

НАУКА О ГОРЕНИИ

Горение – настолько сложное явление, что, несмотря на всю его многогранную важность для человечества, выявить природу данного явления, установить основные химические и физические процессы, сопровождающие его, ученым удалось лишь в последней четверти прошлого века. Однако оно до сих пор хранит немало тайн: нет полной ясности с переходными процессами, такими как воспламенение и погасание, много нерешенных вопросов осталось в области горения гетерогенных систем, до конца не изучен механизм образования вредных выбросов при сжигании различных видов топлива. Продолжается активный поиск новых эффективных и экологически безопасных технологий, основанных на процессах горения. О задачах, стоящих перед учеными, работающими в этой области, рассказывает Оскар РАБИНОВИЧ, главный научный сотрудник лаборатории радиационно-конвективного теплообмена Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, доктор физико-математических наук.



Фото Юлии Васильиной

– Интуитивно все понимают, что такое горение. С научной точки зрения оно обычно рассматривается как окислительный процесс соединения топлива с кислородом из воздуха, в результате чего выделяется тепло и излучается свет, – объясняет Оскар Соломонович. – Однако окислителем может служить не только кислород. Его с успехом способны заменить другие химические элементы, такие как хлор, в котором горят многие вещества, или фтор.

Кислород либо другой окислитель может поступать в пламя как из газовой смеси, так и из жидкого или твердого вещества, к примеру, бертолетовой соли. То же можно сказать и о топливе, которое в первоначальном виде может находиться в любом из трех агрегатных состояний.

Существуют заранее приготовленные смеси, которые горят или даже взрываются и при отсутствии воздуха, – порох и пиротехнические составы для фейерверков, ракетные виды топлива. Интересным примером смесового твердого топлива являются термитные составы, в частности смесь алюминия и оксида железа. Их довольно трудно поджечь – необходимо нагреть до температуры в 1300 °С – и еще сложнее погасить, поскольку горение может продолжаться даже под водой. На открытии волнового



«безгазового» горения порошковых смесей основан современный метод синтеза тугоплавких карбидов, боридов, алюминидов и других соединений, получивший название «самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)».

ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА

Поскольку воздух кроме кислорода содержит азот, а топливо – тоже, как правило, не чистый углерод, при горении происходит не только взаимодействие углеводородного горючего с кислородом с образованием воды и углекислого газа, но и целый ряд других химических реакций. В результате образуется много побочных продуктов, таких как оксиды азота, несгоревшие углеводороды, соединения серы, хлорфторуглероды, которые, попадая в атмосферу, негативно воздействуют на климат и экологию.

– *Найти способы минимизации их влияния на окружающую среду – задача ученых, –* поясняет Рабинович. – *Особую тревогу вызывают оксиды азота, которые образуются независимо от вида использованного топлива и топочно-сжигающих устройств. По своим показателям этот газ считается одним из самых опасных. Работы по снижению уровня его выбросов в окружающую среду ведутся по двум направлениям – создание систем очистки продуктов сгорания и уменьшение их образования в процессе сжигания. Сегодня уже разработаны эффективные газоочистные технологии для энергетических установок, работающих на сжигании топлива, но пока они очень дорогие.*

Исследователи всего мира продолжают экспериментировать с топливом, ищут и производят те или иные его модификации, чтобы по возможности оптимизировать образование оксидов азота. Кроме того, появляются новые способы сжигания, в которых

образование оксидов азота минимизировано. В качестве примеров таких технологий можно привести фильтрационное горение, горение низкоконтрированных смесей, горение в чистом кислороде и другие. Возможно, будущее за сочетанием этих двух подходов к оптимизации горения, но пока не удалось достичь решающих результатов, фундаментальные и прикладные исследования продолжаются.

ТРУДНОСТИ НАУЧНОГО ПОЗНАНИЯ

Наука о горении носит междисциплинарный характер, она развивается на стыке многих научных дисциплин – химической кинетики, химической и молекулярной физики, химической термодинамики, газодинамики, механики реагирующих одно- и многофазных сред, теплофизики и тепломассообмена, квантовой химии, материаловедения, компьютерного моделирования и пр. Неудивительно, что в программах международных симпозиумов по горению, организуемых некоммерческим международным научно-инженерным обществом – Институтом горения, работает 13 тематических секций, что свидетельствует о широком спектре и важности обсуждаемых вопросов для исследователей со всего мира. Многообразие видов горения и связанных с ним проблем отражено и в различных подходах к их классификации.

– *Один из способов классификации – по агрегатному состоянию топлива, которое может быть разным – газообразным, жидким, твердым, –* уточняет Оскар Соломонович. – *От того, в каком состоянии реагенты вступают в реакцию, зависит тип горения – гомогенный или гетерогенный. Другой способ – по способности гореть. Материалы подразделяются по своим свойствам на негорючие, которые не горят на воздухе, трудногорючие – загорающиеся от источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть, к примеру полихлорвинил, и горючие вещества – уголь, нефть, природный газ и пр.*

Можно различать виды горения по тому, перемешаны ли изначально топливо и окислитель или нет. Если участвующие в процессе вещества подаются в зону горения отдельно, то по соотношению темпов их доставки и химического реагирования можно выделить кинетический и диффузионный режимы горения: для первого количество сгорающего в единицу времени топлива определяется химической кинетикой, для второго – массообменом.

Но это еще не все. В зависимости от свойств реагентов и условий сжигания фронт пламени может распространяться с различными скоростями и, соответственно, характеризоваться разными

перепадами давления. В частности, для газовых смесей существуют два основных режима распространения фронта горения: дефлаграционный – медленное горение со скоростью порядка 1 м/с и перепадами давления в доли атмосферы и детонационный – быстрое распространение пламени со скоростью в тысячи м/с и перепадом давления во фронте в десятки атмосфер. Оба режима встречаются в практике, поэтому чрезвычайно важно знать, при каких условиях медленное горение переходит в детонацию. Это одна из центральных задач теории и практики горения. От ее решения зависят как условия хранения взрывоопасных горючих веществ, так и детали работы с ними. Во всех случаях горения газов важно понимание роли газодинамических явлений – при воспламенении, медленном горении, детонации, взрыве. Известно, что детонация может происходить и в конденсированных средах, в твердых и жидких веществах. Но исследования этих проблем в большей степени обусловлены развитием оборонных технологий.

Вопросов, с которыми сталкиваются ученые, не счесть. Химические превращения, происходящие при горении, тоже многообразны. Процесс горения происходит многостадийно – он состоит из множества, часто сотен, последовательно и параллельно протекающих элементарных реакций, и для того чтобы понять, какие из них наиболее существенны, нужно время. Так что, несмотря на широкое распространение горения и его огромную роль в мировой энергетике и экономике, еще многое остается неизученным.

ТЕМПЕРАТУРА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ

Для того чтобы смесь топлива и окислителя воспламенилась, ее необходимо нагреть до определенной температуры (давление также является важным фактором), которая называется температурой воспламенения. У каждого горючего вещества она своя и обусловлена многими параметрами – видом топлива, концентрацией окислителя, способами смесеобразования, материалом камеры, где происходит горение, и пр. Если условия для воспламенения достигнуты, то далее горение происходит в самоподдерживающемся режиме и в продуктах горения устанавливается температура, которая зависит в основном от термодинамических характеристик исходной смеси реагентов – ее состава и теплоты сгорания. В идеальном случае, когда теплотери из зоны горения отсутствуют, такую температуру называют адиабатической температурой горения.

– Температура воспламенения (иногда употребляется термин «температура самовоспламенения») в первую очередь определяется агрегатным состоянием материала, – рассказывает Рабинович. – Воспламенение для жидкого и твердого топлива – это процесс, при котором выделение паров из вещества настолько интенсивно, а скорость реакции в газовой фазе настолько велика, что начинается самоподдерживающееся горение. Для большинства твердых веществ температура воспламенения в воздухе составляет 250–500 °С. Вспоминается забавная ошибка Рея Брэдбери, содержащаяся в названии его романа-антиутопии «451 градус по Фаренгейту»: температура, при которой книжная бумага воспламеняется и сгорает. По-видимому, фантаст перепутал градусы по Фаренгейту с градусами по Цельсию: в действительности бумага загорается приблизительно при 450 °С, а по шкале Фаренгейта – 842 F, впрочем, это значение зависит от конкретных свойств бумаги. Температуры воспламенения жидкостей и газов сильно варьируются: от нескольких десятков у некоторых жидких нефтепродуктов до 500–800 °С у газообразных углеводородов. На практике, в частности для работы двигателей внутреннего сгорания, большое значение имеет время зажигания, то есть время, за которое процесс переходит в режим самоподдерживающегося горения. Зажигание/воспламенение газовых смесей чрезвычайно быстрое. Их изучением с помощью оригинального метода ударных волн на протяжении многих лет занимаются специалисты Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова. Инициатором и вдохновителем этих работ был академик Р.И. Солоухин, директор института с 1976 по 1987 г.

Как уже говорилось, температура горения – это температура, устанавливающаяся при самоподдерживающемся горении. Рекордсменом здесь является дицианоацетилен C_4N_2 , который в кислороде горит при температуре около 5000 °С. В чистом кислороде вещества сгорают при значительно более высоких температурах, потому что отсутствует инертный тепловой балласт. Все газообразные углеводороды имеют близкие максимальные температуры горения в воздухе – немногим более 2000 °С; температура горения жидких видов топлива (бензина, керосина, спирта) значительно меньше – 800–1300 °С. Еще ниже температура, устанавливающаяся в процессах беспламенного горения – тления: например, при горении торфа или табака в сигарете она колеблется в пределах 400–800 °С; кстати, максимальные ее значения в сигарете соответствуют моменту «затяжки». Горение торфа может длиться годами.

Известно также холодное горение. Речь идет о горении газов при пониженном давлении с температурой в 250–350 °С, когда распространение пламени происходит не столько из-за передачи выделившегося при сгорании тепла исходным реагентам, сколько из-за развития цепных реакций с участием активных частиц-радикалов.

ШКОЛЫ ГОРЕНИЯ

Современная наука о горении – продукт труда многих поколений исследователей. Часто одни и те же открытия совершались в разных странах независимо друг от друга, что было связано с недостатком обмена информацией между ними. Уместно вспомнить работы Михаила Ломоносова и Антуана Лавуазье. Открытие закона сохранения вещества, а затем выделение химических элементов и, в частности, кислорода заложило основу научных представлений о горении как окислительном процессе с большим выделением тепла. Прошлый век можно характеризовать как время интенсивного развития основанных на горении технологий и сопутствующего прогресса в области теоретических знаний в этой сфере. Многие исследования выполнялись исходя из запросов военно-промышленного комплекса. Так появилась теория горения порохов и теория взрывных и детонационных процессов. Еще до Второй мировой войны с разницей в несколько лет были созданы ракеты с жидкостным двигателем (работы американского ученого Р. Годдарда и советского ученого-изобретателя Ф.А. Цандера).

Основополагающий вклад в науку о горении внес создатель московского Института химической физики АН СССР, академик Н.Н. Семёнов, который в 1956 г. вместе с английским исследователем С. Хиншельвудом был удостоен Нобелевской премии по химии за открытие цепных разветвленных реакций, играющих определяющую роль в горении и взрыве. Им удалось описать реакции «размножения», когда вместо одной исчезнувшей в результате реакции активной частицы (радикала) появляются две или три, и их количество начинает расти лавинообразно, что мгновенно приводит к ускорению реакции и взрыву (пример – смесь водорода и кислорода), поскольку выделяется огромное количество тепловой энергии. Выдающимся ученым в области горения, взрыва и детонации был академик Я.Б. Зельдович, кстати, родившийся в Беларуси.

В основном вопросами горения в нашей стране занимается Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. Это крупнейшее

в республике научное учреждение, решающее фундаментальные и прикладные проблемы тепломассопереноса, гидрогазодинамики, энергетики, теплотехники, химической физики, физики горения и взрыва.

Раньше в Бресте работала группа В.С. Северянина, основателя школы пульсирующего горения. Всплеск интереса к данной теме наблюдался в 1980–1990-е гг., когда на фоне обострения экологических проблем началось развитие малой энергетики.

ЭКОЛОГИЯ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Сегодня ученые во всем мире в большей степени работают над оптимизацией процессов горения, решением экологических проблем и ресурсосбережением. Они модифицируют котлы для сжигания разных видов топлива, теплоэнергетические установки, способы организации горения, топливные смеси.

К примеру, для КПД двигателя внутреннего сгорания практически достигнут предел, хотя все еще появляются новые схемы впрыска топлива, создаются обогащенные и низкоконцентрированные смеси, которые, с точки зрения экологии, должны хорошо гореть, но при этом быть не настолько бедными, чтобы не нарушить устойчивость процесса горения. Исследователи ищут наилучшие способы соотношения топлива и кислорода, экспериментируют с двигателями, видоизменяя их конструкцию, системы подачи топлива. Но эти работы не являются прорывными, это в большей степени усовершенствования, принципиально не изменяющие процесс сжигания топлива, считает Оскар Соломонович. По его мнению, прорывы в технике бывают редко, процесс развития идет в основном поступательно.

– *Хороший пример развития – ТЭЦ, которые создавались для производства тепла, –* отмечает Рабинович. – *Сегодня активно эксплуатируются комбинированные станции, которые генерируют и электрическую, и тепловую энергию, используя паровые или газовые турбины, двигатели внутреннего сгорания. Расширяется диапазон видов топлива, он включает теперь и биомассу, и промышленные и бытовые отходы. Научный поиск не останавливается. Это непрерывный процесс совершенствования технологий.*

ХИМИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПРОДУКТОВ

Кроме использования горения в энергетике, важной областью его применения является получение материалов функционального назначения, в том числе и наноматериалов.

– Большие возможности в этом плане обнаружил метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме послыонного горения, – поясняет Оскар Соломонович. – Он был открыт в 1967 г. в отделении московского Института химической физики в г. Черноголовка Российской академии наук представителем школы Н.Н. Семёнова, ученым в области физики горения и взрыва, впоследствии академиком А.Г. Мерзжавиным и сотрудниками. Позже для развития этого направления был создан Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения. Метод СВС позволяет получать тугоплавкие неорганические соединения в системах металл-неметалл: карбиды, бориды, силициды – и является дальнейшим развитием на качественно новом уровне способа прямого синтеза соединений из элементов.

Возможно, что термин «макрокинетика» не знаком читателям журнала. Он относится к области науки, которая выявляет роль физических процессов – диффузии, конвекции, теплопередачи – в химически реагирующих системах, в том числе в случае горения, в отличие от микрокинетики, которая описывает реакции на языке чисто химических превращений. Основы макрокинетики были заложены в фундаментальных работах Н.Н. Семёнова, Я.Б. Зельдовича.

Смысл СВС – твердопламенного горения – можно пояснить на примере синтеза карбида титана. Вначале формируется смесь порошка титана и углерода, которая слегка подпрессовывается и далее поджигается; после сгорания образца во фронтальном режиме образуется готовый продукт – очень ценный термо- и химически стойкий материал. Благодаря СВС стало возможным получать широкий спектр тугоплавких соединений, которые ранее синтезировались в специально созданных для этих целей печах, требовавших разогрева до высоких температур. Но чтобы расплавить исходные реагенты, необходимо было израсходовать много энергии. А в СВС процесс идет сам, достаточно создать смесь, поджечь ее; да и реагенты могут быть не только твердыми, но находиться и в других агрегатных состояниях.

Таким образом появились более дешевые порошковые материалы, начала развиваться порошковая металлургия. В системе НАН Беларуси по этим технологиям работает Институт порошковой металлургии им. академика О.В. Романа. При высоком давлении из азота и титана получают в виде порошка известное соединение нитрид титана, который обладает такими ценными свойствами, как высокая микротвердость, химическая и термиче-

ская стойкость. Из него изготавливают тигли для бескислородной плавки металлов, износостойкие и декоративные покрытия «под золото». Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нашел применение в производстве композиций на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, оксидов металлов и неметаллов, а также, компактных керамических материалов, защитных покрытий. О.С. Рабинович констатирует, что активное освоение в последние годы новых современных методов изучения синтезируемых веществ, таких как оптическая и электронная микроскопия, атомно-спектрометрические методы, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ и другие, расширили представление о структуре, форме, размерах элементов и частиц, составляющих основу полученных в результате горения материалов, что в ряде случаев позволяет моделировать, прогнозировать их свойства, создавать материалы с заданными характеристиками.

СЖИГАНИЕ В КИПАЮЩЕМ СЛОЕ

Оскар Соломонович считает, что одна из интереснейших областей, которая многие годы разрабатывалась в лаборатории дисперсных систем, – изучение горения в кипящем слое.

– В вертикальный реактор в виде трубы засыпается инертный гранулированный материал, чаще всего обычный песок, – поясняет ученый. – Через него подается поток газа и воздуха. При определенной скорости потока в результате перепада давления песок приходит во взвешенное состояние и ведет себя как кипящая жидкость. В итоге содержимое реактора хорошо перемешивается, и если в него добавить горючие частицы топлива, к примеру уголь, измельченную биомассу, жидкие вещества, то они будут более равномерно сгорать. Эта технология важна для энергетических установок, в которых в основном используется твердое топливо.

Горением Рабинович начал заниматься в 1970-х гг. Его первые исследования были связаны с синтезом твердых материалов в волнах фильтрационного горения. Эта была работа по синтезу фторуглерода, не очень характерная для того времени тема. Фтор – сильный окислитель, более мощный, чем кислород, соединение с ним углерода использовалось тогда в литиевых аккумуляторах. Теоретические методы описания процесса фильтрационного горения твердого топлива, разработанные в этом исследовании, в последующие годы были развиты и с успехом применены к совершенно другим системам и процессам.



Лаборатория радиационно-конвективного теплообмена, где теперь трудится ученый, одна из самых молодых в институте. Ее сфера деятельности связана с такими задачами, как промышленная теплофизика и функционирование высокотемпературного оборудования (моделирование, проектирование, изготовление, наладка), тепловизионная диагностика промышленных и строительных объектов, получение новых уникальных керамических композиционных материалов и изделий из них при высоких температурах, получение дисперсных материалов (углеродные нанотрубки, стеклянные микросферы) в высокотемпературных газовых потоках, процессы и оборудование сушки различных органических материалов и субстанций. Задача лаборатории состоит не только в создании и исследовании всего перечисленного выше, но и в поддержании высокого уровня компетенции в области теплофизики и смежных научных областях.

По мнению ученого, научные достижения, бурное развитие измерительной техники и электроники, а также возможности компьютерного моделирования формируют новую реальность, как совершенствуя уже сложившиеся технологии, так и открывая возможности тонкого управления физико-химическими процессами в пламени с получением тех или иных характеристик горения. Он считает, что управление процессами горения подразумевает глубокое понимание причинно-следственных связей между различными явлениями, а значит, роль фундаментальной науки сложно переоценить. ■

Жанна КОМАРОВА

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова на протяжении всей истории своего существования с 1952 г. занимается вопросами горения. Инициатором и вдохновителем оригинального метода использования ударных волн для изучения кинетических особенностей воспламенения газов был академик Р.И. Солоухин, директор института с 1976 по 1987 г. Это один из немногих подходов, позволяющих «рассмотреть» детали очень быстрых нестационарных процессов, протекающих при зажигании и распространении детонации в газах, получить информацию о кинетике химических реакций, управлять указанными процессами. В разные годы в эту область исследований большой вклад внесли доктор физ.-мат. наук О.В. Ачасов, проф. Н.А. Фомин, проф. С.А. Жданок. В настоящее время это направление возглавляет директор Института академик О.Г. Пенязков.

Другим интересным, «фирменным» направлением исследований в ИТМО является фильтрационное горение, при котором газ, содержащий окислитель (обычно воздух) фильтруется (продувается) через пористый каркас. Каркас играет роль очень хорошего теплообменника. Он может быть либо химически пассивным, и тогда оба реагента содержатся в фильтруемом газовом потоке и процесс носит название «фильтрационное горение газов», либо топливо может содержаться в твердом каркасе, процесс называется «фильтрационное горение конденсированных сред (систем)». Особый интерес представляют так называемые «сверхадиабатические» режимы фильтрационного горения, когда из-за передачи тепла от продуктов сгорания к исходным реагентам за фронтом горения достигаются температуры, намного превышающие температуру сгорания исходных реагентов в теплоизолированном сосуде. Первым тематикой сверхадиабатического фильтрационного горения в институте начал разрабатывать Г.А. Фатеев в 1960-х гг. Большой вклад в работы этого направления внесли академик С.А. Жданок, доктора наук К.В. Доброго, И.Г. Гуревич, О.С. Рабинович, кандидаты наук С.И. Шабуня, В.В. Мартыненко, И.А. Козначеев, С.И. Футько и другие. Результаты научной деятельности, полученные в этой области, используются в технологиях добычи нефти, сжигания бедных топливных смесей, обработки и синтеза материалов.

Особое место занимают работы в области горения, выполненные членом-корреспондентом П.С. Гринчуком. Они относятся к очень важному, но еще не до конца изученному явлению перколяционного горения, при котором распространение пламени в системе, состоящей из дискретных очагов топлива, захватывает не всю систему, а происходит по кластеру очагов, которые оказываются связанными друг с другом в смысле взаимного воспламенения – перколяционному кластеру. Теория перколяционного горения очень востребована и применяется для описания лесных пожаров, процессов воспламенения аэрозолей, горения смесей твердых частиц.

И конечно, необходимо упомянуть самую традиционную область исследований процессов горения в энергетических установках малой энергетики – котлах, теплогенераторах, ТЭЦ и др. Особое место в этих исследованиях занимают процессы сжигания топлив в псевдооживленном (кипящем) слое. Это направление было создано членом-корреспондентом С.С. Забродским и продолжено в работах члена-корреспондента В.А. Бородули, докторов наук Ю.С. Теплицкого, Е.А. Пицухи. Важность исследований в области энергетического горения несомненна как для Республики Беларусь, так и для науки о горении в целом.