

УДК 544.431:544.45

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНЕРГИЗМА ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ (ЭТАНОЛА И ПРОПАНА) НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ СМЕСИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА НА ПЕРВОМ ПРЕДЕЛЕ

Брауэр Г.Б.*ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова», Черноголовка, e-mail: gbr@ism.ac.ru*

Наблюдаемые скорости реакций горения газов обеспечиваются участием высокоактивных промежуточных частиц: свободных атомов и радикалов, регенерирующихся и размножающихся в цепном процессе. Цепной механизм создает реальные возможности эффективного управления горением, взрывом и детонацией с помощью специальных присадок – ингибиторов, поскольку последние эффективно влияют на конкуренцию реакций размножения и гибели носителей цепей и, значит, на весь процесс в целом. Среди проблем ингибирования важное место занимает вопрос об использовании смесей ингибиторов для предотвращения воспламенения и горения газов, благодаря наблюдаемому синергизму действия. Исследовано влияние примесей C_2H_6 , C_2H_5OH и их смесей на воспламенение стехиометрической смеси водорода и кислорода на первом пределе. Экспериментальные значения изменения предела воспламенения из-за синергизма действия смеси ингибиторов сравниваются с рассчитанными на основании значений измеренных кинетических констант при воздействии каждого ингибитора в отдельности. Показано, что реальное действие сложного ингибитора оказывается более эффективным, чем оценка, полученная сложением ординат входящих в его состав одиночных ингибиторов. Получено удовлетворительное совпадение эксперимента и расчета неаддитивного влияния смесей ингибиторов (пропана и этилового спирта) на значение первого предела воспламенения гремучей смеси, что может свидетельствовать о правильности применяемых подходов.

Ключевые слова: этанол, пропан, ингибитор, гремучая смесь, предел воспламенения, константа скорости ингибирования, синергизм

EXPLANATION SYNERGISM INHIBITORS (ETHANOL AND PROPANE) ON IGNITION OF A STOICHIOMETRIC MIXTURE OF HYDROGEN AND OXYGEN ON THE FIRST LIMIT

Brauer G.B.*Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN),
Chernogolovka, e-mail: gbr@ism.ac.ru*

The chain mechanism creates real opportunities for effective control of combustion, explosion and detonation with the help of special additives – inhibitors, since the latter effectively influence the competition of the reproduction and death of chain carriers, and, therefore, the whole process. Among the problems of inhibition occupies an important place the question of the use of mixtures of inhibitors to prevent ignition and combustion of gases, due to the observed synergism of action. The effects of impurities C_2H_6 , C_2H_5OH and their mixtures on the ignition of a stoichiometric mixture of hydrogen and oxygen at the first limit were investigated. The experimental values of the change in the ignition limit due to the synergistic effect of the mixture of inhibitors are compared with those calculated based on the values of the measured kinetic constants when exposed to each inhibitor separately. It is shown that the real action of a complex inhibitor is more effective than the estimate obtained by adding the ordinates of its constituent single inhibitors. A satisfactory agreement was obtained between the experiment and the calculation of the non-additive effect of mixtures of inhibitors (propane and ethyl alcohol) on the value of the first ignition limit of an explosive mixture, which may indicate the correctness of the approaches used.

Keywords: ethanol, propane, inhibitor, explosive mixture, ignition limit, inhibition rate constant, synergism

Актуальность исследований предотвращения горения и взрыва газов определяется как новыми проблемами теории этих процессов, так и широким использованием их в технике и соответствующим увеличением количества случаев разного рода техногенных катастроф. Особый интерес к проблемам ингибирования газофазных процессов возник после того, как выяснилось, что наука о горении газов вплоть до настоящего времени сохраняет некоторую неопределенность в подходах. «Дуализм» встречается в работах Н.Н. Семенова, из которых

исторически сложилась и развилась макрокинетика. В конце 1920-х – начале 1930-х гг. Н.Н. Семенов опубликовал несколько статей с несколько противоположным содержанием: цепная теория цепей, основанная на отслеживании размножения и уменьшении промежуточных продуктов активных радикалов. Другая серия работ привела к развитию так называемой «тепловой теории» горения Зельдовича и Франка-Каменецкого [1]. Слово «тепловая» подчеркивает, что основной механизм поддержания ускоряющих физико-химических процес-

сов обусловлен температурной зависимостью Аррениуса. Кстати, в этом году исполняется 130 лет с того времени, как Сванте Аррениус опубликовал уравнение, сыгравшее важную роль в истории науки XX века. Уравнение (далее УА) имеет вид

$$k = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где A – предэкспонент, E – энергия активации, а R и T , как обычно – газовая постоянная и температура. Интересно, что Аррениус не предлагал для его обоснования никаких теоретических гипотез или объяснений, а просто выбрал его из нескольких вариантов, предлагаемых для описания сугубо химико-технологического процесса очистки тростникового сахара. Эта очень простая по форме записи и сути формула оказалась удивительно интересной и плодотворной. Использование уравнения Аррениуса контрастирует с «цепным» механизмом, основанным на рассмотрении элементарных реакций, ответственных за горение газов. Дело в том, что реакции между валентно-насыщенными молекулами имеют энергии активации значительно больше (на десятки кДж / моль и более) по сравнению с реакциями с участием свободных атомов и радикалов. В реальных системах механизм взаимодействия определяется быстрыми реакциями цепных носителей и тем, насколько быстро они размножаются и гибнут. Однако желание упростить анализ систем уравнений для физических и химических процессов горения, иногда используя аналитические методы (включая упрощенные методы интегрирования экспонент), привело к тому, что стали использоваться выражения для аррениусовской скорости химической реакции для реакций нулевого или первого порядка. Часто они дают бессмысленные энергии активации и предэкспоненциальные факторы, выбранные только для удовлетворения экспериментальных данных, но не дают реального описания процессов горения [2]. Этот подход получил широкое распространение под названием «глобальный кинетический механизм». Например, в [3] для горения метана с кислородом используется эмпирическая одностадийная кинетическая схема. Кинетические параметры выбраны из экспериментально измеренной скорости пламени, что позволило провести расчеты двух- и трехмерных потоков, в том числе турбулентных. Следует также отметить, что даже академик Н.Н. Семенов отверг правильную концепцию для цепного механизма реакции водорода и кислорода на третьем

пределе воспламенения. Согласно «новой» версии, представленной в монографии Семенова [4], он принял, что расчеты Франка-Каменецкого константы Аррениуса, взятые из эксперимента, также хорошо описывают реакцию при высоких давлениях. Фактически данные Франка-Каменецкого были получены обработкой экспериментальных результатов при помощи аррениусовской анаморфозы. Этот пример демонстрирует один из, как правило, безуспешных подходов к моделированию физико-химических процессов. Если анализ экспериментальных данных осуществляется исключительно с использованием гипотезы Аррениуса, то получается порочный круг [5]. Все это привело к тому, что изучение различных аспектов ингибирования горения газовых смесей, в частности эффекта синергизма одновременного действия нескольких присадок. Обычно эффектом синергизма ингибиторов называется экспериментально установленное смещение пределов воспламенения газовых смесей на величину большую, чем смещение пределов, от суммирования действия каждой присадки отдельно. При этом кроме общих слов о цепном процессе не приводится конкретных объяснений, почему и данный эффект возникает [6].

Согласно методике, описанной в работе [7], где изучался эффект ингибирования воспламенения стехиометрической смеси водорода и кислорода на первом пределе при помощи присадок этанола, изучить действие присадок другого ингибитора (пропана) и смесей этих ингибиторов (этанола и пропана). Экспериментальные результаты сравниваются с расчетными, делаются выводы.

Материалы и методы исследования

Определялись первые пределы самовоспламенения горючей смеси с малыми присадками веществ, реакция которых с носителем цепей подлежат изучению. Эксперимент проводился на установке, схематически представленной на рис. 1 [7]. Электрическая печь 1 с терморегулятором 7, обеспечивала постоянство заданной температуры. Давление контролировалось при помощи мембранного датчика МС2000 с точностью до 10 н/м². Температура измерялась термопарой 8. В нагретый реактор 2 из перепускного объема 6 быстрым поворотом крана впускали заданную порцию исследуемой смеси. Воспламенение регистрировалось по вспышке хемилюминесценции, визуально через кварцевое окно 9.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 представлены измеренные первые пределы смеси 2Н₂ + О₂ с различными присадками пропана и сложных ингибиторов (смесей этанола и пропана), а также первые пределы при ингибировании этанолом [7].

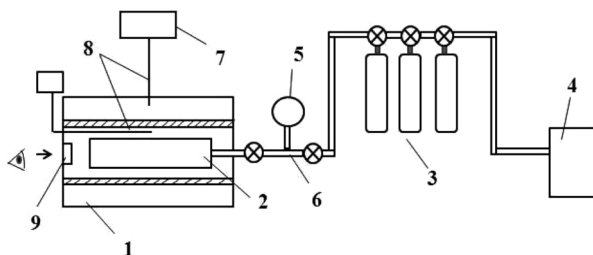


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – электрическая печь, 2 – кварцевый реактор, 3 – баллоны с газовой смесью, 4 – форвакуумный насос, 5 – датчик давления, 6 – перепускной объем, 7 – терморегулятор, 8 – термопары, 9 – кварцевое окно для фиксации вспышки [7]

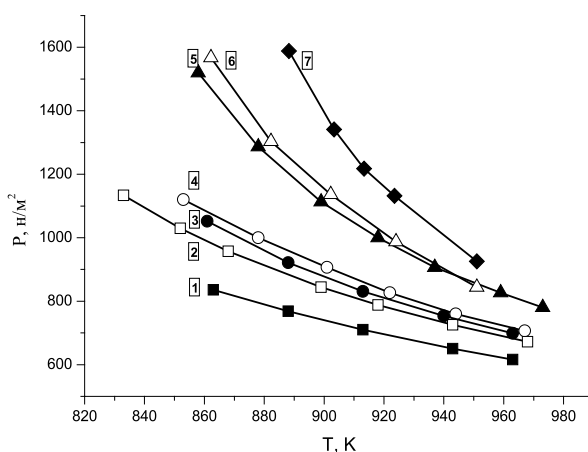


Рис. 2. Экспериментально измеренные первые пределы воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом с различными добавками 1 – без добавок [7], 2 – 0,66% этанола [7], 3 – 1% этанола [7], 4 – 0,1% пропана, 5 – 0,2% пропана, 6 – смесь 0,1% пропана и 0,66% этанола, 7 – смесь 0,1% пропана и 1% этанола

Известно [2], что первый предел воспламенения гремучей смеси достигается при равенстве скорости размножения атомов H, равной $2k_2[\text{O}_2][\text{H}]$ и скорости гетерогенной гибели этих атомов на стенках реактора $k_4[\text{H}]$. Концентрация $[\text{O}_2]$ рассчитывается по температуре и давлению смеси. Диффузия в диффузионной области определяется константой k_4 , которая для цилиндрического реактора диаметром d равна

$$k_4 = (23,2 / d^2) D \left(\frac{T}{293} \right)^{1,6} (10^5 / P) = k_4' T^{1,6} / P, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии атомов H при $T = 293$ К и $P = 100$ кПа, $-2,4 \times 10^{-4}$ м²/с.

В присутствии ингибитора уравнение предела запишется в следующем виде:

$$2 k_2[\text{O}_2] = k_4 + k_{\text{ing}}[\text{Ing}]. \quad (3)$$

Эксперименты с одиночными ингибиторами позволяют рассчитать методами, изложенными в [7] входящие в уравнения константы k_2 , и k_{ing} (таблица).

Для смеси ингибиторов уравнение (2) записывается следующим образом:

$$2 k_2[\text{O}_2] = k_4 + k_{\text{ing}1}[\text{Ing}1] + k_{\text{ing}2}[\text{Ing}2]. \quad (4)$$

Рассчитанные из экспериментов значения кинетических констант

Реакция	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8$
	k_2 [6]	$k_{\text{ing}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$ [6]	$k_{\text{ing}_{\text{C}_3\text{H}_8}}$
k , см ³ /(мол·с)	$5 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{8370}{T}\right)$	$8,1 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{2100}{T}\right)$	$1,2 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{3650}{T}\right)$

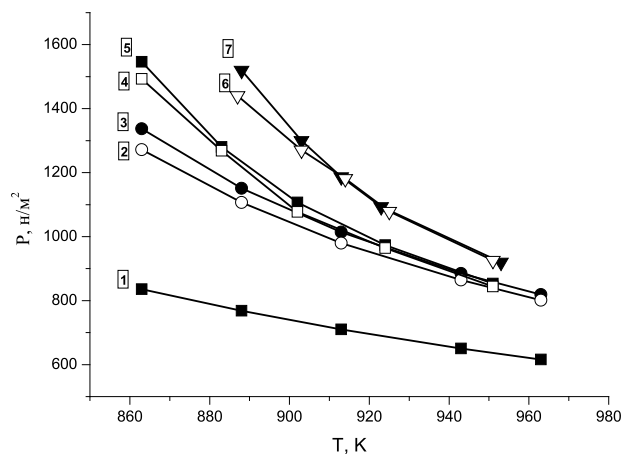


Рис. 3. Сравнение результатов экспериментов по ингибированию сложными присадками: 5 – смесь 0,1% пропана и 0,66% этанола и 7 – смесь 0,1% пропана и 1% этанола с расчетами по формуле (3); 4, 6 соответственно и оценок действия этих смесей, полученных сложением ординат смещения пределов из-за ингибирования одиночными присадками (кривые 2, 3, 4 – рис. 2); 2, 3 соответственно 1 – H₂ без добавок [7]

Так как все входящие в уравнение (4) константы измерены в экспериментах с одиночными ингибиторами (таблица), то можно рассчитать теоретические кривые $P(T)$, сделать вывод о правильности представлений о независимом действии ингибиторов, рассчитать синергетический эффект, а также сравнить, насколько отличаются экспериментальные результаты действия сложного ингибитора и оценок путем механического сложения ординат смещения пределов при одиночных присадках (этанол и пропан). Эти результаты представлены на рис. 3.

Заключение

Хорошее совпадение результатов экспериментов по ингибированию сложными присадками с расчетами по формуле (4) с использованием констант, полученных из экспериментов с одиночными присадками (таблица) говорит о правильности представлений о механизмах ингибирования смесей водорода с кислородом [6]. Наглядно показано, как возникает так называемый синергетический эффект совместного действия ингибиторов, заключающийся в превышении эффекта действия сложной присадки по сравнению с механической суммой действия одиночных присадок. При этом ингибиторы действуют независимо друг от друга, и между ними нет химического взаимодействия. Практический вывод из данной работы заклю-

чается в перспективности использования сложных ингибиторов, состоящих из смеси нескольких веществ. Представляется интересной возможность использования конденсированных веществ, пары которых могут быть дополнены газообразными ингибиторами для получения необходимого эффекта ингибирования. Поиски подобных комбинаций являются интересным направлением дальнейших исследований.

Список литературы

1. Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А. Теория термического распространения пламени // Журн. физической химии. 1938. Т. 12. № 1. С. 100–105.
2. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. М.: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2017. 448 с.
3. Poinso T., Veynante D. Theoretical and Numerical Combustion. Third Edition. Erdwards. 2012. 229 p.
4. Семенов Н.Н. Избранные труды. М.: Наука, 2005. Т. 3. 499 с.
5. Brauer G.B. On the Anniversary of the Phenomenon of «Solid Flame» about Some Features of Modern Practice of the Theoretical Description of Combustion Processes. Asian Journal of Physical and Chemical Sciences. 2017. № 3(3). P. 1–11. ISSN 2456-7779. DOI: 10.9734/AJOPACS/2017/36523.
6. Азатян В.В., Балаян Г.В., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В., Абрамов С.К. Синергизм в процессах горения // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 6–591. DOI: 10.7868/S0453881116050038.
7. Brauer G.B., Pugachev D.V., Azatyan V.V. Selective determination of rate constants of reactions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90. No. 5. P. 922–925. ISSN 0036-024. DOI: 10.7868/S0044453716050101.