

## ИНГИБИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ ПРОПИЛЕНОМ И ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ

В. В. Азатян, А. А. Борисов\*, А. Г. Мержанов, В. И. Калачев,  
В. В. Масалова, А. Е. Маилков\*, К. Я. Трошин\*

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черногловка  
azatyan@ism.ac.ru

\*Институт химической физики РАН им. Н. Н. Семенова, 119991 Москва

Изучено влияние малых добавок пропилена и изопропилового спирта на скорость распространения пламени водородовоздушных смесей в преддетонационном режиме, на переход дефлаграции в детонацию и на интенсивность горения. Показано, что различие эффективности воздействия этих присадок на горение определяется, прежде всего, их способностью обрывать реакционные цепи. Расходование присадок в пламени водорода происходит практически только в результате их реакций с активными промежуточными продуктами горения  $H_2$ , в которых эти частицы заменяются малоактивными радикалами.

Ключевые слова: ингибирование, обрыв цепей, разветвление, детонация, дефлаграция, саморазогрев, цепно-тепловой взрыв.

### ВВЕДЕНИЕ

Возрастающее ускорение саморазогрева реакционной системы, вызванное повышением температуры, и лавинное размножение активных промежуточных продуктов являются, как известно, двумя различными по своей природе факторами, определяющими процессы горения (см., например, [1–3]). Первый из этих факторов в отсутствие цепной лавины вызывает тепловое ускорение химической реакции и тепловое горение. Цепная же лавина является причиной разветвленно-цепного воспламенения и горения. Существенное различие этих факторов обуславливает также различие вызванных ими закономерностей процесса. За исключением области крайне низких давлений, цепное горение сопровождается значительным саморазогревом реагирующего газа. Поэтому в подавляющем большинстве систем самоускорение реакции в ходе горения происходит под воздействием одновременно цепной лавины и повышения температуры. Соответственно, особенности неизотермического цепного горения отличаются от закономерностей как «чисто теплового», так и изотермического цепного горения [4]. Выяснение и учет вклада каждого из указанных ускоряющих факторов является важной проблемой

теории и практики процессов горения.

Одной из особенностей процессов цепного горения, отличающей их от процессов «чисто теплового» горения, является чувствительность к специфическому воздействию определенного типа малых присадок, влияющих на конкуренцию процессов разветвления и обрыва реакционных цепей. Благодаря этой особенности можно изучить роль цепной лавины в различных режимах горения при наличии и в отсутствие саморазогрева, используя специфическое действие присадок с заданными химическими свойствами, обусловленными определенными функциональными группами в их молекуле [4, 5].

В настоящей работе для изучения роли цепной лавины в различных режимах горения водорода в условиях сильного саморазогрева реагирующей смеси в качестве малых добавок, обрывающих реакционные цепи, выбраны пропилен и пары изопропанола.

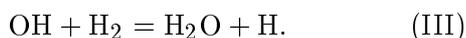
### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как известно, торможение цепного процесса, вызванное обрывом реакционных цепей при участии молекул примеси, называется ингибированием [3, 6–8]. Изучение влияния пропилена и изопропанола на горение позволяет выдвинуть на первый план рассмотрения роль цепной лавины, поскольку эти вещества, способные по-разному влиять на конкуренцию про-

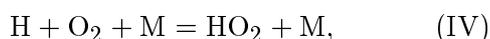
Работа выполнена при поддержке Фонда Президиума РАН (программа «Фундаментальные основы энергетических технологий») и Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 02-03-32993).

цессов разветвления и обрыва реакционных цепей, вместе с тем имеют почти одинаковые характеристики горения. А именно: у  $C_3H_6$  и *изо*- $C_3H_7OH$  практически одинаковые теплоты сгорания ( $2058 \pm 15$  кДж/моль) [3, 9, 10] и скорости распространения пламени в воздухе ( $50 \pm 1$  см/с), очень близки значения нижних и верхних концентрационных пределов распространения пламени, равные соответственно ( $2,2 \pm 0,2$ ) и ( $10,5 \pm 0,5$ ) % для пропилена, ( $2,1 \pm 0,2$ ) и ( $12,8 \pm 0,8$ ) % для изопропанола [3, 10]. Одним и тем же является также число молей  $O_2$ , расходуемых на моль горючего при окислении до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Вместе с тем  $C_3H_6$  и *изо*- $C_3H_7OH$  реагируют с атомарным водородом по разными элементарным каналам и с различными скоростями. В работе [5] с целью выявления связи между наблюдаемыми макроскопическими закономерностями горения и реакционной способностью молекул добавки изучалось влияние пропилена и изопропанола на горение водорода в замкнутом реакторе. При этом рассматривалась лишь интенсивность горения в замкнутом реакторе. В настоящей статье влияние добавок двух указанных соединений на горение водородовоздушных смесей изучалось в разных замкнутых реакторах с целью выяснения роли их геометрии, а также в открытой трубе в преддетонационном режиме распространения пламени.

Как известно [1, 3], в процессе горения  $H_2$  размножение свободных валентностей осуществляется по реакциям



В эквимольной и более богатых водородом смесях с воздухом скорость реакции (I) фактически равна скорости разветвления цепей. Гомогенный обрыв цепей происходит в основном вследствие реакции



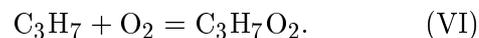
в результате которой атомарный водород заменяется радикалом  $HO_2$ , несравненно менее способным развивать цепи. В смесях, бедных водородом, роль гибели атомов  $O$  и радикалов  $OH$  становится существенной. Но стадия

(I) остается основной реакцией, определяющей скорость разветвления.

В присутствии примесей пропилена атомы  $H$  наряду с реакцией (I) реагируют также с пропиленом, молекула которого, благодаря наличию в ней  $\pi$ -связи, способна почти без энергетического барьера присоединить к себе атомарный водород:



Здесь  $M$  — третья частица, отбирающая избыток энергии у образующегося радикала  $C_3H_7$ . За стадией (V) следует быстрая реакция алкильного радикала:



Получившийся радикал  $C_3H_7O_2$  в основном изомеризуется с последующим распадом:



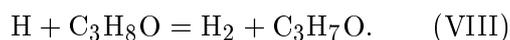
приводящим к образованию малоактивного радикала  $HO_2$  и к регенерации исходного ингибитора [8, 11–13].

Образование радикалов  $HO_2$  в реакции алкильного радикала с  $O_2$  было зарегистрировано по его спектру ЛМР (лазерный магнитный резонанс) непосредственно в пламени при ингибировании горения водорода углеводородом [8, 13]. В этом эксперименте, благодаря комбинированию методов ЛМР и ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) с кинетической струевой установкой, впервые в зоне горения были обнаружены радикалы  $HO_2$  и установлено, что введение небольшого количества углеводорода ( $RH$ ) в стационарное пламя водорода сопровождается снижением интенсивности горения, падением концентраций атомов  $H$ ,  $O$  и радикалов  $OH$ , регистрируемых по спектрам ЭПР. Вместе с тем наблюдалось резкое повышение концентрации радикалов  $HO_2$ , регистрируемых по спектрам ЛМР. Рост концентрации радикалов  $HO_2$  при одновременном снижении концентраций  $H$ ,  $O$  и  $OH$  и падении интенсивности горения служит прямым показателем протекания реакций (V)–(VII), тормозящих горение  $H_2$ . Таким образом, реакция (V), приводящая к замене свободных атомов  $H$  на  $C_3H_7$ , является начальным актом обрыва цепей и, значит, ингибирования. Реакции атомов  $O$  и радикалов  $OH$  с пропиленом также приводят к обрыву цепей. Но роль этих реакций гораздо меньше в силу больших значений констант скоростей реакций (II) и (III).

При атмосферном давлении, благодаря большой частоте тройных столкновений, реакция (V) протекает по второму кинетическому порядку. Приведенные в литературе значения константы ее скорости существенно различаются между собой: от  $1,3 \cdot 10^{13} \exp(-820/T) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [14] до  $4,6 \cdot 10^{14} \exp(-2568/T) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [15]. Однако из сравнения даже наименьшего из этих значений с константой скорости стадии (I), равной  $1,8 \times 10^{14} \exp(-8350/T) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [16, 17], следует, что при наличии в водородовоздушной смеси уже десятых долей процента пропилена реакция (V) эффективно конкурирует с реакцией разветвления. В смесях  $\text{H}_2$  с воздухом, бедных водородом, увеличивается доля атомарного кислорода и гидроксильных радикалов, вступающих в реакцию с пропиленом, что также приводит к обрыву цепей. Причем в этих реакциях также важную роль играет наличие  $\pi$ -связи.

Рассмотрим теперь различие механизмов обрыва цепей при участии  $\text{C}_3\text{H}_6$  и *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ .

В отличие от реакции (V) реакция атомов H с изопропанолом, в молекуле которого нет  $\pi$ -связи, протекает по пути отрыва атома водорода с образованием  $\text{H}_2$ :



Замена атомарного водорода малоактивным радикалом  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  означает обрыв цепей и в этом случае. Однако поскольку эта реакция представляет собой отрыв атома H с разрывом  $\sigma$ -связи, значительно более прочной, чем  $\pi$ -связь, то для ее протекания требуется преодоление существенно большего энергетического барьера ( $\cong 33 \text{ кДж/моль}$ ) [11], чем в реакции (V). Поэтому при одинаковых количествах добавок  $\text{C}_3\text{H}_6$  и паров *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  реакция (VIII) протекает значительно медленнее реакции (V). Помимо различия реакций пропилена и изопропанола с атомарным водородом, разными являются также механизмы окисления органических радикалов, образующихся в первичном акте ингибирования. Это также сказывается в различии их влияния на горение  $\text{H}_2$ .

В отличие от пропильных радикалов радикалы  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ , образующиеся в реакции (VIII), в силу наличия в них атома O реагируют по механизму, не приводящему к образованию  $\pi$ -связи из-за реакции энолизации, как это известно из органической химии.

Таким образом, из различия реакций двух рассматриваемых присадок с активными промежуточными частицами и механизмов окисления образующихся радикалов следует, что пропилен по ингибирующей способности превосходит изопропиловый спирт. Поскольку основные характеристики горения пропилена и пропанола, как было сказано выше, практически одинаковы, то единственным фактором, определяющим различную эффективность их воздействия на горение водорода, является различие их способности обрывать реакционные цепи. Таким образом, указанное различие должно служить дополнительным показателем определяющей роли конкуренции разветвления и обрыва цепей в развившемся процессе горения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изучении влияния присадок на интенсивность горения реакцию проводили в двух замкнутых цилиндрических реакторах разной геометрии. Объем первого реактора составлял  $3142 \text{ см}^3$  (диаметр 12,6 см, высота 25,2 см), второго реактора —  $785 \text{ см}^3$  (диаметр и высота 10 см). В большинстве опытов разными были составы смесей, а также процедура их составления. В первом реакторе рабочие смеси составляли в самом реакторе по парциальным давлениям компонентов. Компоненты напускались в реактор в следующей последовательности: малая добавка, водород, воздух. В ряде опытов перед напуском водорода в реактор вводилась заранее приготовленная смесь добавки с водородом определенного состава. Смесь зажигалась искрой с энергией 0,94 Дж спустя некоторое время после заполнения реактора. За время выдержки смеси в реакторе (20 мин) достигалось полное перемешивание ее компонентов. Давление регистрировали с помощью пьезокварцевого датчика, сигнал с которого проходил через усилитель и регистрировался на запоминающем осциллографе С9-8 с временем дискретизации 2 мкс. После каждого опыта реактор откачивали до давления  $\cong 2 \text{ Па}$ . Хемилюминесценция пламени в диапазоне длин волн  $300 \div 600 \text{ нм}$  регистрировалась на осциллографе с использованием фотоэлектронного умножителя ФЭУ-39. Регистрация давления и хемилюминесценции начиналась синхронно с моментом иницирования горения. В экспериментах с использованием второго реактора стехиометрическая смесь водорода с воздухом гото-

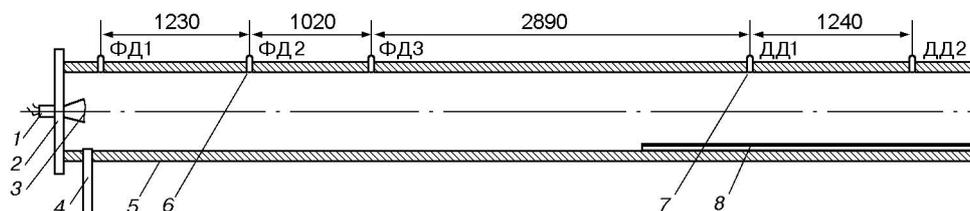


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения распространения пламени в трубе:

1 — электрический ввод, 2 — фланец, 3 — взрывающаяся проволока, 4 — ввод газа, 5 — корпус трубы, 6 — фотодатчик, 7 — пьезокварцевый датчик давления, 8 — закопченная пластинка

вилаась в смешительном объеме. К водородовоздушной смеси добавлялись определенные количества заранее составленной стехиометрической смеси пропилена и изопропилового спирта с воздухом. Для перемешивания компонентов газ выдерживался в реакторе 30 мин. Горючая смесь зажигалась в центре реактора пережиганием медной проволоочки электрическим током с энергией  $\approx 0,36$  Дж. Сигнал с пьезокварцевого датчика поступал в аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и затем в память компьютера.

Влияние  $C_3H_6$  и *изо*- $C_3H_7OH$  на скорость распространения пламени водородовоздушной смеси в преддетонационном режиме и на переход горения в детонацию исследовали в трубе из нержавеющей стали длиной 7,0 м с внутренним диаметром 70 мм (рис. 1), размещенной во взрывной камере. Со стороны, откуда производилось зажигание, труба была закрыта фланцем. Другая сторона трубы оставалась открытой. Рабочие смеси составляли по парциальным давлениям в смесителе, затем подавали в трубу, при этом количество продуваемой смеси составляло несколько объемов трубы. Регистрация давления и хемилюминесценции начиналась одновременно с началом инициирования горения. Использовались пьезокварцевые датчики и фотодиоды. Горение инициировали пережиганием нихромовой проволоки (1,5 ÷ 2,0 Ом). Для определения скорости распространения пламени на трубе были установлены пять датчиков. Три первых датчика — фотодиоды, два последних — датчики давления ЛХ-610. Таким образом, создавались четыре измерительные базы длиной 1,02; 1,23; 2,89 и 1,24 м в порядке следования от места зажигания. Первый датчик располагался на расстоянии 0,3 м от закрытого торца. Размер поля зрения фотодиодов в трубе не превышал 0,5 см.

Сигналы с датчиков подавались в блок

АЦП, находящийся в ждущем режиме и запускающийся в момент взрыва проволоочки за счет электрического импульса на линии зажигания. Для определения места перехода дефлаграционного горения в детонацию перед опытом с открытого конца трубы вкладывалась закопченная полированная пластинка из нержавеющей стали длиной 140 см, шириной 20 мм и толщиной 2 мм. При возникновении детонации на этой пластинке оставались четкие следовые отпечатки ячеистой структуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 представлены записи соответственно давления и интенсивности хемилюминесценции в реакторе объемом 3 142 см<sup>3</sup> с разным содержанием пропилена и изопропанола в смеси водорода с воздухом, в которой начальное отношение концентраций  $H_2$  и  $O_2$  составляет 3,17 (40 %  $H_2$ ). Поскольку окисление водорода протекает с монотонным уменьшением количества молей смеси, то наблюдаемое повышение давления в реакторе в ходе развивающегося горения вызвано только саморазогревом смеси. Очевидно, что повышение температуры неравномерно по объему реактора и максимально в зоне продвигающегося пламени, в которой и происходит тепловыделение. Соответственно, рост давления ( $\Delta p$ ) характеризует среднее по объему реакционного сосуда повышение температуры (и осредненную температуру). Этот рост температуры определяется соотношением скоростей тепловыделения, сопровождающего реакцию горения, и теплоотвода из реактора. В данном случае важно то, что величина  $\Delta p$  характеризует интенсивность тепловыделения и тем самым интенсивность реакции. Распространение пламени во всех случаях было существенно дозвуковым, а

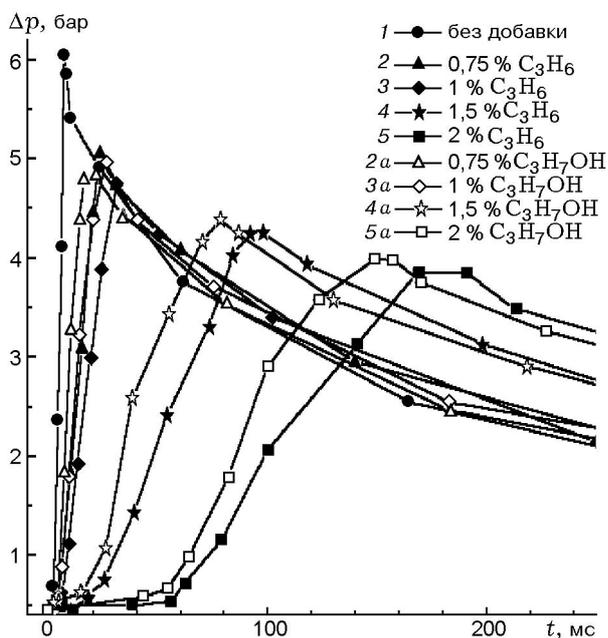


Рис. 2. Влияние добавок пропилена (2–5) и изопропанола (2а–5а) на повышение давления над атмосферным в ходе горения смеси  $3,17\text{H}_2 + \text{O}_2$

широкое поле зрения фотодатчика позволяло следить за расширяющимся пламенем. Этим и обусловлен симбатный характер ускоряющегося роста интенсивности хемилюминесценции и давления в каждой смеси. Как видно из приведенных кинетических кривых, максимумы сигналов достигаются практически одновременно.

Из рис. 2 и 3 видно также, что присутствие даже долей процента  $\text{C}_3\text{H}_6$  приводит к снижению интенсивности развития реакции горения: появляется значительный период задержки, после завершения которого в течение всего процесса горения записи как давления, так и хемилюминесценции при наличии пропилена более пологие, чем в его отсутствие. При этом темп самоускорения реакции снижается тем сильнее, чем больше содержание РН. Эти данные показывают также, что с увеличением содержания добавки монотонно уменьшаются максимальные значения интенсивности хемилюминесценции ( $I_{\text{max}}$ ) и роста давления ( $\Delta p_{\text{max}}$ ), т. е. максимального повышения температуры. Таким образом, при введении очень небольших количеств РН в смесь  $\text{H}_2$  с воздухом процесс горения тормозится по всем параметрам и с самого начала.

Поскольку с введением добавки и увеличением ее количества скорость теплоотвода из

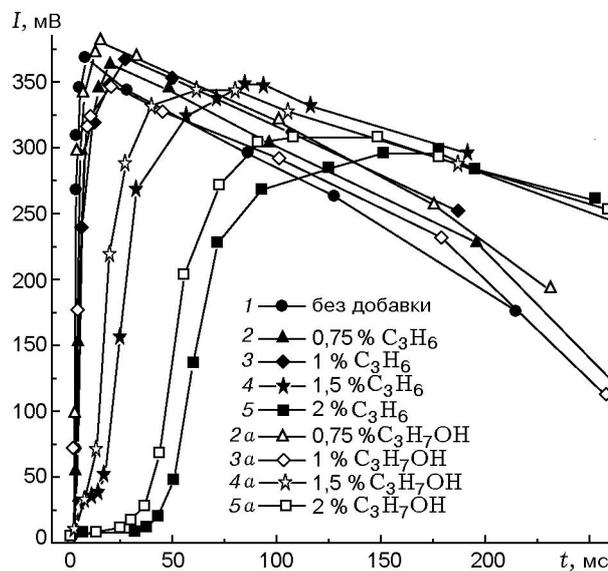


Рис. 3. Влияние добавок  $\text{C}_3\text{H}_6$  (2–5) и изопропанола (2а–5а) на изменение хемилюминесценции в ходе горения смеси  $3,17\text{H}_2 + \text{O}_2$

реактора в окружающую среду не возрастает, то наблюдаемое замедление развития горения является результатом торможения самой химической реакции под воздействием добавки. Объяснить тормозящее действие, допуская, что увеличивается теплоемкость смеси вследствие присутствия РН, невозможно, поскольку добавки очень малы и, кроме того, такие же добавки паров спирта тормозят реакцию горения меньше. Таким образом, тормозящее действие пропилена на реакцию горения имеет химическую природу, вызвано участием пропилена в химическом процессе. Но объяснить торможение гипотезой о параллельном расходовании  $\text{O}_2$  в его реакции с пропиленом, не зависящей от горения  $\text{H}_2$ , невозможно. Действительно, если  $\text{O}_2$ , помимо реакции с  $\text{H}_2$ , параллельно реагировал бы и с  $\text{C}_3\text{H}_6$  со сколько-нибудь заметной скоростью без участия промежуточных продуктов окисления водорода (свободных радикалов и атомов), то этим был бы создан дополнительный независимый канал экзотермической реакции. В таком случае добавки должны были бы ускорить процесс горения. Между тем все данные показывают, что добавки с самого начала тормозят его.

Период задержки, проявляющийся на записях давления и излучения при наличии  $\text{C}_3\text{H}_6$ , превышает время достижения максимальных значений давления и хемилюминес-

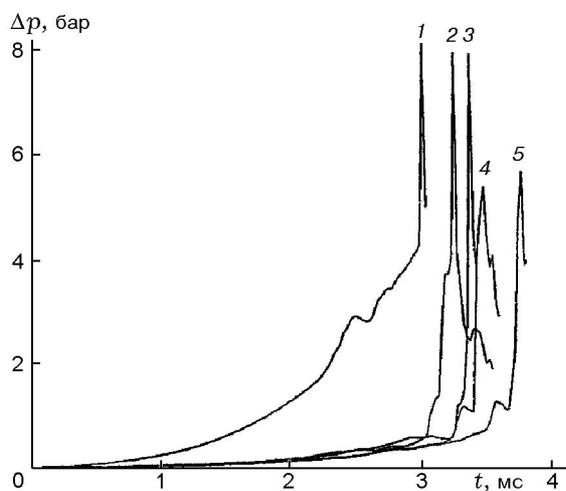


Рис. 4. Осциллограммы повышения давления над атмосферным при горении стехиометрической смеси водорода с воздухом при различных добавках стехиометрической смеси  $C_3H_6$  с воздухом:

объемное содержание  $C_3H_6$  в общей смеси, %: 1 — 0; 2 — 0,215; 3 — 0,433; 4 — 0,649; 5 — 0,866

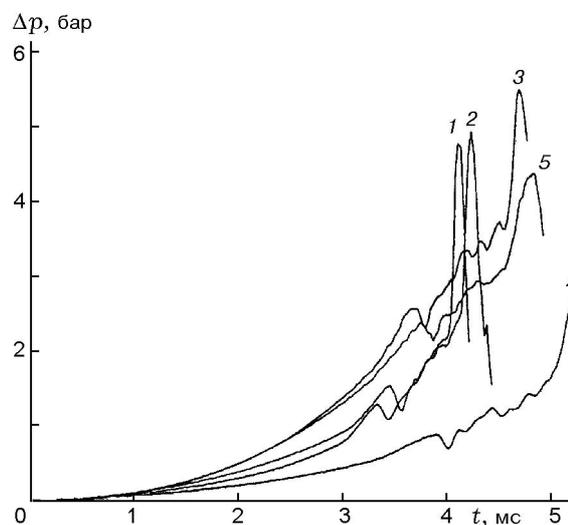


Рис. 5. Осциллограммы повышения давления над атмосферным при горении смеси 60 % водорода в воздухе при различных добавках стехиометрической смеси паров  $C_3H_6$  с воздухом:

объемное содержание паров  $C_3H_6$  в общей смеси, %: 1 — 0; 2 — 0,217; 3 — 0,419; 4 — 0,765; 5 — 0,864

ценции, сопровождающих горение смеси с тем же содержанием  $H_2$ , но без добавки углеводорода. Из рис. 2 и 3 видно также, что чем больше добавка, тем слабее развивается реакция, тем сильнее ее торможение. В экспериментах, результаты которых приведены на рис. 2–6, пропилен и изопропанол самостоятельно, т. е. без участия активных промежуточных частиц горения  $H_2$ , гореть не могут, поскольку даже максимальные их содержания в изученных смесях меньше, чем концентрации на нижних пределах распространения пламени смесей этих веществ с воздухом, составляющие 2,1 и 2,2 %. Тормозящее действие вызвано не разбавлением смеси — добавки таких же количеств инертного газа вместо этих присадок практически не влияют на горение.

Таким образом, участие пропилена в изучаемом процессе горения  $H_2$  происходит лишь в той мере, в какой он реагирует с активными промежуточными продуктами окисления водорода: реакция (V) с атомарным водородом и аналогичные реакции с O и OH. Соответственно, дополнительное расходование окислителя, связанное с наличием углеводорода, происходит только в реакциях  $O_2$  с углеводородными радикалами, образованными в реакциях RH с активными промежуточными частицами горения водорода. Одним из последствий этого яв-

ляется более сильное воздействие пропилена на горение  $H_2$  по сравнению с влиянием изопропанола.

На рис. 4 представлены результаты изучения влияния пропилена на горение стехиометрической смеси водорода с воздухом в реакторе объемом  $785 \text{ см}^3$ . Из рисунка видно, что с ростом содержания добавки время достижения скачка давления монотонно увеличивается, т. е. горение замедляется. Поскольку в этой серии опытов присадка к стехиометрической смеси  $H_2$  с воздухом вводится в виде стехиометрической смеси с воздухом, то в итоге содержание водорода оказывается меньше его концентрации в стехиометрической водородовоздушной смеси. Это, наряду с ингибирующим действием пропилена, могло дополнительно снижать скорость реакции. Однако и в этих экспериментах определяющая роль реакции обрыва цепей (V) с участием  $\pi$ -связи молекулы пропилена в торможении горения легко прослеживается при сопоставлении результатов измерений со скоростями горения бедных водородовоздушных смесей, а также с данными аналогичных опытов с добавками паров *изо*- $C_3H_8O$  к смеси  $H_2$  с воздухом такого же состава, из которых следует, что действие спирта заметно слабее.

Различие действия  $C_3H_6$  и *изо*- $C_3H_7OH$  на интенсивность горения наблюдается также в

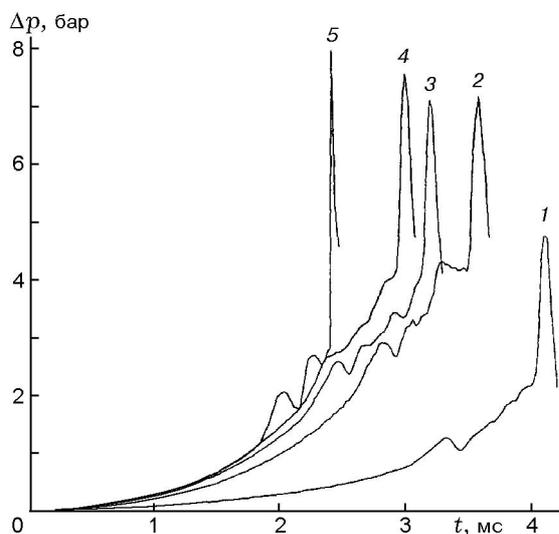


Рис. 6. Осциллограммы повышения давления над атмосферным при горении смеси 60 % H<sub>2</sub> с воздухом при различных добавках стехиометрической смеси паров *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH с воздухом: объемное содержание паров *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH в общей смеси, %: 1 — 0; 2 — 0,217; 3 — 0,419; 4 — 0,765; 5 — 0,864

опытах, в которых к смеси 60 % H<sub>2</sub> + воздух добавлялись стехиометрические смеси этих веществ с воздухом. Из рис. 5 видно, что добавки пропилена увеличивают время достижения максимального саморазогрева. Таким образом, горение этой обедненной окислителем смеси ингибируется, несмотря на то, что введение в эту смесь пропилена с воздухом частично устраняет дефицит O<sub>2</sub>. В противоположность добавкам смесей C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> с воздухом, добавки смесей *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH с воздухом в смесь, содержащую 60 % H<sub>2</sub>, наоборот, сокращают время достижения максимальной интенсивности реакции (рис. 6), поскольку ингибирующее действие паров спирта настолько слабое, что не в состоянии преобладать над влиянием обогащения смеси кислородом при введении стехиометрической смеси спирт — воздух. Из рис. 7, заимствованного из работы [3], видно, что если ингибитор очень слабый, то введение его смеси с воздухом в водородовоздушную смесь, содержащую 60 % H<sub>2</sub>, действительно должно привести к росту скорости распространения пламени, поскольку в полученной смеси кислорода становится больше.

Влияние пропилена и изопропанола непосредственно на скорость распространения пламени изучалось в условиях перехода горения

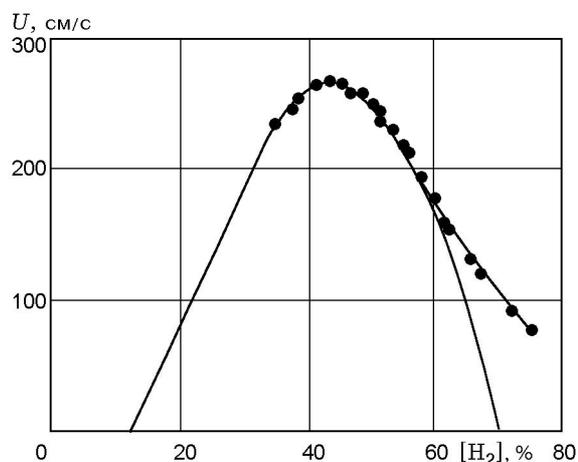


Рис. 7. Зависимость скорости ламинарного пламени в водородовоздушных смесях от содержания H<sub>2</sub> [3]

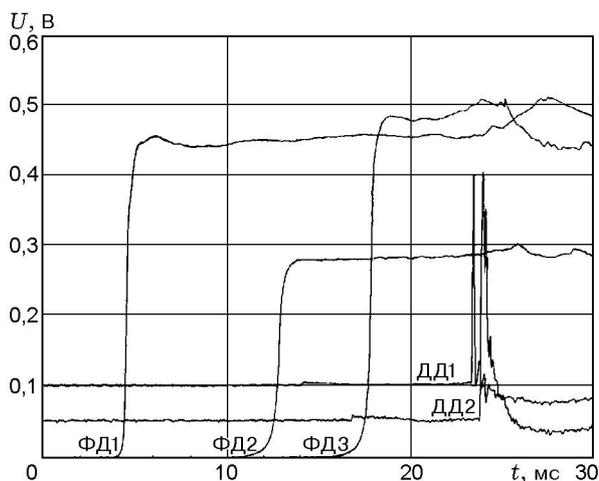


Рис. 8. Регистрограмма волны горения стехиометрической смеси H<sub>2</sub> с воздухом

в детонацию. В этой серии опытов также выдерживалось стехиометрическое соотношение окислителя и горючего как в основной топливовоздушной смеси, так и в смеси присадки с воздухом. Расстояние от места зажигания до места перехода горения в квазидетонационный режим определялось по изменению скорости распространения пламени, форме профилей давления, а также по характеру следовых отпечатков на закопченной пластине. Нарастание скорости пламени во времени иллюстрируют результаты, представленные на рис. 8. Видно, что в горючей смеси в отсутствие присадки зарегистрированный датчиками ДД1 и ДД2 сиг-

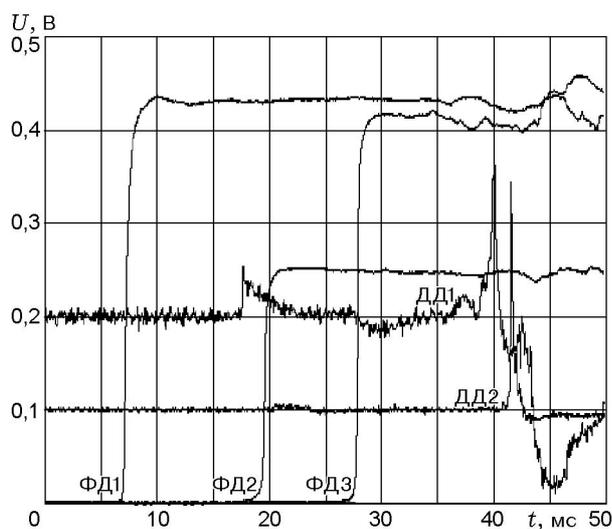


Рис. 9. Регистрограмма волны горения стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  с воздухом в присутствии 30 % стехиометрической смеси пропилена с воздухом (1,15 %  $\text{C}_3\text{H}_6$  в общей смеси)

нал давления характеризуется высокой амплитудой, короткой протяженностью и показывает наличие волны разрежения за фронтом. Об этом свидетельствует также прогрессирующий рост средней скорости пламени, которая по следующим друг за другом измерительным базам составила 148, 208, 499 и 2134 м/с. На следовых отпечатках, перекрывающих зону расположения датчика ДД2, зафиксированы режимы с нерегулярным шагом 10 ÷ 20 см, внутри которых характерный поперечный размер ячейки колеблется в диапазоне 3 ÷ 20 см.

Как видно из сравнения рис. 8 и 9, в присутствии пропилена скорость пламени заметно меньше. В смеси с ингибитором на рис. 9 детонация, судя по записям, возникла значительно позднее, чем на рис. 8. На рис. 10, где приведены результирующие кривые изменения средней скорости распространения пламени вдоль трубы при различных количествах пропилена в смеси, видно, что с увеличением добавки в исходной смеси ускорение пламени ослабевает. При этом расстояние между источником зажигания и местом перехода горения в детонацию должно возрасти. Проследить подробно за увеличением расстояния не удалось, поскольку из-за ограниченности длины трубы режим детонации с полной уверенностью наблюдался в смеси без ингибитора и, по-видимому, в самом конце трубы при низкой концентрации ингиби-

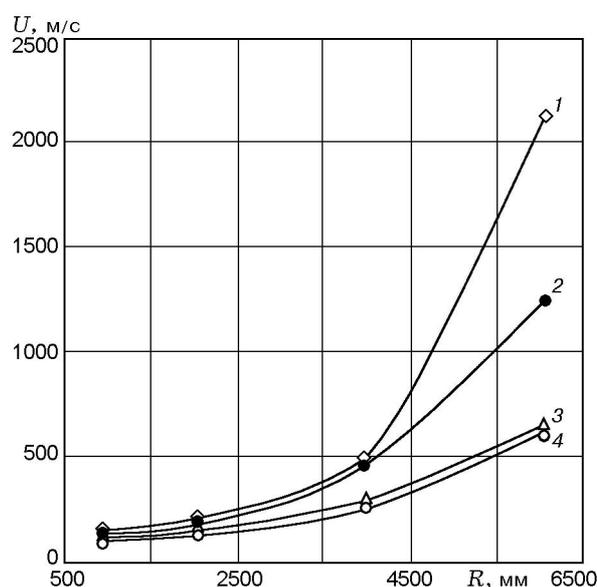


Рис. 10. Результирующая диаграмма средних скоростей процесса вдоль трубы при различных добавках стехиометрической смеси  $\text{C}_3\text{H}_6$  с воздухом:

объемное содержание  $\text{C}_3\text{H}_6$  в общей смеси, %: 1 — 0; 2 — 0,382; 3 — 0,764; 4 — 1,15

тора (см. рис. 9). Тормозящее действие добавок изопропанола заметно слабее.

Описанные выше результаты согласуются с данными работ по выяснению механизма ингибирования горения  $\text{H}_2$  углеводородами (см., например, [5, 8, 12, 18–23]) и с данными работы [24] по разрушению оформившейся детонационной волны смесей  $\text{H}_2$  с воздухом малыми присадками ненасыщенных и насыщенных углеводородов. Последние с активными промежуточными частицами вступают в реакции типа (VIII):



Образующиеся алкильные радикалы обрывают цепи по реакциям (VI) и (VII), увеличивая тем самым скорость обрыва реакционных цепей и уменьшая скорость реакции горения, которая по этой причине не успевает питать энергией ударную волну.

Представленные выше экспериментальные данные, так же как и результаты всех других работ по влиянию углеводородов на горение  $\text{H}_2$  (в том числе [5, 9–11, 16–21]), находятся в противоречии с приведенным в работе [25] утверждением, будто подавление горения водорода углеводородами «никакого отно-

шения к ингибированию не имеет» и «тривиально объясняется» возникновением недостатка  $O_2$ , уменьшением коэффициента избытка воздуха  $\alpha$ . В качестве единственного довода автор статьи [25] приводит следующее: верхние пределы детонации водородовоздушных смесей с пропиленом, рассчитанные им по формуле, соответствующей эмпирическому правилу Ле-Шателье о концентрационных пределах распространения пламени, согласуются с экспериментальными данными работы [24]. Он признает, что указанное правило выполняется крайне редко, но тем не менее предлагает определить концентрационные пределы смесей  $H_2$  с углеводородами не экспериментом, а путем построения графика с использованием того же нестроного «правила».

Поскольку ингибируемость цепных реакций является их неотъемлемым свойством, то отрицание ингибирования горения  $H_2$  означает отрицание цепной природы этого процесса. Приведенные в статье [25] высказывания относятся также к изучаемым в настоящей работе закономерностям. Прежде чем рассмотреть суть этих высказываний, обратим внимание на то, что автор работы [25], вопреки своему утверждению, никак не мог проверить соответствие рассчитанных им концентрационных пределов детонации пропилена с воздухом экспериментальным данным работы [24], поскольку в [24] данные для пропилена не приведены. Представленные в [24] результаты относятся лишь к смеси пропана и бутана с добавкой пропилена (АКАМ-3). При этом легко убедиться, что вопреки утверждению статьи [25] эти результаты не соответствуют правилу Ле-Шателье: верхние концентрационные пределы меньше, чем рассчитанные по указанному правилу. Отклонение достигает 32 %. В [24] сказано также, что интенсивность действия пропилена и АКАМ-3 различна.

Кроме того, согласие или расхождение экспериментальных данных с нестрогим эмпирическим правилом не может служить показателем правильности гипотез о механизме явления. Известно также, что правило Ле-Шателье, сформулированное в XIX веке по данным нижних концентрационных пределов распространения пламени смесей некоторых алканов с близкими свойствами, не отражает особенности цепного горения. Поэтому то, что  $H_2$  к этому гомологическому ряду не относится, является далеко не единственной причиной отклонения

наших и многих других данных от указанного правила.

Некорректным является также приведенное в [25] утверждение о согласии пределов распространения пламени смесей  $CO$  и  $H_2$  с воздухом правилу Ле-Шателье. Действительно, как известно, для проверки соответствия данных по пределам распространения пламени смесей горючих веществ в воздухе правилу Ле-Шателье необходимо знать концентрационные пределы распространения пламени смесей каждого из этих веществ в отдельности с воздухом. Эксперименты показывают, что в отсутствие водородсодержащих соединений  $CO$  в воздухе не горит (это признает также автор статьи [25] в своей недавней работе [26]). Известно также, что пределы «сухих» смесей  $CO$  и воздуха сильно зависят от неконтролируемых количеств примесей водородсодержащих соединений [3, 19, 22]. Таким образом, сопоставление экспериментальных данных по горению смесей  $CO$  и  $H_2$  с воздухом с указанным эмпирическим правилом не могло быть проведено.

Попытки отрицания ингибирования углеводородами горения  $H_2$  не учитывают, прежде всего, большую совокупность данных по особенностям и механизму подавления горения  $H_2$  этими веществами. Эти данные и механизм приведены в учебниках по химической кинетике [18, 27, 28], монографиях [3, 8, 19], многочисленных статьях, в том числе в тематических сборниках (см., например, [17, 20, 22]). На известном механизме ингибирования углеводородами горения  $H_2$ , учитывающем реакции типа (VIIIa), основаны методы определения констант скорости [8, 18–22]. Поэтому гипотеза, отрицающая ингибирование углеводородом горения  $H_2$  и считающая уменьшение коэффициента избытка воздуха единственной причиной подавления этого процесса, опровергается всеми указанными выше экспериментальными данными и соответствующими положениями теории.

Гипотеза статьи [25] опровергается также многочисленными данными по предотвращению воспламенения  $H_2$  с  $O_2$  примесями  $RH$  (см., например, [3–5, 18–23]). Действительно, поскольку при этом горение даже не начинается и никакого расходования  $O_2$  нет, то совершенно очевидно, что подавление горения никак не связано с расходом кислорода и уменьшением коэффициента избытка воздуха.

Ясно также, что те реакции углеводорода, которые приводят к предотвращению воспламенения, протекают и в развивающемся горении, оказывая тормозящее действие на процесс горения.

Указанная гипотеза противоречит также всем известным данным, показывающим, что реакция горения  $H_2$  протекает в десятки раз быстрее, чем реакция горения РН. Проявляется, это, например, в том, что при прочих одинаковых условиях нормальная скорость распространения пламени ( $U$ ) в смеси  $H_2$  с воздухом в пять с лишним раз больше, чем в смеси пропилена с воздухом даже при оптимальном соотношении реагентов [3, 10]. И если учесть, что скорость реакции пропорциональна  $U^2$  [2, 28], то получается, что реакция горения  $C_3H_6$  протекает более чем в 30 раз медленнее реакции горения  $H_2$ . Гипотеза об уменьшении коэффициента избытка воздуха, вызванном горением РН, исходит только из очевидного различия стехиометрических коэффициентов окисления  $C_3H_6$  и  $H_2$ . Между тем еще более очевидно, что соотношение скоростей параллельных реакций данного реагента определяется в первую очередь механизмами этих процессов и соотношением констант скоростей их лимитирующих стадий. В отличие от горения  $H_2$ , протекающего с легко разветвляющимися цепями и большой константой скорости лимитирующей реакции (I), горение пропилена реализуется с редким разветвлением цепей и значительно меньшей эффективной константой скорости лимитирующей стадии (см., например, [1, 3]). Это и является причиной того, что его окисление без участия промежуточных частиц горения  $H_2$  протекает намного медленнее, чем горение водорода.

Гипотеза об уменьшении коэффициента избытка воздуха как альтернатива ингибированию находится в противоречии и с данными рис. 2–5 настоящей работы, показывающими, что горение  $H_2$  тормозится даже такими малыми добавками углеводорода, которые меньше его нижнего концентрационного предела воспламенения и поэтому без участия активных частиц из пламени водорода гореть не могут. При этом, как было сказано выше, такие же добавки инертных газов, в отличие от добавок РН, практически не влияют на процесс горения водорода. Ниже приводятся данные с несколько большими присадками.

В опытах, результаты которых представ-

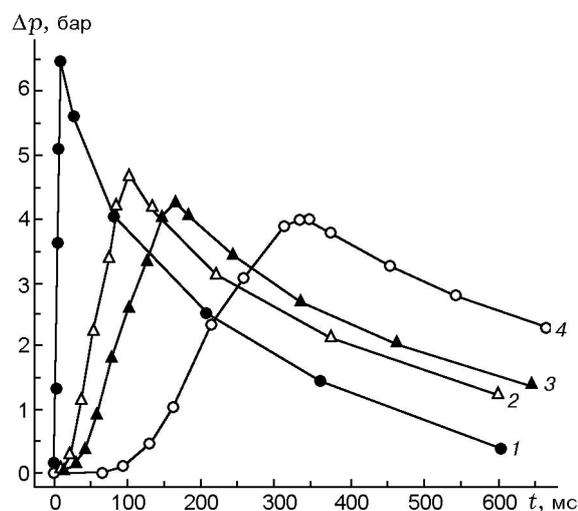


Рис. 11. Повышение давления над атмосферным в ходе горения смесей:

- 1 — 30 %  $H_2$  + 70 % воздуха;
- 2 — 30 %  $H_2$  + 3,0 %  $C_3H_6$  + 67 % воздуха;
- 3 — 3,0 %  $C_3H_6$  + 97 % воздуха;
- 4 — 30 %  $N_2$  + 3,0 %  $C_3H_6$  + 67 % воздуха

лены на рис. 11, водородовоздушная смесь содержала 3 % пропилена, что выше нижнего концентрационного предела воспламенения этого углеводорода. Видно, что горение этой смеси, так же как и смесей, рассмотренных выше (см. рис. 1 и 2), с самого начала развивается медленнее, чем горение смеси без пропилена. На кинетических кривых 2 и 3 наблюдаются периоды задержки, превышающие время достижения максимального давления смеси с тем же содержанием  $H_2$ , но без добавки РН. Чем больше добавка, тем слабее развивается реакция и сильнее ее торможение. Кривая 4 относится к горению  $C_3H_6$  в смеси без  $H_2$ , но с тем же содержанием  $O_2$  (14,1 %), что и в смеси, относящейся к кривой 3. Видно, что, вследствие малой скорости реакции и медленного распространения пламени пропилена на начальной стадии в смеси без водорода, заметные изменения давления и сигнал свечения регистрируются лишь спустя время, за которое реакция горения  $H_2$  в отсутствие этого ингибитора, достигнув максимальной скорости, уже сильно замедлилась. Время задержки на кривой 4 значительно больше, чем на кривой 3, и, значит, пропилен участвует в процессе горения  $H_2$  лишь по мере протекания его реакций с активными промежуточными продуктами окисления водорода. Пропилен в количестве 2,5 % в смеси 30 %  $H_2$  с воздухом, тормозящий горение этой смеси (кривая 2), не горит в смеси с таким же

количеством  $O_2$  в отсутствие  $H_2$ , т. е. воспламенить такую смесь не удастся.

Приведенные результаты, хорошо согласующиеся с литературными данными, показывают, что дополнительное расходование  $O_2$ , связанное с наличием пропилена, происходит только в его реакциях с углеводородными радикалами, образованными в реакциях  $C_3H_6$  с активными промежуточными частицами горения  $H_2$ , т. е. в реакциях ингибирования. Одним из следствий этого является то, что практически при одинаковых характеристиках горения  $C_3H_6$  и *изо*- $C_3H_7OH$  эффективность их воздействия на горение  $H_2$  различна и соответствует их способности обрывать реакционные цепи горения  $H_2$ .

Опровержением попыток отрицания ингибирования горения  $H_2$  пропиленом являются также данные работы [24]. Действительно, уменьшение коэффициента избытка воздуха при наличии  $RH$  без ингибирования возможно, только если  $O_2$  заметно расходуется с добавкой без участия носителей цепей горения водорода. Но в таком случае добавка интенсифицировала бы горение, поскольку создала бы независимую экзотермическую реакцию расходования  $O_2$ . Между тем данные рис. 2 работы [25], так же как и результаты настоящей работы, показывают, что добавки  $RH$ , наоборот, с самого начала снижают темп развития горения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что пропилен и изопропанол, окисление которых до одних и тех же конечных продуктов протекает с расходом одинаковых количеств  $O_2$  и которые характеризуются очень близкими значениями теплоты сгорания, скорости распространения пламени и концентрационных пределов, влияют на горение водорода с разной эффективностью. Тормозящее действие малых добавок пропилена на все режимы горения водородовоздушных смесей эффективнее, чем влияние изопропилового спирта. Вызвано это различием механизмов обрыва реакционных цепей горения водорода при участии этих соединений. Торможение горения  $H_2$  пропиленом и изопропанолом по своему механизму и феноменологии полностью соответствует определению ингибирования, известному из энциклопедий [6, 7], курсов химической кинетики [18, 29] и из монографий [3, 8].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
3. Lewis В., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. New York; London: Acad. Press, 1987.
4. Азатян В. В. Особенности неизотермических разветвленно-цепных реакций и новые аспекты теории // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40, № 6. С. 818–834.
5. Азатян В. В., Калачев В. И., Масалова В. В. Зависимость интенсивности горения водорода от природы функциональных групп в молекулах ингибиторов // Журн. физ. химии. 2003. № 5. С. 1432.
6. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энцикл., 1984. Т. 2. С. 431.
7. Большая советская энциклопедия. 1972. Т. 10. С. 524–526.
8. Denisov E. T., Azatyan V. V. Inhibition of Chain Reactions. London: Foundation for International Scientific and Education Cooperation, 2000.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
10. Пожаро-взрывобезопасность веществ и материалов и средства пожаротушения: Справочник / Под редакцией А. Я. Корольченко и А. Н. Баратова. М.: Химия, 1990. Т. 1.
11. Химия горения / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988.
12. Лордкипанидзе Д. Н., Азатян В. В., Дзодцидзе З. Г., Мусеридзе М. Д. Влияние оксида азота на ингибированное пропаном горение водорода // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, № 7. С. 1821–1826.
13. Азатян В. В., Гаганидзе К. И., Колесников С. А., Трубников Г. Р. Регистрация радикалов  $HO_2$  методом ЛМР в разреженном пламени водорода с кислородом // Кинетика и катализ. 1982. Т. 22, № 1. С. 244.
14. Tsang W. Chemkinetic data base for hydrocarbon pyrolysis // Ind. Eng. Chem. 1992. V. 31, N 1. P. 3.
15. Peters N., Rogg B. Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 1993.
16. German T. C., Muller W. H. Quantum mechanical resonance dependent reaction and recombination rates for  $O+OH = H+O_2$  // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 6358.
17. Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., et al. Summary tables of elemental kinetic data for

- combustion modeling // *Combust. Flame*. 1994. V. 98, N 1. P. 59; *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1992. V. 21, N 2. P. 411.
18. **Baldwin R. R., Jackson R. R., Walker R. W., Webster S. J.** The use of hydrogen-oxygen reaction in elevating velocity constants // 10th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1965. P. 423–433.
  19. **Воеводский В. В.** Физика и химия элементарных процессов. М.: Наука, 1969.
  20. **Денисов Е. Т.** Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1988.
  21. **Baker R. R., Baldwin R. R., Walker R. W.** The use of  $H_2-O_2$  reaction in determining of the velocity constants of elementary reactions in hydrocarbon oxidation // 13th Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1971. P. 291–299.
  22. **Voevodsky V. V., Kondratiev V. N.** Determination of rate constants for elementary steps in branched-chain reactions // *Progress in Reaction Kinetics*. 1961. V. 1. P. 43–65.
  23. **Азатян В. В.** Некоторые вопросы ингибирования горения водорода углеводородами // Труды Всесоюз. конф. по ингибированию цепных процессов. Алма-Ата: Изд-во Каз. гос. ун-та, 1970. С. 22–31.
  24. **Азатян В. В., Бакланов Д. И., Гвоздева Л. А. и др.** Ингибирование развившейся детонации водородо-воздушных смесей // Докл. АН. 2001. Т. 376, № 1. С. 55–58.
  25. **Гельфанд Б. Е.** Пределы детонации воздушных смесей с двухкомпонентными газообразными горючими веществами // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 5. С. 101–104.
  26. **Kusharin A. Y., Agafonov G. L., Popov O. E., Gelfand B. E.** Detonability of CO/CO/air mixtures // *Combust. Sci. Technol.* 1989. V. 135. P. 85–98.
  27. **Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И.** Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
  28. **Математическая теория горения** / Я. Б. Зельдович, Г. Б. Баренблатт, Г. М. Махвиладзе, В. Н. Либрович. М.: Наука, 1981.
  29. **Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.** Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.

*Поступила в редакцию 17/XII 2003 г.,  
в окончательном варианте — 2/VII 2004 г.*