращения искры близка к 3000–3200 К. Расстояние между электродами составляло 0,7–0,8 см. Объём зоны разряда меньше 0,5 см³. Расчёт по соотношению Эйнштейна—Смолуховского с использованием известного коэффициента температуропроводности метано-воздушной смеси показывает, что спустя уже десятые доли секунды после искры тепло от инициирующего импульса успевает рассеиваться до расстояния 1 см, т.е. в объёме, в 5–8 раз большем объёма разряда. Поэтому уже на этом расстоянии от зоны разряда температура падает во столько же раз и оказывается ниже 450 К. Тот же результат показывает численное моделирование, поскольку скорость гибели активных частиц намного превышает скорость их образования. Поэтому концентрации активных частиц становятся

крайне низкими, близкими к равновесным значениям при этой температуре. Соответственно становится незначительной также скорость реакций расходования исходных молекул, поскольку непосредственно между собой они реагировать не способны в силу очень больших энергий активации [1]. Объём реактора даже в лабораторных опытах, описанных, например, в [1], составляет не менее $3,2 \cdot 10^3$ см³. Объём же зоны разряда не превышает 1 см³. Поэтому очевидно, что доля израсходованного кислорода не может превышать 0,3%, что и показывают измерения начального и конечного давлений, а также хроматографический анализ.

В отсутствие же ингибитора образующиеся в разряде атомы О, Н и свободные радикалы в ещё не сильно остывшей смеси реагируют с исходными реагентами, осуществляя цепную реакцию. Реакция сопровождается саморазогревом. Переход тепла и активных частиц за счёт теплопроводности и диффузии в прилегающие слои свежей, ещё не нагретой смеси инициирует цепную реакцию в этом слое, и таким образом осуществляется цепное последовательное воспламенение. Так осуществляется непрерывное послойное воспламенение, т.е. распространение пламени.

Таким образом, в настоящей работе показано, что обнаруженное различие в закономерностях воздействия галогеналканов на воспламенение метана методом инициирования горения искрой и методом ударной волны определяется сильным различием следующих факторов: концентраций активных промежуточных частиц в исходной смеси, режимов разогрева газа и областями температур процесса.

Экспериментальная часть работы по исследованию процессов воспламенения за ударными волнами поддержана проектом РНФ № 14–19–00025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2017. 448 с.
2. Азатян В.В., Тимербулатов Т.П., Трубицын А.А. и др. // Вестн. науч. центра по безопасности работ в горной пром-ти. 2012. № 2. С. 38–46.
3. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G., et al. // Proc. Comb. Institute. 2007. V. 31. P. 2741–2748.
4. Eremin A., Drakon A., Matveeva N., Mikheyeva E. // Combust. and Flame. 2017. V. 176. P. 592–598.
5. Eremin A., Drakon A. // Comb. Sci. Tech. Published online 11 Jun 2018. DOI: 10.1080/00102202.2018.1481402.
6. NIST Chemical Kinetics Database // <https://kinetics.nist.gov/kinetics/citation.jsp>

**FEATURES OF HALOALKANE EFFECT
ON THE CONCENTRATION LIMITS AND INDUCTION TIME
FOR THE IGNITION OF METHANE–OXYGEN MIXTURES**

A. V. Drakon, A. V. Eremin, Corresponding Member of the RAS V. V. Azatyan

Received July 20, 2018

A strong difference in the character of admixture effect on ignition by shock wave and spark initiation has been revealed using the haloalkane effect on the ignition of methane–oxygen mixtures as an example. It has been shown that the difference is determined by the presence of considerable concentrations of reactive intermediate species in an initial mixture, the qualitative difference in gas heating modes, and the strong difference between the temperature ranges of the process for two these methods.

Keywords: methane, ignition, shock waves, inhibition, haloalkanes.