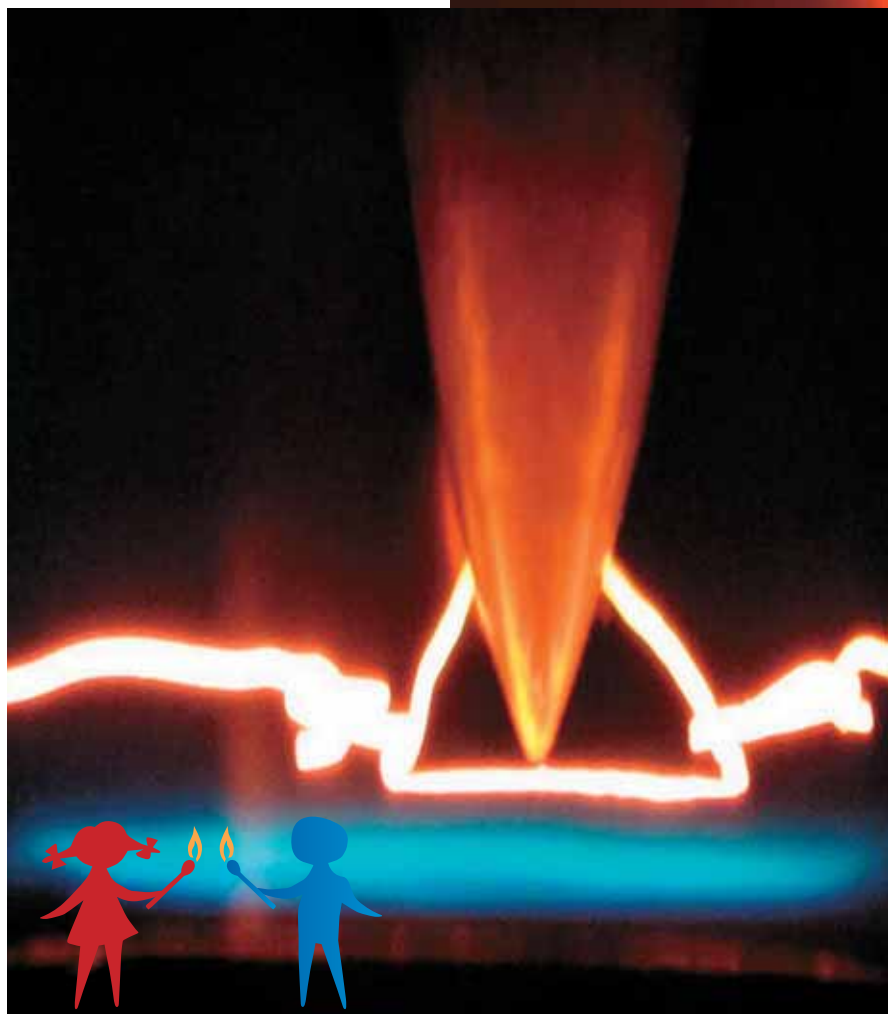




По следам

С процессом горения люди знакомы с незапамятных времен. Первобытные люди начали пользоваться огнем более полумиллиона лет назад, а сегодня свыше 85 % потребляемой в мире энергии производится за счет горения. Однако и качественно, и, особенно, количественно этот процесс, складывающийся из тысяч разнообразных химических реакций, изучен хуже, чем многие другие природные явления. И связано это не с отсутствием интереса ученых или недостаточностью прикладываемых усилий, но со сложностью самого процесса

Ключевые слова: структура пламени, химия горения, молекулярно пучковая масс-спектрометрия, фосфорорганические соединения, ингибирование пламен.
Key words: flame structure, combustion chemistry, molecular beam mass spectrometry, organophosphorus compounds, flame inhibition

«Явления, наблюдающиеся при горении свечи, таковы, что нет ни одного закона природы, который при этом не был бы так или иначе затронут». М. Фарадей, «Химическая история свечи» (1860)

Кардинальная задача науки о горении – научиться предсказывать процессы, протекающие в камерах сгорания двигателей автомобилей, летательных аппаратов, в печах и котлах тепловых электростанций и т.д.; главная цель – найти оптимальные условия, при которых энергия будет выделяться с максимальной эффективностью и с минимальным выбросом вредных продуктов сгорания. Для этого необходимо знать химию горения,



КОРОБЕЙНИЧЕВ Олег Павлович – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химической кинетики и горения СО РАН (Новосибирск). Награжден медалью «Изобретатель СССР». Автор и соавтор более 250 научных публикаций, 2 изобретений и 2 патентов



ШМАКОВ Андрей Геннадьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией кинетики процессов горения Института химической кинетики и горения СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 115 научных публикаций и 2 патентов

ПРОМЕТЕЯ

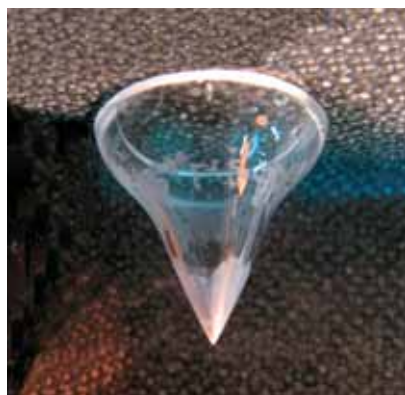
т.е. механизм и кинетику протекающих при горении химических реакций на молекулярном уровне.

Важность таких исследований объясняется и тем, что в пламени углеводородов протекают тысячи реакций с участием сотен различных молекул и атомов. Главные из них – реакции с участием активных частиц, таких как свободные радикалы, которые идут значительно быстрее, чем реакции между молекулами стабильных соединений.

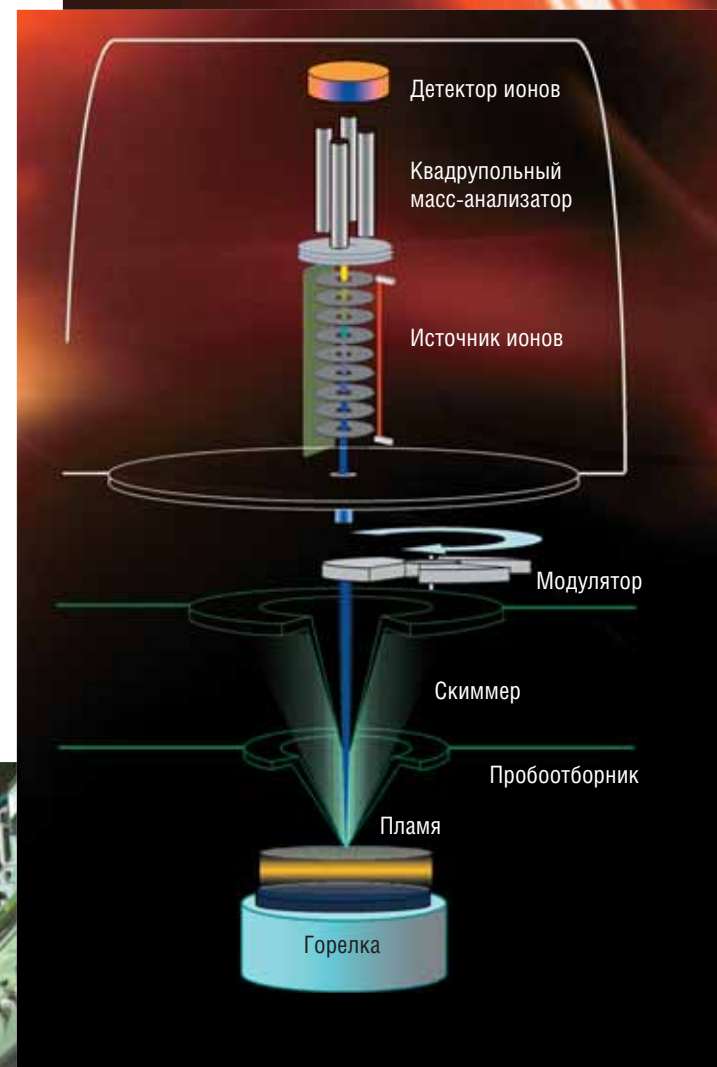
Доминирующую роль при горении и взрыве играют цепные разветвленные реакции с участием активных частиц, за открытие которых российский академик Н.Н. Семенов и английский ученый С. Хиншельвуд получили в 1962 г. Нобелевскую премию по химии. Так, при горении обычного топлива или взрыве во-

дород-кислородной смеси определяющей является реакция разветвления цепи, при которой из одной активной частицы (атома водорода) образуются две: $H + O_2 = OH + O$. Отличительной особенностью таких реакций является лавинообразное появление активных частиц, результатом чего служит массовое превращение исходных веществ в конечные продукты горения (аналогичные реакции протекают в атомном реакторе, где роль активных частиц играют нейтроны).

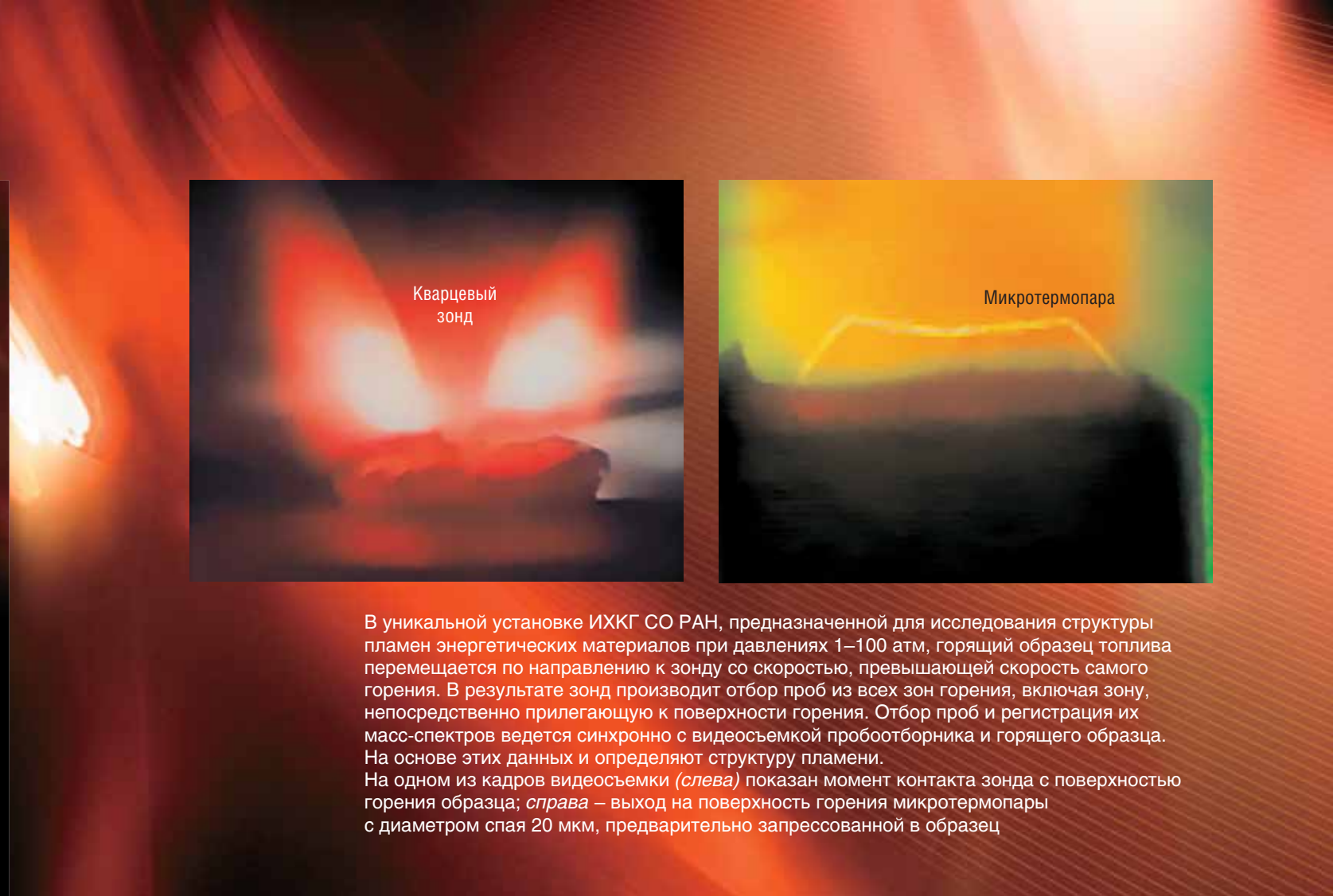
Результаты исследования тепловой и химической структуры пламени, пространственного распределения концентраций молекул, атомов и свободных радикалов, а также температуры в зоне горения используют для создания моделей, которые могут предсказывать и оптимизировать этот важнейший процесс.



В ИХКГ СО РАН создано уже три поколения уникальных установок для молекулярно-пучкового масс-спектрометрического зондирования пламен в широком диапазоне давлений. Внизу – установка для зондирования пламен, стабилизированных на горелке при давлении 30—760 мм рт. ст.



В установке для молекулярно-пучкового масс-спектрометрического зондирования пламен (вверху) источник пламени (горелка или горящий образец) перемещается относительно пробоотборника с помощью шагового двигателя, что позволяет отбирать пробу из разных зон горения. В качестве пробоотборника чаще всего используют кварцевый конус-зонд с отверстием на вершине тоньше человеческого волоса (вверху слева). Он работает как сопло, где проба расширяется, образуя сверхзвуковую струю. При расширении в зонде проба замораживается: температура за несколько микросекунд падает почти до абсолютного нуля и химические реакции прекращаются. Из сверхзвуковой струи другой конус (скиммер) «вырезает» ее центральную часть. Этот молекулярный пучок попадает в ионный источник квадрупольного масс-спектрометра, где и ионизируется



В уникальной установке ИХКГ СО РАН, предназначенной для исследования структуры пламен энергетических материалов при давлениях 1–100 атм, горящий образец топлива перемещается по направлению к зонду со скоростью, превышающей скорость самого горения. В результате зонд производит отбор проб из всех зон горения, включая зону, непосредственно прилегающую к поверхности горения. Отбор проб и регистрация их масс-спектров ведется синхронно с видеосъемкой пробоотборника и горящего образца. На основе этих данных и определяют структуру пламени. На одном из кадров видеосъемки (слева) показан момент контакта зонда с поверхностью горения образца; справа – выход на поверхность горения микротермопары с диаметром сая 20 мкм, предварительно запрессованной в образец

Молекулярный портрет пламени

Сегодня наиболее универсальным методом, применяемым для исследования химической структуры пламен, является зондовая молекулярно-пучковая масс-спектрометрия. С помощью этого метода можно отбирать пробу из пламени, идентифицировать в ней все соединения, включая активные частицы, измерять их концентрацию и пространственное распределение. Это – далеко не простая задача ввиду большой активности частиц и узости зон химических реакций, протекающих в пламени (ширина последних при обычном атмосферном давлении не превышает 1 мм, а при высоком может уменьшаться на один-два порядка).

В настоящее время установки для молекулярно-пучкового масс-спектрометрического зондирования пламен имеются всего в 13 лабораториях мира. Учеными новосибирского Института химической кинетики и горения (ИХКГ СО РАН) совместно с инженерами Конструкторско-технологического института научного приборостроения СО РАН было создано уже три поколения подобных устройств.

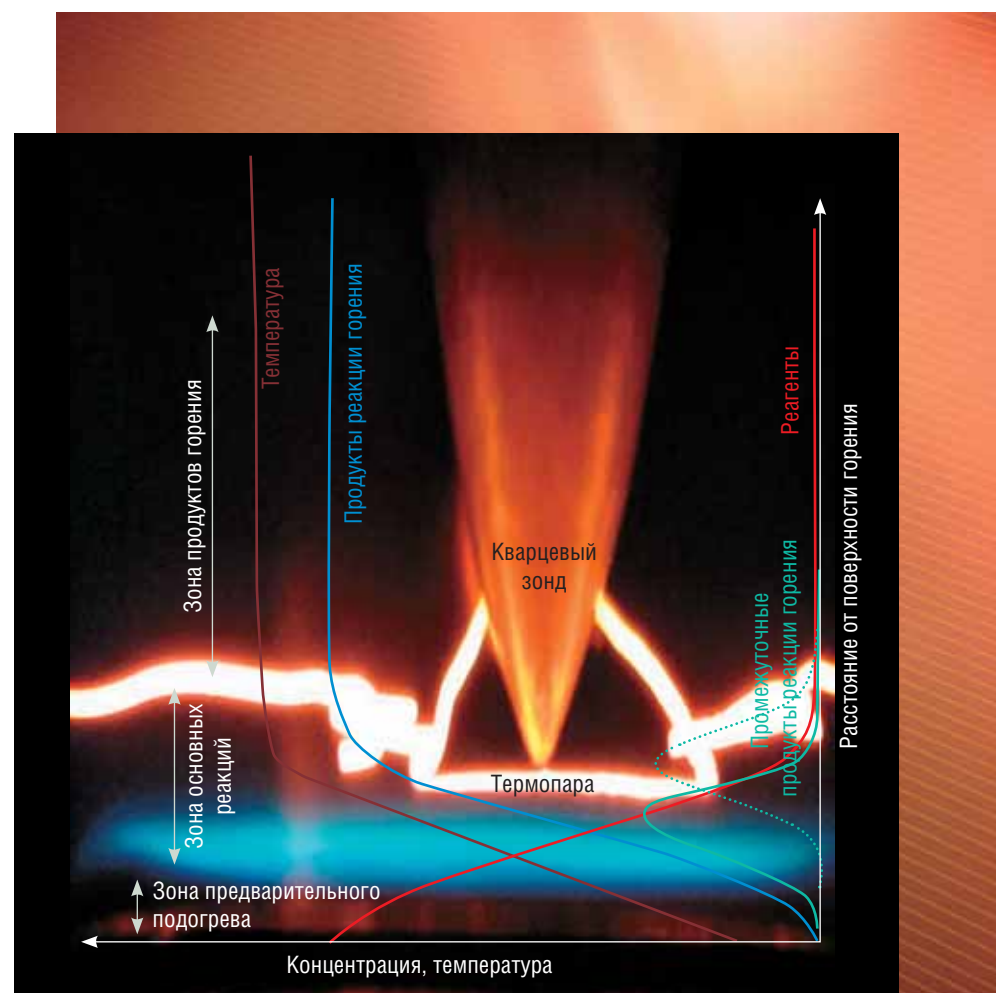
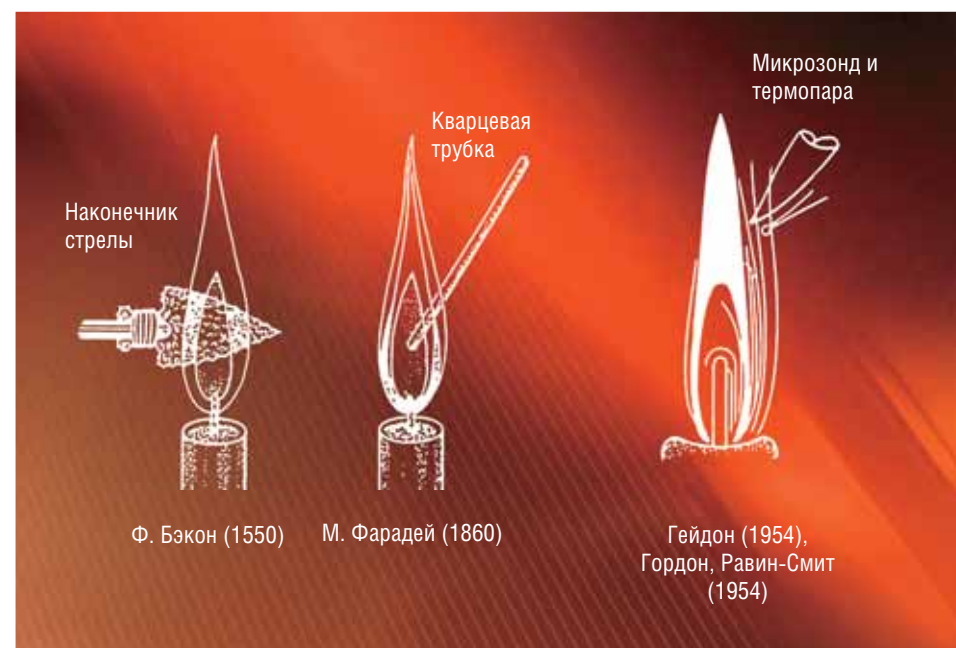
Первое отличие сибирских установок для молекулярно-пучкового масс-спектрометрического зондирования пламен от аналогичных зарубежных состоит в модернизированном ионном источнике. Дело в том, что для идентификации ионов, образовавшихся только из активных частиц, последние нужно бомбардировать электронами с энергией, близкой к потенциалу ионизации атомов и радикалов. В этом случае образование аналогичных ионов из стабильных частиц не происходит. При этом ионизирующие электроны должны иметь очень малый разброс по энергии ($\pm 0,2$ эВ), в зарубежных же ионных источниках разброс по энергиям составляет несколько электрон-вольт.

Второе отличие – использование кварцевых пробоотборников с очень тонкими стенками (до 0,1 мм), толщина которых почти на порядок меньше, чем у зарубежных аналогов. Благодаря этому удастся значительно уменьшить тепловые возмущения, вносимые зондом.

Наконец, отечественные установки отличаются более широким диапазоном рабочих давлений.

Научное исследование процессов горения началось 400 лет назад с опытов английского философа и ученого Ф. Бэкона (1550), который зондировал пламя свечи с помощью наконечника стрелы. Ученый обнаружил, что черный налет сажи образуется на нем только там, где пламя имеет яркий желтый цвет. Следующий шаг в изучении структуры пламени был сделан через 250 лет английским исследователем М. Фарадеем. Отобрав пробу из темной зоны пламени с помощью керамической трубочки, он показал, что там находятся пары воска. В своей книге «Химическая история свечи» (1860) Фарадей впервые описал многообразие физических и химических явлений, лежащих в основе процесса горения. Наконец, в середине прошлого века с помощью кварцевого микрозонда удалось точно измерить состав стабильных продуктов горения, а с помощью термопары – температуру во всех зонах пламени свечи (Гейдон, 1954; Гордон, Равин-Смит, 1954).
По: (Fristrom, 1995)

Совмещение фотографии пламени с графиком температуры, а также концентраций реагентов, промежуточных и конечных продуктов реакций горения, полученных с помощью молекулярно-пучкового масс-спектрометрического зондирования, позволяет наглядно представить три основные зоны пламени: зону предварительного подогрева реагентов, где реакции не происходят; зону основных химических реакций и зону, где присутствуют конечные продукты реакций, протекающих при горении



Как правило, зарубежные установки позволяют изучать структуру пламени только при низком давлении (около 30 торр/мм рт.ст.). Однако в реальных печах и двигателях горение происходит при давлении 1 атм (760 мм рт.ст.) и выше. Поэтому одна из установок ИХКГ позволяет изучать структуру стабилизированных на горелках пламен в диапазоне давлений от 1 до 10 атм, другая же, абсолютно уникальная, – при давлениях от 1 до 100 атм!

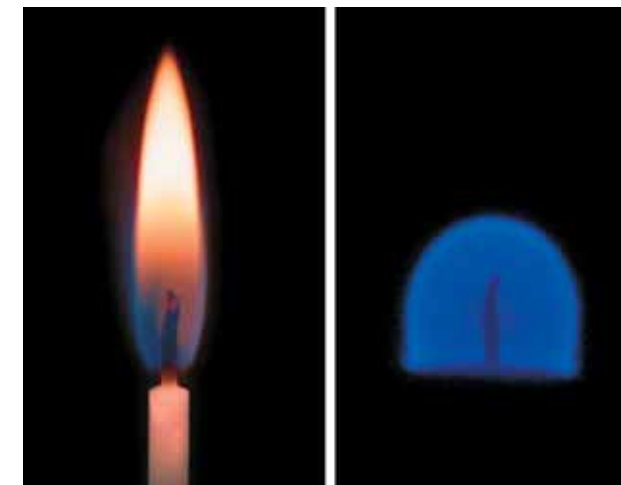
С помощью таких установок можно также изучать кинетику пиролиза в условиях высоких температур и высоких скоростей нагрева, а также быстротекающие процессы. Это важно для изучения пламен конденсированных систем, таких как уголь, древесина, полимеры, а также энергетические материалы для ракетных двигателей.

Очищение огнем

Во второй половине XX в. процесс горения стали использовать для уничтожения токсичных химических отходов и других опасных веществ, в том числе химического оружия. В программе США по уничтожению химического оружия технология сжигания была принята в качестве базовой, в России же она использовалась в передвижном комплексе КУАСИ, предназначенном для уничтожения аварийных химических боеприпасов в полевых условиях.

Первый американский экспериментальный завод по уничтожению химического оружия с помощью сжигания был построен на пустынном тихоокеанском атолле Джонстон, расположенном к юго-востоку от Гавайев. Вскоре в прибрежных водах, омывающих атолл, были обнаружены токсичные вещества, источником которых мог являться завод. Обеспокоенность общественности привела к тому, что работы на атолле были приостановлены. Чтобы убедиться в безопасности подобной технологии уничтожения химического оружия, требовалось провести серию исследовательских работ, детально изучив химические процессы, происходящие в печах.

В России подобное направление исследований успешно развивалось, и в 1991 г. в лабораторию кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН обратились российские специалисты по уничтожению химического оружия. Они предложили изучить процесс сжигания в метано-воздушном пламени фосфорорганических соединений. Хотя большая часть этих соединений не является отравляющими веществами в прямом смысле этого слова (высокотоксичными являются лишь их отдельные фторированные представители), благодаря структурному сходству их можно использовать в качестве имитаторов боевых отравляющих веществ, в первую очередь нервно-паралитического газа зарина.

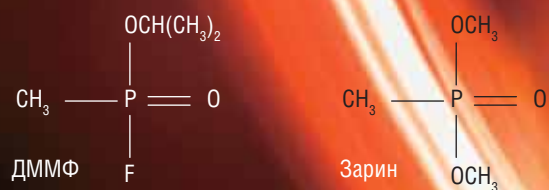


Причина различий в форме и цвете пламени свечи на земле (слева) и на Международной космической станции (справа) заключается в отсутствии конвекции в невесомости.

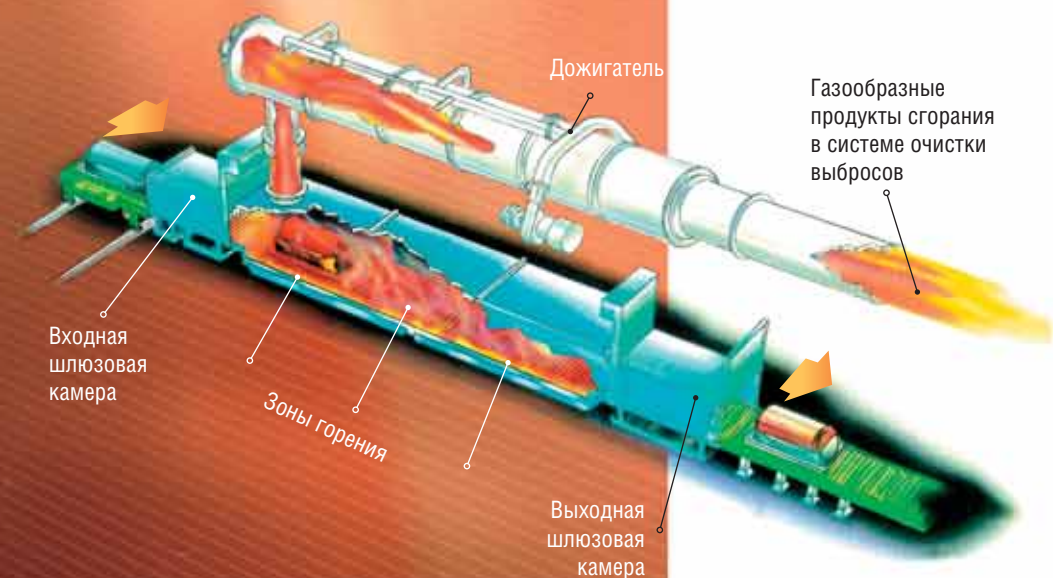
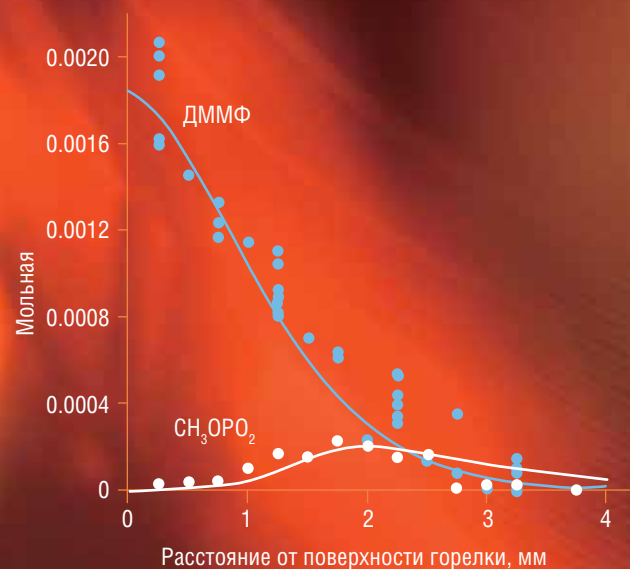
В условиях гравитации горячие и благодаря этому легкие продукты горения (углекислый газ, пары воды и сажа), поднимаясь вверх, увлекают за собой продукты пиролиза парафина, из которого сделана свеча, и перемешиваются с ними. Окружающий холодный воздух, содержащий кислород, подступает к основанию пламени, поддерживая процесс горения. Благодаря конвекции горение свечи интенсифицируется, но из-за высокой скорости потока реагирующих газов – горючего и окислителя – на кончике и на краях конуса пламени появляются непрогоревшие частицы сажи. Эти частицы излучают желтый и оранжевый свет, а само пламя имеет продолговатую форму.

В условиях невесомости, где конвективные потоки отсутствуют, горение определяется более медленным процессом – молекулярной диффузией. По этой причине, очевидно, не происходит образование сажи и полное окисления паров парафина до конечных продуктов горения. Пламя в таких условиях имеет более низкую температуру, о чем свидетельствует его голубой цвет; форма пламени близка к сферической.
Фото NASA, <http://exploration.nasa.gov>

В 1993 г. работой новосибирских ученых заинтересовались американские специалисты, вовлеченные в исследовательскую программу по обоснованию технологии уничтожения химического оружия сжиганием. В результате российские химики включились в реализацию этой программы наравне с американской командой. Эта работа, длившаяся в течение четырех лет, позволила решить две важные задачи.



По своей структуре диметилметилфосфонат (ДММФ) схож с боевым газом зарин, поэтому его используют в исследованиях в качестве имитатора химического оружия. На основе экспериментов по сжиганию ДММФ и моделирования структуры пламени российско-американская исследовательская команда описала кинетический механизм горения, насчитывающий 202 реакции с участием 43 содержащих фосфор веществ. Экспериментальные данные показали хорошее согласование с расчетными (справа). По: (Korobeinichev et al., 2000)



Во-первых, была усовершенствована установка для зондирования пламен, с помощью которой стало возможным детектировать атомы и радикалы в пламенах. Во-вторых, удалось идентифицировать ключевые фосфорсодержащие молекулы и радикалы в водородных и углеводородных пламенах, содержащих добавки имитаторов боевых отравляющих веществ, и изучить структуру этих пламен.

В результате исследователи смогли описать химический механизм сжигания фосфорорганических соединений, на основе этого была создана трехмерная газодинамическая модель сжигания боевых отравляющих веществ. Модель, успешно проверенная на двух американских заводах по уничтожению химического оружия, подтвердила безопасность методики. Деятельность завода на атолле Джонстон была в конечном итоге возобновлена*.

Но самым главным результатом этих работ для новосибирских ученых стало «попутное» открытие чрезвычайно интересного явления. Суть его заключается в том, что фосфорорганические соединения могут быть как *ингибиторами* («замедлителями»), так и *промоторами* («ускорителями») горения горючих смесей, что зависит от вида горючего и величины давления. Это открытие послужило мощным толчком к дальнейшему развитию работ по химии горения фосфорорганических соединений.

* Американский завод на атолле Джонстон полностью прекратил работу в 2003 г. после уничтожения всех хранившихся на нем запасов боевых отравляющих веществ

Ингибиторы пламени

Понимание того, как работают фосфорсодержащие ингибиторы, было бы невозможным без знания детального механизма их превращения в пламенах, который был изучен совместно с американскими коллегами. Оказалось, что ингибирующее влияние этих соединений связано с тем, что газообразные продукты их горения – окислы фосфора и оксикислоты (PO, PO₂, НОРО и др.) – в пламени вступают в реакции с атомами водорода и гидроксильными радикалами, в результате чего происходит их рекомбинация с образованием молекул воды.

Другими словами, оксиды фосфора являются катализаторами реакции рекомбинации активных центров в пламени, благодаря которым протекает самоподдерживающийся процесс горения. При этом сами фосфорорганические соединения реагируют с атомами и радикалами обратимым образом, поэтому эффективность таких ингибиторов очень высока. Одна молекула фосфорсодержащего ингибитора за время пребывания в зоне горения приводит к рекомбинации десятков, сотен, а возможно, и тысяч атомов водорода и гидроксильных радикалов!

Моделирование горения фосфорорганических соединений позволило выявить важную закономерность – строение молекулы такого ингибитора не имеет значения, а его эффективность главным образом определяется наличием атома фосфора в его структуре. Этот вывод позволил расширить круг фосфорорганических соединений, которые потенциально могли бы

быть использованы как ингибиторы и пламегасители. Для практического применения ингибиторы пламени должны удовлетворять целому ряду параметров: иметь высокую летучесть, стабильность к действию кислорода и паров воды, низкую токсичность и совместимость с различными конструкционными материалами, а также должны быть сами негорючими.

В ИХКГ на эту роль было опробовано свыше трех десятков различных фосфорорганических соединений, из которых было выбрано несколько перспективных, представляющих собой фторированные эфиры фосфорных кислот. Эти соединения в опытах на лабораторных мышах показали низкую токсичность, сопоставимую с токсичностью обыкновенной поваренной соли.

Однако их использование в чистом виде с экономической точки зрения оказалось приемлемо только для защиты от пожаров особо важных объектов, так как эти соединения промышленно не производятся, вследствие чего их себестоимость довольно высока. Дальнейший поиск эффективных и недорогих пламегасителей привел к обнаружению еще одного явления, связанного с *синергизмом*.

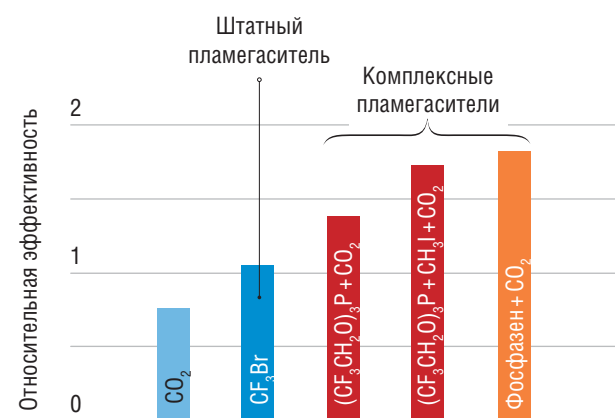
Суть его в том, что в некоторых случаях смесь веществ будет проявлять нелинейную зависимость ее характерных свойств от концентрации компонентов в смеси. Как показали эксперименты, даже небольшая (3–5 об. %) добавка фосфорорганических ингибиторов к стандартным пламегасителям, таким как углекислый газ и азот, позволяет значительно уменьшить гасящую концентрацию пламегасителя.

На основе исследований механизма горения имитатора зарины была разработана газодинамическая модель течения газа в печи-инсинераторе, которая учитывала турбулентность, тепло- и массообмен, а также химические особенности горения зарины. В печи загрязненные металлические части – корпуса ракет, из которых удалены отравляющие вещества – движутся на платформе, проходя через систему воздушных шлюзов. Верхняя часть печи – дожигатель – обеспечивает дополнительное дожигание отходящих газов согласно экологическим требованиям. Благодаря использованию модели оператор печи может получать текущую информацию по горению в дожигателе.

По: (Shaw R. W., unpublished report to the US Army SBIR program, 2003)

С практической точки зрения это означает, что, например, можно создать огнетушитель, масса которого при той же эффективности будет в несколько раз меньше обычной. Использование смесевых пламегасителей целесообразно с экономической точки зрения, так как небольшое удорожание с лихвой окупается повышенной эффективностью: удельный расход действующих соединений можно уменьшить на 30–60 %.

Разработка такого комбинированного пламегасителя была защищена патентом РФ.



Разработанные в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН новые комплексные составы для тушения пламени, в которых наблюдается синергизм (усиление действия) между компонентами, по эффективности значительно превосходят штатные пламегасители. По: (Шмаков и др., 2008)

Аэрозольный огнетушитель

Дальнейшие попытки найти соединения, которые могли бы использоваться для тушения пожаров в тандеме с фосфорсодержащими, привели к открытию, что некоторые комплексные соединения калия – красная и желтая кровяные соли – также являются весьма эффективными ингибиторами горения.

Однако поскольку эти вещества практически нелетучи, доставить в очаг пожара их можно только в виде порошков. С технической точки зрения это достаточно сложная задача, так как заранее изготовленный мелкий порошок со временем слеживается. В пламени крупные же агломераты быстрее оседают в газовом потоке под действием силы тяжести, поэтому часть вещества теряется и не доходит до очага пожара. Как же найти способ эффективной доставки таких веществ?

Для решения этой проблемы было решено в качестве пламегасителей использовать растворы комплексных солей калия в воде, а для их распыления – аэрозольный генератор регулируемой дисперсности, созданный в лаборатории дисперсных систем ИХКГ СО РАН (Новосибирск).

Этот генератор, который применяется, в том числе, и для защиты растений от вредителей, смонтирован на базе грузового автомобиля и позволяет получать достаточно мощный газовый поток с аэрозольными частицами размером 5–80 мкм. При испарении воды капли такого размера превращаются в более мелкие частицы вплоть до субмикронных, что позволяет им очень долго находиться в воздухе.

Как показали испытания, аэрозольный способ тушения пламени позволяет сократить расход тушащей жидкости в 15–25 раз по сравнению с традиционными способами тушения, такими как вода из брандспойта.

Откуда берется сажа?

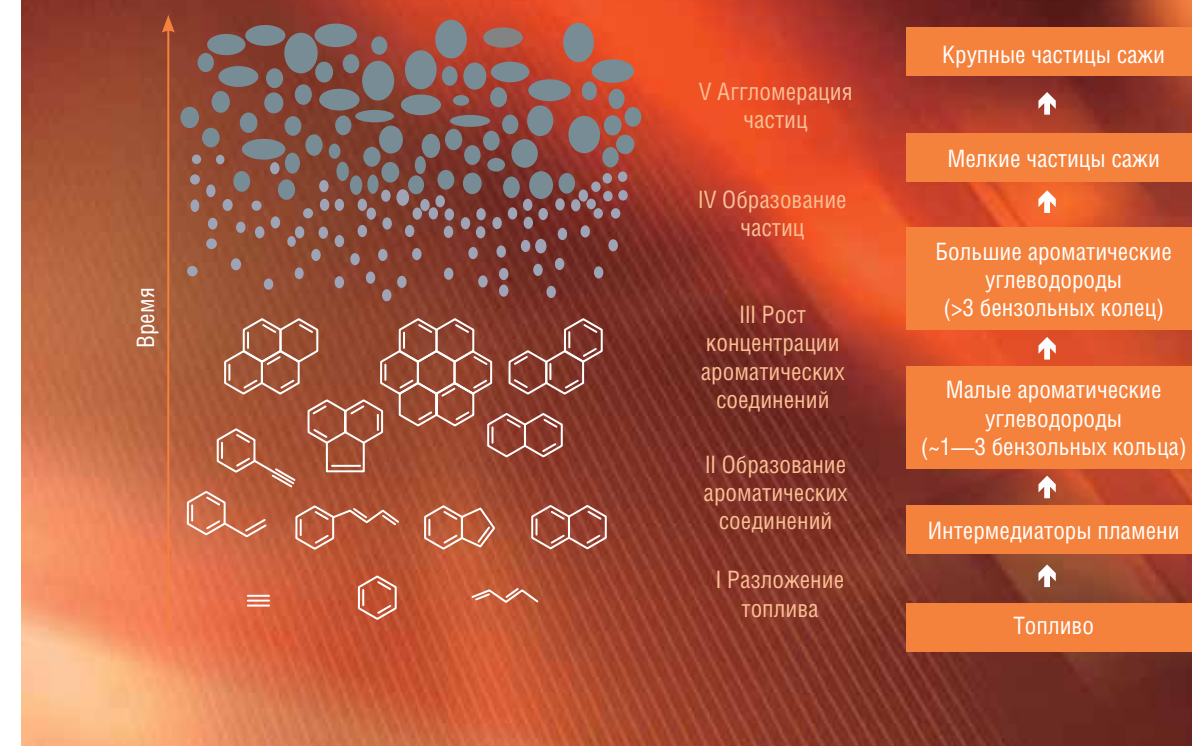
В последнее время ученых, исследующих процессы горения, привлекает сажа, которая обычно образуется в богатых пламенах. Загрязняя окружающую среду, сажа, во-первых, является экологической проблемой. Во-вторых, она служит показателем недостаточной эффективности процессов горения в печах, камерах двигателей внутреннего сгорания, дизельных двигателях и других устройствах.

В этой связи в последнее время возрос интерес к химии горения *оксигенатов* – кислородсодержащих углеводородов. Было замечено, что их добавка к обычному углеводородному топливу уменьшает количество сажи, угарного газа, окислов серы и азота в выхлопных газах бензиновых и дизельных автомобильных моторов и в печных выбросах. Кроме того, в настоящее время во многих странах существуют и активно развиваются программы поддержки альтернативной энергетики, в частности, использования биотоплив из возобновляемого органического сырья, а такое топливо в основном является оксигенатным.

Изучение химии горения этих соединений и их смесей с традиционными углеводородными топливами были проведены на двух уникальных установках зондирования пламен: новосибирской и китайской, созданной в Национальной лаборатории синхротронного излучения (Хэфэе). Установка в Хэфэе отличалась от установки в Новосибирске прежде всего тем, что ионизация пробы осуществлялась в масс-спектрометре с помощью не электронного удара, как в новосибирской, а синхротронного излучения в области вакуумного ультрафиолета.

Благодаря такому источнику ионизации масс-спектрометр обладает высокой чувствительностью и высокой разрешающей способностью. В результате удается минимизировать разрушение частиц и успешно идентифицировать радикалы, а также изомеры различных соединений в богатых углеводородных пламенах.

В качестве модельного топлива для изучения процессов образования сажи был выбран этилен, являющийся главным промежуточным продуктом в богатых углеводородных пламенах, а также его смеси с этанолом. Чтобы понять, как влияют добавки этанола на сажеобразование в пламени, измерялись и рассчитывались профили концентраций стабильных соединений и различных промежуточных частиц, таких как CH₃, C₂H₂, H₂CO и др., а также пропаргильного радикала C₃H₃ и бензола C₆H₆ – прямых предшественников сажеобразования.



Исследования показали, что часть этанола в пламени превращается в этилен, что приводит к увеличению концентрации метильного радикала CH₃, а часть сохраняет двойную связь C=O и не участвует в цепочке образования предшественников сажи. В результате замена части этилена этанолом может уменьшить долю углерода, идущего на образование предшественников сажи.

В последние годы исключительно важное значение для анализа конструкции и эффективности работы двигателей, печей и других систем горения приобрело компьютерное моделирование. На основе этого подхода недавно были описаны механизмы химических реакций горения пяти основных составляющих биодизельного топлива, полученного из соевого и рапсового масла (Westbrook *et al.*, 2011). Это позволит исследовать особенности воспламенения, горения и выхлопов для двигателей, работающих на этом виде современного топлива.

Однако имеющихся экспериментальных данных пока недостаточно для проверки адекватности предложенных моделей, что уменьшает их прогностическую ценность. Проведение такой обстоятельной экспериментальной проверки уже планируется на установке зондирования пламен в новосибирском Институте химической кинетики и горения СО РАН и на установке с синхротронным излучением в Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США).

Процесс образования сажи в пламенах состоит из нескольких стадий. Образованию частиц сажи предшествует рост концентрации ароматических соединений. По: (Bockhorn, 1994)

Литература

Коробейников О.П. Применение масс-спектрометрии для изучения структуры пламен и процессов горения // *Успехи химии*. 1980. Т. 49. № 6. С. 945–965.

Коробейников О.П., Шварцберг В.М., Шмаков А.Г. Химия горения фосфорорганических соединений // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 11. С. 1094–1121.

Патент РФ 2363509 «Состав для объемного пожаротушения», Баратов А.Н. и др. Опубликовано: 10.08.2009. Бюл. № 22.

Патент РФ 2396095 «Способ тушения пожара», Коробейников О.П. и др. Опубликовано: 10.08.2010. Бюл. № 22.

Denison *et al.* Computational Modeling of a Chemical Demilitarization Deactivation Furnace System // *Environmental engineering science*. 2005. V. 22. N. 2. P. 232–240.

Jayaweera *et al.* Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds over a Range of Equivalence Ratios // *Combustion and Flame*. January 2005. V. 140. Iss. 1–2. P. 103–115.