

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА**

На правах рукописи

**ТРОШИН КИРИЛЛ ЯКОВЛЕВИЧ**

**САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И АЛЬТЕРНАТИВНОЕ  
СЖИГАНИЕ ТРАДИЦИОННЫХ ТОПЛИВ**

01.04.17 - химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**доктора физико-математических наук**

Москва 2008

Работа выполнена в лаборатории взрывных процессов в газах и двухфазных средах Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

Рубцов Николай Михайлович

доктор физико-математических наук

Слуцкий Владислав Георгиевич

доктор технических наук

Шебеко Юрий Николаевич

Ведущая организация:

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН.

Защита состоится " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2008 г. в \_\_\_\_ час. на заседании диссертационного совета Д.002.012.02 при Институте химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: 119991 ГСП-1, Москва, ул. Косыгина 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д.002.012.02

доктор физико-математических наук

С.М. Фролов

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## **Актуальность темы.**

Работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию самовоспламенения и сжигания традиционных топлив. Этим вопросам уделялось достаточно много внимания, и, в частности, кинетике воспламенения топлив. Однако до сих пор не существует теоретически обоснованного подхода к решению задачи ускорения задержки воспламенения активными добавками.

Разработка теории промотированного воспламенения позволит организовать целенаправленный поиск оптимальных активных добавок. Важнейшая кинетическая характеристика - задержка воспламенения того или иного топлива в воздушной смеси имеет чрезвычайно важное практическое значение. Она необходима для оценки взрывоопасности смеси, для определения минимальной энергии инициирования детонации в смесях топлива с воздухом, а также для моделирования переходных процессов дефлаграционного горения в детонацию. Последнее чрезвычайно важно для разработки нового поколения пульсирующих детонационных двигателей и силовых установок на их основе, что позволит решить ряд энергетических проблем за счет повышения КПД и экономии топлива. В связи с этим необходима информация о значениях задержек воспламенения традиционных топлив в широком диапазоне давлений и температур для разработки кинетических механизмов, адекватно описывающих энергетическое выделение в топливо-воздушных смесях.

Другая энергетическая проблема связана с истощением нефтяных месторождений и уменьшением запасов нефти. Частично эта проблема может быть решена за счет синтеза жидких моторных топлив из синтез-газа. Наиболее дешевым способом получения синтез-газа представляется некаталитическая реакция парциального окисления метана (основного компонента природного газа), реализуемая в некаталитических режимах горения. На пути промышленной реализации этой реакции стоит прежде всего отсутствие информации о закономерностях горения в сверхбогатых смесях метана с воздухом или кислородом. Крупнотоннажное

производство синтез-газа возможно в некаталитических режимах горения. Однако для реализации этого процесса необходимо сжигать смеси, в которых концентрация топлива превышает верхний концентрационный предел воспламенения при нормальных условиях. Горение таких смесей практически не изученная область науки о горении, то есть необходимо исследовать альтернативное сжигание топлив, понимая под этим сжигание с целью получения не энергетического, а химического эффекта.

Таким образом, работа посвящена исследованию научных задач, связанных с ускорением самовоспламенения, определением кинетических характеристик самовоспламенения и альтернативного сжигания традиционных топлив в различных режимах, необходимых для решения ряда энергетических проблем.

### **Цели работы**

1. На примере простейшей кинетической модели воспламенения углеводородных топлив, учитывающей все основные элементарные реакции: зарождение цепи, продолжение цепи, разветвление цепи, квадратичный обрыв цепи, а также реакции с промотирующей добавкой, участвующей в зарождении и продолжении цепи, получить аналитическое решение системы дифференциальных уравнений, соответствующей рассматриваемому механизму.

2. Получить аналитическое соотношение для задержки воспламенения как функции скоростей элементарных стадий и начальных условий (температуры, концентрации и т.д.).

3. Применить полученное решение для выяснения роли константы скорости разложения промотора в случаях прямых и разветвленных цепей.

4. Применить полученное решение для задачи дискретного ускорения систем с прямыми цепями.

5. Измерить задержки воспламенения воздушных смесей пропана и разработать детальный кинетический механизм окисления углеводородов  $C_1 - C_3$ .

6. Разработать методику экспериментального исследования воспламе-

нения жидких углеводородных топлив в воздушных смесях при температурах от  $550K$  до  $1000K$ .

7. Измерить задержки воспламенения жидких нормальных алканов (пентан, гексан, декан), бензола, суррогатных топлив и авиационного керосина ТС-1 в воздушных смесях в диапазонах давлений от 1 ата до 9 ата и температур от  $550K$  до  $1000K$ .

8. Провести аналитическое сравнение результатов экспериментов с литературными данными.

9. Исходя из термодинамических и кинетических расчетов оценить ожидаемые параметры при сжигании сверхбогатых смесей метана с кислородом или воздухом, а именно, оценить температуру пламени, равновесный состав продуктов сгорания, возможное влияние начальных условий (давление и температура) на указанные параметры. Оценить время выхода продуктов сгорания на равновесный состав и указать возможные пути сокращения этого времени.

10. Экспериментальными методами измерить скорости нормального распространения пламени в богатых смесях метана с кислородом и воздухом. Экспериментально установить роль турбулентного горения в распространении пламени в сверхбогатых смесях. Исследовать режимы самовоспламенения. Установить выход целевых продуктов в различных режимах горения.

11. Определить выход сажи и указать возможные пути её подавления. Исследовать свойства сажи.

### **Научная новизна**

Проблема ускорения воспламенения реагирующих газовых смесей с помощью активных добавок (промоторов) долгое время привлекала внимание исследователей. Было исследовано влияние различных классов химических соединений на ускорение воспламенения тех или иных реагирующих систем. Была установлена различная степень воздействия промоторов на сокращение задержки воспламенения. Сложилось мнение, что, чем выше собственная скорость разложения промотора, тем эффективнее его воздействие на самовоспламеняющуюся систему.

Не существовало математической модели, хотя бы формально описывающей влияние активных добавок на протекание цепного воспламенения. В работе впервые предложена математическая модель цепного самовоспламенения реагирующей среды с прямыми и разветвленными цепями в присутствии промотора. В результате решения системы дифференциальных уравнений, соответствующей упрощенному кинетическому механизму в присутствии промоторов разного класса, получено аналитическое решение, позволяющее оценивать характер поведения задержки воспламенения в зависимости от начальных условий, константы скорости реакции, в которой расходуется промотор, и констант скоростей элементарных стадий.

Аналитическое решение позволяет утверждать, что в зависимости от собственных термодинамических и кинетических свойств системы возможны различные режимы промотирования. Так, например, в системах с низким тепловым эффектом и высокой скоростью рекомбинации активных центров возможно существование оптимального промотора. В этом случае существует оптимальный промотор, обеспечивающий максимальную скорость воспламенения. Для систем, обладающих высоким тепловыделением и низкой скоростью рекомбинации активных центров, не существует оптимальной активной добавки. Однако и в этом случае задержка воспламенения системы имеет ограниченное значение.

Впервые проведено измерение задержек воспламенения жидких углеводородных топлив в воздушных смесях в широком температурном диапазоне от  $550\text{K}$  до  $1030\text{K}$  и давлениях от  $1\text{ата}$  до  $9\text{ата}$ . Во всех случаях обнаружены области отрицательного температурного коэффициента. Сравнение с литературными данными позволяет утверждать, что для традиционных топлив повышение давления приводит к смещению области отрицательного температурного коэффициента в более высокий температурный диапазон. На начальном участке низкотемпературного воспламенения начальное давление практически не влияет на величину периода индукции. В области отрицательного температурного коэффициента начальное давление оказывает значительное воздействие на

величину задержки воспламенения, в то время, как температура несущественно влияет на этот параметр.

Экспериментальные исследования впервые показали, что суррогатные топлива на основе  $n$ -гексана,  $n$ -декана и бензола в определенных температурных условиях воспламеняются аналогично авиационному керосину.

Горение сверхбогатых смесей углеводородов, т.е. смесей, в которых содержание топлива превышает верхний концентрационный предел воспламенения при нормальных условиях, остается практически не изученным, как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения.

Впервые проведено экспериментальное исследование сжигания сверхбогатых смесей метана в воздухе и кислороде. Измерены скорости ламинарного горения таких смесей, исследовано самовоспламенение и их турбулентное сжигание. Определён выход продуктов сгорания в различных режимах горения. Установлен выход сажи при горении сверхбогатых смесей метана с кислородом. Показано подавляющее действие паров воды и синтез-газа на выход сажи.

Впервые изучены свойства сажи, возникающей при сжигании сверхбогатых смесей. Показана возможность формирования углеродных наноструктур при горении метана.

### **Теоретическое и прикладное значение**

Математическая модель промотированного воспламенения реагирующих систем дает представление о роли отдельных стадий в общем процессе воспламенения. Теоретическое решение даёт возможность целенаправленного поиска оптимальных промоторов.

Экспериментально измеренные задержки воспламенения дают представление о воспламенении традиционных углеводородных топлив в широком диапазоне температур и давлений. Кроме того, измеренные значения задержек воспламенения пополняют экспериментальную базу данных по задержкам воспламенения, необходимую для отладки детальных и глобальных кинетических механизмов воспламенения углеводородов.

Результаты экспериментального исследования сжигания сверхбогатых

смесей метана с воздухом и кислородом, во-первых, дают представление о ранее не изученной области науки о горении, а, во-вторых, позволяют разработать рекомендации для промышленной реализации реакции парциального окисления метана в некаталитических режимах горения.

### **Основные положения, представленные к защите**

1. Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений, соответствующей кинетической модели промотированного воспламенения с прямыми и разветвленными цепями.

2. Установленная аналитическим решением возможность существования режимов оптимального промотирования.

3. Установленный аналитическим решением критерий определения оптимального промотора, который формулируется равенством характерного времени реакции расходования промотора и характерного времени выхода системы на уровень квазистационарной концентрации активных центров.

4. Эмпирическое глобальное соотношение для задержки воспламенения воздушных смесей пропана в широком диапазоне температур и давлений.

5. Методика экспериментального измерения задержек воспламенения жидких углеводородных топлив в условиях статической установки перепускного типа.

6. Результаты экспериментального исследования воспламенения жидких углеводородных топлив.

7. Результаты аналитического сравнения собственных экспериментов и литературных данных.

8. Результаты термодинамических и кинетических расчетов сжигания сверхбогатых смесей метана в кислороде и воздухе.

9. Результаты экспериментального исследования сжигания сверхбогатых смесей метана с кислородом и воздухом в различных режимах горения.

10. Результаты экспериментального исследования сажеобразования и углеродных наноструктур при горении сверхбогатых смесей метана с



кислородом и воздухом.

### **Апробация результатов работы.**

Результаты, представленные в диссертации докладывались на следующих научных конференциях и симпозиумах:

Всесоюзная научная конференция "Проблемы совершенствования рабочих процессов в двигателях внутреннего сгорания". Москва, 1986.

Всесоюзная конференция по ингибированию цепных реакций. Черно-голова, 1986.

8-й Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Ташкент, 1986.

22-d Symposium (international) on combustion. Seattle, USA, 1988.

9-й Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Чернооголова, 1989.

XI International Symposium on combustion. Polsha, 1989.

13-th International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems. Japan, 1991.

International colloquium on the advanced computation and analysis of combustion. Moscow, 1997.

Международная научно-техническая конференция "Решение экологических проблем в автотранспортном комплексе" (Enviromental solution in autotransport). Москва, 1998.

Всероссийская научная конференция "Физико-химические проблемы сжигания углеводородных топлив". Москва, 1998.

12-й Симпозиум по горению и взрыву. Чернооголова, 2000.

Semenov memorial. International Symposium on Combustion and Atmospheric Pollution. St.- Petersburg, 2003.

41-th International petroleum conference. Bratislava, Slovak Republik, 2003.

III Международный симпозиум. "Фуллерены и фуллереноподобные структуры". Минск, 2004.

Zel'dovich Memorial. International Conference on Combustion and Detonation. Moscow, 2004.

Третья Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология." Москва, 2004.

Физико-химические основы новейших технологий XXI века. Международная конференция, посвященная 60-летию создания Института физической химии Российской академии наук. Москва, 2005.

The Second International Symposium on Nonequilibrium Processes: Combustion and Atmospheric Phenomena. Sochi, 2005.

The Fifth International Colloquium on Pulsed and Continuous Detonation. Moscow, 2006.

”Химическая технология”. Международная конференция по химической технологии ХТ07 (посвящается 100-летию со дня рождения Николая Михайловича Жаворонкова). Москва, 2007.

The Third International Symposium on Nonequilibrium Processes: Combustion, Plasma and Atmospheric Phenomena. Sochi, 2007.

21-th International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems. Poitiers, France, 2007.

XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва, 2007.

Результаты диссертации неоднократно докладывались на ежегодных научных конференциях Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, а также на ”Межинститутском семинаре по катализу” в ноябре 2007 г.

**Публикации.** Основные результаты получены лично автором и опубликованы в 51 работе, список которых приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из 9 глав, введения и выводов. Объем работы составляет 357 страниц, включая 78 рисунков, 16 таблиц и списка литературы, содержащего 144 работ.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **ЧАСТЬ I. Ускорение цепно-теплового воспламенения**

#### **Глава 1. Литературный обзор и постановка задачи**

В первой главе диссертации приведен обзор работ, посвященных теоретическому и экспериментальному исследованию цепного и теплового взрыва или, что то же самое, воспламенения, являющегося неотъемлемой частью распространения волн горения во всех режимах. В класси-

ческих работах Н.Н. Семенова, О.М. Тодеса, Д.А. Франк-Каменецкого и Я.Б. Зельдовича уделено огромное внимание природе цепного и теплового взрыва.

Влиянию активных (промотирующих) добавок на процесс ускорения цепного и теплового взрыва уделялось большое внимание со стороны исследователей. Экспериментальными методами показано влияние добавок химических соединений различных классов на ускорение самовоспламенения.

Процессы горения углеводородов, как правило, протекают по цепно-тепловому механизму. К сожалению, до сих пор не существует математической теории промотирования воспламенения углеводородных топлив. В современных теоретических работах воздействие активных добавок на процесс воспламенения исследуется путем введения соответствующих частиц в детальные механизмы конкретного топлива.

В работах [3-6], [8], [10], [14], [16], [19], [20] последовательно развивался подход к математической теории промотированного самовоспламенения на основе простейшего кинетического механизма.

В первой части диссертационной работы рассматривается аналитическое решение математической модели простейшего кинетического механизма промотирования цепно-теплового воспламенения.

## **Глава 2. Простейшая математическая модель цепно-теплового воспламенения систем с активными добавками**

### **Выбор кинетической схемы**

Поскольку рассматривается простейший кинетический механизм, то ограничимся основными стадиями цепного процесса. Механизм будет включать стадию зарождения цепи, стадию продолжения цепи, стадию разветвления цепи и стадию квадратичного обрыва цепи, характерную для условий воспламенения углеводородов.

Этот механизм необходимо дополнить реакциями промотора, в которых активная добавка расходуется с образованием активных центров.

Это может быть реакция мономолекулярного разложения промотора, а также бимолекулярная реакция активной добавки с радикалами.

До определенной стадии решения возможно рассмотрение реагирующей системы с одновременным присутствием обоих типов промоторов.

### **Математическая модель и основные допущения.**

Математическая модель строится на основе системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций частиц, принимающих участие в модельном кинетическом механизме, и тепловом уравнении, дополненных начальными условиями.

Прежде всего, необходимо отметить, что все задачи рассматриваются применительно к условиям адиабатического взрыва. Предполагается, что цепи достаточно длинные и тепловыделение происходит на стадии продолжения цепи. Также предполагается, что реакция протекает в газовой среде, состояние которой описывается уравнением для идеального газа.

Решение системы будем искать на интервале времени, соответствующем задержке воспламенения  $\tau$ . Это позволяет сделать некоторые физически оправданные допущения, которые дают возможность линеаризовать и значительно упростить систему дифференциальных уравнений.

Во-первых, будем предполагать, что в течение времени задержки воспламенения  $\tau$ , расход топлива так мал, что соответствующее повышение температуры  $\Delta T$  не приводит к значительному изменению величины всех констант скоростей реакций  $k_i$ ,  $k_b$ ,  $k_t$ ,  $k_5$ , и  $k_6$ , которые можно считать неизменными до самого окончания периода индукции. Во-вторых, будем предполагать ступенчатый характер расходования каждой из активных добавок. То есть в течение характерного времени расходования промотора  $t_a$  его концентрация постоянна, а по истечении этого времени обращается в ноль.

Возможно, что характерное время расходования активных добавок  $t_a$  может быть больше или меньше периода индукции  $\tau$ . В связи с этим допущением целесообразно рассматривать два режима самовоспламенения с активными добавками:

1-й режим, когда характерное время расходования активной добавки  $t_a$  больше или равно периоду индукции  $\tau$ . Условно назовём его режимом

”медленного” превращения активной добавки.

2-й режим, когда характерное время  $t_a$  меньше периода индукции. Условно - режим ”быстрого” превращения активной добавки.

Решение математической модели рассмотрим для двух возможных режимов.

### **Режим ”медленного” превращения активной добавки.**

Сделанные допущения позволяют получить аналитическое решение, т.е. получить зависимости концентрации радикалов и температуры от времени на интервале времени  $0 \leq t \leq \tau$  для случая, когда  $\tau \leq t_a$ . Показано, что концентрация активных центров асимптотически стремится к уровню квазистационарной концентрации радикалов.

### **Режим ”быстрого” превращения активной добавки.**

В этом случае характерное время расщепления  $t_a$  меньше периода индукции. На интервале времени от  $0 \leq t \leq t_a$  зависимость концентрации активных центров и температуры от времени уже определена.

На интервале времени  $t_a \leq t \leq \tau$  приходится искать новое решение системы дифференциальных уравнений, поскольку в момент времени  $t_a$  меняются начальные условия и некоторые коэффициенты, так как концентрация промотора обращается в ноль.

Однако и в этом случае возможно найти аналитическое решение и получить трансцендентное уравнение для определения задержки воспламенения.

Рассмотрение крайних случаев показывает возможность существования реагирующих систем разных типов. К первому типу можно отнести высокореакционные системы, которые характеризуются высоким энерговыделением на стадии продолжения цепи, низкой скоростью рекомбинации активных центров и т.д. В таких системах формальное бесконечное увеличение константы скорости реакции, в которой расходуется активная добавка, приводит к монотонному уменьшению задержки воспламенения, которое стремится к предельной величине.

Для систем низкорреакционных, в которых характерно низкое энерговыделение и высокая скорость рекомбинации активных центров, суще-

ствуется оптимальное значение промотора. Увеличение или уменьшение скорости реакции расходования промотора относительно оптимального значения вызовет увеличение задержки воспламенения. Действительно, высокая скорость реакции, в которой расходуется промотор, приведет к резкому увеличению концентрации активных частиц в системе и исчезновению промотора. Однако за счет высокой скорости гибели активных центров их концентрация в системе резко снижается, следствием чего является низкая эффективность промотора.

### **Характерное время выхода системы на квазистационарный уровень концентрации активных центров**

Асимптотический характер функции  $r(t)$  (см. рис. 1) ставит вопрос о характерном времени выхода концентрации активных центров на уровень квазистационарной концентрации.

Анализ зависимости концентрации активных центров от времени, полученных для обоих режимов промотирования, показал, что за характерное время выхода системы на уровень квазистационарной концентрации радикалов можно выбрать время равное обратной величине абсолютного значения наименьшего корня характеристического уравнения.

Значение концентрации активных центров в момент этого времени может отличаться от квазистационарного уровня не более, чем на 24%.

Таким образом, в течение периода индукции воспламеняющаяся система стремится восстановить квазистационарный уровень концентрации активных центров независимо от их начальной концентрации.

Независимо от уровня начальной концентрации активных центров, система практически одновременно приближается к уровню квазистационарной концентрации радикалов, т.е. время восстановления динамического равновесия между скоростями зарождения активных центров и их рекомбинацией не зависит от уровня их начальной концентрации.

### **Оптимальный промотор**

Как уже отмечалось возможны системы, в которых промотирующие добавки могут обладать оптимальной константой скорости реакции, в которой они расходуются.

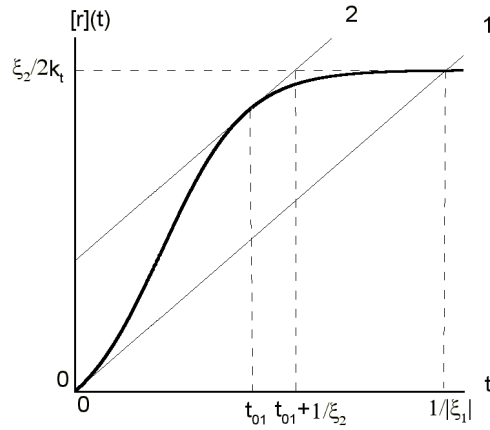


Рис. 1: Зависимость концентрации активных центров от времени. Точка пересечения касательной 1 с асимптотой соответствует характерному времени выхода системы на уровень квазистационарной концентрации радикалов. 2 - параллельная касательная к функции  $[r](t)$ , проведенная из точки  $[t_{01}, [r](t_{01})]$

Естественно полагать, что в этом случае за оптимальный промотор следует принимать такую активную добавку, характерное время расщедования которой равно задержке воспламенения промотированной системы.

В настоящей работе рассматриваются два возможных типа промоторов. Один распадается в мономолекулярной реакции с константой скорости  $k_5$ . В этом случае характерное время расщедования активной добавки можно считать равным  $t_a = \frac{1}{k_5}$ .

И второй, который расщедуетя в бимолекулярной реакции с константой скорости  $k_6$ . В этом случае за характерное время расщедования добавки  $[C]_0$  будем принимать время  $t_a$ , в течение которого её концентрация уменьшается в  $e$  раз. Получена оценка этого времени.

Всё это позволило определить оптимальную константу скорости реакции, в которой расщедуетя промотор.

Здесь же имеет смысл ввести понятие эффективности  $\eta$  оптимального промотора или способа стимулирования самовоспламенения, под которой будем понимать отношение величин задержки воспламенения непромотированного воспламенения к задержке воспламенения этой же системы, промотированной или стимулированной каким-либо способом.

## **Самовоспламенение без активных добавок. Собственное воспламенение**

Для определения эффективности промотора необходимо знать задержку воспламенения непромотированной системы, для нахождения которой использовано уже полученное решение.

В дальнейшем при рассмотрении случаев промотированного воспламенения систем с добавками того или иного сорта с прямым или разветвленным механизмом воспламенения воспользуемся полученным решением, поскольку во всех этих задачах соответствующие системы дифференциальных уравнений отличаются лишь значениями коэффициентов.

### **Глава 3. Ускорение цепно-теплового самовоспламенения при неразветвленном механизме процесса.**

#### **Собственное самовоспламенение при неразветвленном цепно-тепловом механизме процесса.**

Прежде всего рассмотрено непромотированное цепно-тепловое воспламенение при неразветвленном механизме процесса.

Общее решение, полученное в главе 2, дало возможность получить соотношение для определения задержки воспламенения.

Оказалось, что в рассмотренном случае задержка воспламенения тем больше, чем больше скорость реакции обрыва цепи. И тем меньше, чем выше скорость реакции зарождения цепи. Эти две реакции определяют уровень квазистационарной концентрации активных центров. Чем выше уровень их квазистационарной концентрации, тем короче задержка воспламенения. Очевидна роль реакции продолжения цепи, в которой происходит тепловыделение. Чем выше скорость этой стадии (константа  $k_c$ ), тем быстрее выделение тепла и, следовательно, короче задержка воспламенения.

Задержка воспламенения прямо пропорциональна теплоёмкости среды и обратно пропорциональна тепловому эффекту реакции.

#### **Промотированное самовоспламенение при неразветвленном цепно-тепловом механизме процесса.**

Рассматривается роль мономолекулярного разложения промотирую-



шей добавки в неразветвленном цепном механизме воспламенения горючей системы. Оказалось, что все зависимости задержки воспламенения от константы скорости, установленные в общем случае, находят подтверждение и здесь.

В случае низкорреакционных систем задержка воспламенения имеет минимум в зависимости от величины константы  $k_5$ .

В случае высокорреакционных систем увеличение константы скорости разложения промотора  $k_5$  влечет за собой сокращение задержки воспламенения до предельного значения. Это связано с тем, что в данном случае концентрация дополнительных активных центров, возникших за счет разложения промотора, не может превышать концентрацию самого промотора.

### **Сравнение аналитического решения с результатами численного расчета**

Было проведено сравнение результатов аналитического решения с численным решением в адиабатических условиях на примере реальных систем. В качестве примера были рассмотрены взаимодействие водорода с хлором и распад ацетальдегида, проявляющие все черты неразветвленной реакции.

Численные расчеты были выполнены с учетом зависимости констант скоростей элементарных стадий от температуры. Проведено сравнение результатов аналитического и численного решений см. рис. (2).

Оказалось, что аналитическое решение примерно на 50% завышает результаты по задержкам воспламенения. Обращает на себя внимание то, что на начальном участке предвзрывного разогрева аналитическая зависимость температуры от времени совпадает с результатом численного решения и лишь при значительно большем подъеме температуры начинается отклонение от численного решения. Это, прежде всего, связано с тем, что аналитическое решение не учитывает влияния изменения температуры на изменение констант скоростей элементарных стадий.

Расхождение на 50% не говорит о степени точности аналитического решения, поскольку оно было получено с использованием эмпирическо-

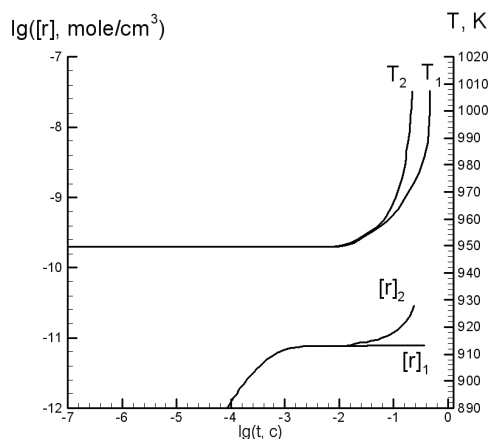


Рис. 2: Зависимость температуры  $T$  и концентрации радикалов  $[r]$  от времени.  $T_1$  и  $[r]_1$  - аналитическое решение;  $T_2$  и  $[r]_2$  - численное решение

го критерия  $\Delta T = nRT_0^2/E_{ef}$  для оценки момента окончания периода индукции, в котором параметр  $n = 1.2$  [1]. В работе Франк-Каменецкого отмечается, что к моменту окончания периода индукции повышение температуры  $\Delta T = RT_0^2/E_{ef}$ . Выбор конкретной величины  $n$  не влияет на справедливость аналитического решения, поскольку входит в выражение для определения величины  $\tau$  в виде постоянного множителя.

### **Неразветвленное цепно-тепловое воспламенение с начальной концентрацией активных центров.**

При рассмотрении режима "быстрого" расходования промотора возникла необходимость исследовать предельный случай формального бесконечного увеличения константы скорости разложения промотора. Такое формальное увеличение константы  $k_5$ , по сути, соответствует мгновенному разложению промотора, или, что то же самое, промотированному воспламенению системы с начальной концентрацией активных центров.

В этом случае процесс самовоспламенения описывается уже рассмотренной системой дифференциальных уравнений с другими начальными условиями. Решение системы с новыми начальными условиями проведем также, как это делалось выше.

Результаты аналитического решения показывают, что, чем ниже скорость рекомбинации активных центров, тем эффективнее влияние на са-

мовоспламенение внешнего воздействия, создающего в горючей среде некоторый начальный уровень концентрации свободных радикалов.

Примечательно, что константа скорости зарождения цепи не влияет на эффективность рассмотренного способа ускорения воспламенения, в то время, как задержка самовоспламенения обратно пропорциональна квадратному корню из ее величины. Это, прежде всего, связано с тем, что в рассмотренном способе ускорения цепной реакции искусственно созданный начальный уровень концентрации активных центров никак не связан с собственной стадией зарождения цепи. Тем не менее, от величины этой константы зависит время установления уровня квазистационарной концентрации активных центров.

### **Периодическое стимулирование неразветвленных цепных реакций при самовоспламенении**

Рассматривается аналитическое решение задачи о периодическом с периодом  $\Delta t$  внешнем воздействии на реагирующую систему, вызывающем мгновенное появление в ней активных центров в количестве, превышающем уровень их квазистационарной концентрации. Предполагается, что при каждом акте внешнего воздействия в момент времени  $t_i$  в горючую систему вводится одно и то же количество активных центров, что создает определенный уровень их концентрации.

Оказалось, что в случае периодического ускорения самовоспламенения существенным фактором, влияющим на эффективность такого способа, является частота внешнего воздействия на горючую систему или период времени  $\Delta t$  между двумя последовательными актами внешнего воздействия. Результаты аналитического решения проверялись численными расчетами.

На рис. (3) представлены результаты численного решения при начальной температуре  $T_0 = 950K$  и различных частотах введения в систему свободных радикалов. Если характерное время выхода ее на квазистационарный режим больше времени задержки воспламенения, то в этом случае для ускорения самовоспламенения системы достаточно одной начальной "инъекции" радикалов.

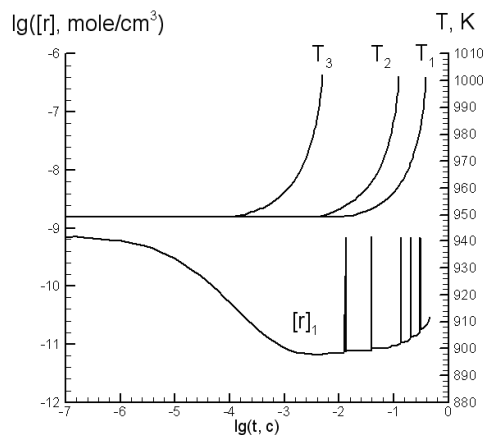


Рис. 3: Зависимость температуры  $T$  от времени для различных частот "инъекции" радикалов:  $T_1 - \nu = 20\text{Гц}$  ( $\Delta t = 0.05\text{с}$ ),  $T_2 - \nu = 1161\text{Гц}$  ( $\Delta t = 8,6110^{-4}\text{с}$ ),  $T_3 - \nu = 10^6\text{Гц}$  ( $\Delta t = 10^{-6}\text{с}$ ),  $r_1$ - концентрация радикалов для случая  $\nu = 20\text{Гц}$

В системах с высокими скоростями рекомбинации радикалов дискретный способ ускорения процесса самовоспламенения может быть эффективен лишь в том случае, если частота, с которой вводятся в систему дополнительные радикалы, обеспечивает поставку их новой порции не позже, чем к тому моменту времени, когда их концентрация упадет до уровня квазистационарной.

#### **Глава 4. Ускорение цепно-теплового самовоспламенения при разветвленном механизме процесса.**

В главе 2 с рядом допущений получено аналитическое решение системы дифференциальных уравнений, соответствующей выбранному кинетическому механизму. Однако наличие двух разных типов активных добавок усложняет полученное решение и затрудняет его анализ, что не дает возможности сделать выводы о роли того или иного промотора в ускорении самовоспламенения реагирующих систем, определить кинетические характеристики оптимального промотора и его эффективность.

#### **Промотирование разветвленных цепных реакций ускорением стадии зарождения цепей**

Аналитическое решение показывает, что рассматриваемый способ ускорения самовоспламенения путем введения дополнительной стадии зарождения цепи, может оказаться мало эффективным. Поскольку кон-

центрация promotora  $[B]_0$ , как правило, не превышает нескольких процентов от концентрации топлива, а константа скорости разложения promotora  $k_5$  не может быть очень высокой из соображений его стабильности при нормальных условиях, этот способ ускорения воспламенения может быть эффективным лишь в системах с большим значением константы скорости квадратичного обрыва цепи  $k_t$  и низкой константой скорости разветвления цепи  $k_b$ , то есть в низкорационных системах.

На рисунке (4а) линиями представлена зависимость концентрации радикалов от времени при различных  $k_5$ . Результаты аналитического решения хорошо согласуются с численными расчетами.

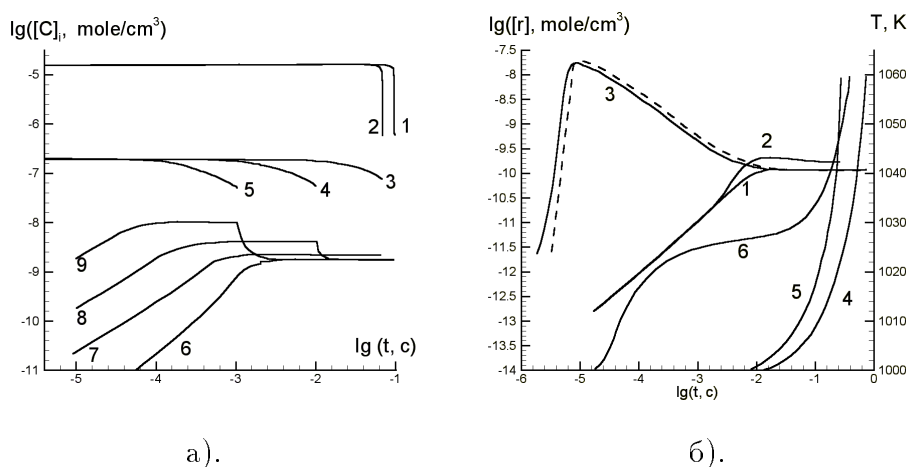


Рис. 4: Рис. а) Зависимости концентраций вещества  $A$  (1, 2), promotora  $B$  (3-5) и радикалов  $r$  (6-9) от времени для различных значений константы скорости разложения promotora  $k_5$ : 1, 6 -  $k_5 = 0$ ; 2, 3, 7 -  $k_5 = 10$ ; 8 -  $k_5 = 10^2$ ; 5, 9 -  $k_5 = 10^3 \text{c}^{-1}$  Рис. б) Зависимости концентрации радикалов  $[r]$  (1-3) и температуры  $T$  (4-6) от времени для различных значений константы скорости исчезновения promotora  $k_6$ : 1, 4 -  $k_6 = 0$ ; 2, 5 -  $k_6 = 1.0 \cdot 10^{10} \text{cm}^3/(\text{моль} \cdot \text{c})$ ; 3, 6 -  $k_6 = 1.0 \cdot 10^{14} \text{cm}^3/(\text{моль} \cdot \text{c})$ . Константа скорости рекомбинации радикалов  $k_6 = 1.0 \cdot 10^{12} \text{cm}^3/(\text{моль} \cdot \text{c})$

Эффективный промотор обеспечивает более высокую квазистационарную концентрацию радикалов, чем в непромотированном режиме. Максимальная величина эффективности  $\eta = 1.2$ .

### Промотирование разветвленных цепных реакций ускорением стадии разветвления цепей

Рассматривается возможность стимулирования самовоспламенения таких систем путем введения активных добавок, которые играют роль

дополнительного разветвляющего агента.

Решение показывает, что и в этом случае справедливы зависимости величины задержки воспламенения от константы скорости реакции, в которой расходуется промотор. В этом случае эффективность промотора может достигать значений 2-3.

На рис. (4б) приведены зависимости концентраций радикалов и температуры от времени. Сплошные линии - результаты численного расчета. Штриховая линия - аналитические зависимости.

Видно, что высокая скорость реакции расходования промотора и высокая скорость рекомбинации активных центров может привести к стадийному воспламенению.

## **Часть II Воспламенение углеводородных топлив**

### **Глава 5. Экспериментальные методы измерения задержки воспламенения**

#### **Метод статической установки перепускного типа**

Описана методика измерения задержек воспламенения в статической установке перепускного типа. Показано, что особенностью метода является динамика прогрева смеси, накладывающая свои ограничения на диапазон измеряемой величины.

#### **Температурные измерения в реакторе перепускной установки**

Путем прямого измерения температуры с помощью тонких термопар (25-50 мкм) исследована динамика прогрева газа и одновременного подъема давления внутри реактора на стадиях перепуска, прогрева и взрыва смеси.

В первые моменты времени после окончания перепуска холодной смеси в реактор в нем устанавливается турбулентное движение газа. К тому моменту времени, когда вихревое движение прекращается, распределение температуры в реакторе нельзя считать равномерным. В центре вихревого движения сосредотачиваются наиболее горячие порции газа, а на оси реактора, т.е. на периферии вихревого движения, наиболее плотные холодные порции.

Результатом такого распределения температуры является то, что са-

мовоспламенение горючей смеси, в первую очередь, происходит не в центре реактора, а в областях, смещённых к его стенкам, где температура смеси максимально близка к температуре стенок реактора. Иными словами, измеренную задержку воспламенения можно относить к заданной температуре реактора.

Измерение задержек воспламенения в статических установках перепускного типа можно проводить в тех условиях, когда продолжительность стадии быстрого прогрева смеси не превышает периода индукции, т.е. достоверными можно считать задержки воспламенения более 0.1 с.

### **Измерение задержек воспламенения жидких углеводородов по методу статической установки**

При исследовании систем на основе жидких топлив и газофазного окислителя, исключающих предварительное перемешивание паров жидкости с газом, использовался следующий прием. Жидкость, в количестве необходимом для создания заданной концентрации топлива в смеси, подавалась в предварительно нагретый до заданной температуры и вакуумированный реактор, лишь после этого в реактор перепускался подогретый воздух. Температура в перепускном сосуде не превышала температуру самовоспламенения исследуемых углеводородов и составляла  $T = 473K$ . Предварительный подогрев воздуха в перепускном сосуде ускоряет прогрев смеси до температуры стенки  $T_0$  в реакторе. Раздельная подача топлива и окислителя исключает влияние на воспламенение таких явлений как дробление и испарение капель. Влияние процесса перемешивания паров топлива с воздухом на величину задержки воспламенения проверяли на примере воспламенения заранее перемешанной смеси пропана с воздухом и смеси пропана с воздухом, формирующейся в реакторе при их раздельной подаче.

Сравнение результатов измерений показало, что в контрольных экспериментах задержки воспламенения различаются не более, чем в два раза, что находится в пределах точности измерения задержек воспламенения по данной методике.

## **Глава 6. Воспламенение воздушных смесей углеводородов.**

## Пропан

В настоящей работе предпринята попытка получить соотношение, выражающее зависимость задержки воспламенения пропано-воздушных смесей от их состава и начальной температуры на основе экспериментальных методик, с одной стороны, чувствительных к изменению состава смеси, а с другой стороны, позволяющих перекрыть диапазон температур от  $800\text{K}$  до  $1500\text{K}$ .

Для этого были использованы результаты измерения задержек воспламенения бедных стехиометрических и богатых смесей в высокотемпературной области, полученные А.В. Пчельниковым на ударной трубе в смесях пропана с воздухом при температурах от  $1005\text{K}$  до  $1500\text{K}$  и давлениях от 2.4 до 17.2 ата.

В области низких температур от  $800\text{K}$  до  $1050\text{K}$  и давлениях от 1.0 ата до 1.4 ата эксперименты проводились на статической установке. Исследовали смеси бедных, стехиометрических и богатых составов.

Полученный таким образом массив данных был обработан методом наименьших квадратов. Найденное в результате глобальное соотношение имеет вид:

$$\tau = 2.4 \cdot 10^{-15} [C_3H_8]^{0.55} [O_2]^{-1.26} [N_2]^{-0.15} e^{\frac{41300}{RT}} \text{ с.} \quad (1)$$

Величина среднеквадратичного отклонения составляет  $\pm 33\%$ . Коэффициент избытка воздуха может меняться от  $\alpha = 0.5$  до  $\alpha = 5$ . Допустимые давления от 1 ата до 17 ата. Диапазон температур от  $800\text{K}$  до  $1500\text{K}$ .

### **Кинетическое моделирование окисления простейших алканов $C_1 - C_3$ в воздушных смесях**

В работе предлагается механизм, применимый к окислению простейших углеводородов  $C_1 - C_3$  в кислороде или воздухе. Метод построения и сам механизм подробно описан в работе [25].

Расчеты, выполненные по предложенному детальному механизму, показывают, что в области высоких температур наблюдается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений задержек воспла-



менения. В области низких температур необходимо учитывать прогрев холодной смеси до температуры стенок реактора во времени. Моделирование самовоспламенения в области низких ( $800\text{K} - 1000\text{K}$ ) температур с учетом процесса прогрева смеси до заданной температуры дает основание полагать, что к моменту окончания прогрева исходной смеси в ней образуется достаточно большое количество  $\text{H}_2\text{O}_2$  и других активных частиц, способных оказывать промотирующее действие на воспламенение смеси. Расчеты, выполненные таким образом, объясняют наблюдаемое снижение эффективной энергии активации в области низких температур.

Выполнены расчеты состава продуктов сгорания метана и пропана в воздухе при начальных давлениях  $P_0 = 40$  ата и температуре  $T_0 = 723\text{K}$ . Расчеты были выполнены в широком диапазоне концентраций топлив. Сравнение результатов расчета показало хорошее совпадение.

#### ***n*-Пентан, *n*-гексан, *n*-декан**

По методике, позволяющей определять задержки воспламенения в жидких углеводородах, в диапазоне температур от  $550\text{K}$  до  $1030\text{K}$  измерены задержки воспламенения воздушных стехиометрических смесей углеводородов алканового ряда: *n*-пентана, *n*-гексана, *n*-декана.

В рассмотренном температурном диапазоне оказались достаточно близки не только задержки воспламенения, но и закономерности самовоспламенения рассмотренных алканов.

Характерная картина задержек воспламенения воздушных смесей *n*-гексана в широком диапазоне температур и давлений показана на рисунке 5.

#### **Бензол**

Бензол - простейший углеводород из класса ароматических соединений входит в состав традиционных жидких моторных топлив нефтяного происхождения. В данной работе на статической установке перепускного типа в диапазоне температур от  $660\text{K}$  до  $1020\text{K}$ , давлениях 1 и 3 ата измерены задержки воспламенения стехиометрических смесей бензола и воздуха.

Оказалось, что в диапазоне давлений от 1 до 3-х ата задержки воспла-

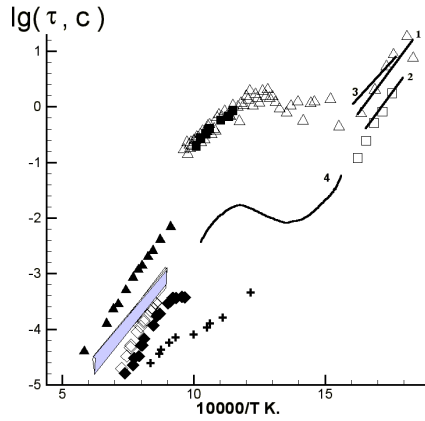


Рис. 5: Температурная зависимость задержек воспламенения смесей *n*-гексана с воздухом:  $\Delta$  - 1 ата,  $\square$  - 9 ата - результаты настоящей работы. Прочие символы и линии - результаты других авторов  $\blacksquare$  - 1-ата, перепускная установка. Прямые - воздушная смесь с разным содержанием *n* -  $C_6H_{14}$ , 1- 3.6%*n* -  $C_6H_{14}$ , 2- 1.8%*n* -  $C_6H_{14}$  3- 2.4%*n* -  $C_6H_{14}$  и 3.1%*n* -  $C_6H_{14}$ , перепускная установка. Кривая 4-9 ата - установка быстрого сжатия. Затененная область - 9-12 ата, ударная труба;  $\blacktriangle$  - 11-12 ата, ударная труба;  $\diamond$  - 11 ата,  $\blacklozenge$  - 56 ата, + - 220 ата -ударная труба.

менения практически не зависят от начального давления и описываются следующим глобальным соотношением.

$$\tau = 1.72 \cdot 10^{-7} e^{\frac{60000}{RT}} \text{ c.} \quad (2)$$

### Суррогатные топлива на основе *n*-гексана и *n*-декана

Суррогатные топлива на основе смесей *n*-гексана, *n*-декана и бензола являются моделями моторных топлив, приближаясь по своим физическим и кинетическим свойствам к авиационному керосину ТС-1. Ограниченность количества компонентов суррогатных топлив позволяет разрабатывать как детальные, так и глобальные кинетические механизмы [43] их воспламенения в среде окислителя.

Настоящее исследование было проведено в условиях статической установки при температурах от 530K до 1030K и давлениях 1 и 9 ата. Измерены задержки воспламенения суррогатных топлив следующего состава: 20% *n*-гексана + 80% *n*-декана, 20% бензола + 80% *n*-декана и тройной смеси: 9.1% *n*-гексана + 18.2% бензола + 72.7% *n*-декана.

Добавки *n*-гексана и бензола оказывают незначительное влияние на

величину задержки воспламенения *n*-декана в воздушных смесях. Обращает на себя внимание тот факт, что рассмотренная область воспламенения суррогатных топлив, как и в случае основных компонентов, может быть разделена на три основные области. Все явления, наблюдаемые при горении основных компонентов, обнаружены и при воспламенении суррогатов.

### **Авиационный керосин ТС-1**

В настоящей работе в диапазоне температур от  $530\text{K}$  до  $1020\text{K}$  и давлениях 1 и 2 ата измерены задержки воспламенения воздушных стехиометрических смесей паров авиационного керосина ТС-1, а также паров смесей 95% керосина+5% изо-пропилнитрата (ИПН).

Эксперименты показали те же физико-химические закономерности воспламенения, которыми обладают отдельные компоненты керосина. Характерны три области низкотемпературного воспламенения в рассмотренном диапазоне температур.

Влияние промотирующей добавки ИПН в разных температурных областях существенно различно. В области низких температур от  $530\text{K}$  до  $624\text{K}$  энергия активации процесса воспламенения несколько увеличивается. В области средних температур от  $720\text{K}$  до  $820\text{K}$  влияние добавок ИПН особенно существенно, так, например, при начальном давлении 2 ата задержки воспламенения становятся ниже 0.1 с. В области высоких температур добавки ИПН приводят к сокращению задержек воспламенения.

### **Физико-химические закономерности воспламенения жидких алканов**

При воспламенении всех рассмотренных жидких топлив, начиная с *n*-пентана, наблюдаются общие закономерности.

На первом участке характерна линейная зависимость (в Аррениусовских координатах) задержки воспламенения от температуры. Особенностью этого участка является чрезвычайно низкая зависимость задержки воспламенения от давления. Оказалось, что стадийное воспламенение возникает при температурах около  $600\text{K}$ , т.е. на низкотемпературном

участке положительного температурного коэффициента.

С повышением температуры появляется область отрицательного температурного коэффициента. Для этой области характерна чрезвычайно резкая зависимость задержки воспламенения от давления. С повышением давления начало возникновения отрицательного температурного коэффициента сдвигается в область более высоких температур. Влияние начальной температуры на величину задержки воспламенения можно считать весьма незначительным.

И наконец, последний участок, на котором наблюдается восстановление линейной зависимости (в Аррениусовских координатах) задержки воспламенения от температуры.

Химия горения углеводородов в низкотемпературной области изучена достаточно хорошо. Установилась единая точка зрения на причины возникновения отрицательных температурных коэффициентов стадийного воспламенения и "голубых" пламен (см. работы Соколика А.С., Штерна В.Я., Кондратьева В.Н., Ксандопуло Г.И., Басевича В.Я.).

Все эти холоднопламенные явления связаны прежде всего с возникновением в ходе радикально-цепной реакции окисления алканов таких кислородсодержащих соединений, как перекиси, альдегиды, спирты и даже циклические эфиры в случае тяжелых углеводородов.

### **Часть III. Альтернативное сжигание традиционных углеводородных топлив**

#### **Глава 7. Некаталитическое парциальное окисления метана при горении**

##### **Проблемы сжигания сверхбогатых смесей метана**

Реализация реакции некаталитического парциального окисления метана является заманчивой перспективой развития крупнотоннажного производства синтез-газа. Однако на пути некаталитического производства синтез-газа стоит ряд научных проблем, ответов на которые нет в литературе. Горение сверх-богатых смесей метана с кислородом или воздухом практически не изучено.

В настоящей работе были выполнены расчетные и эксперименталь-

ные исследования воспламенения и горения сверхбогатых смесей метана с воздухом и кислородом.

### **Термодинамические расчеты горения сверхбогатых смесей метана**

Был выполнен ряд термодинамических расчетов состояния и состава продуктов сгорания сверхбогатых смесей метана, как с воздухом, так и с кислородом в условиях постоянного давления. Учитывалось также влияние добавок воды на температуру пламени, выход сажи и состав основных продуктов горения.

Термодинамические расчеты показывают, что: 1. Состав продуктов сгорания приемлем для их дальнейшего использования в синтезе жидких моторных топлив; 2. Повышение начальных давления и температуры должны вызывать снижение сажеобразования; 3. Добавки воды снижают выход водорода и оксида углерода, но при этом их отношение растет, подавляют сажеобразование, но увеличивают выход  $\text{CO}_2$ ; 4. Примеси к метану более тяжелых углеводородов несущественно изменяют температуру пламени и выходы конечных целевых продуктов парциального окисления; 5. Отношение концентраций водорода и оксида углерода уменьшается с ростом начальной температуры и увеличением коэффициента избытка воздуха. Это отношение меняется в пределах 1.25-2.

### **Кинетические расчеты воспламенения сверхбогатых смесей метана**

Выход продуктов сгорания на равновесный состав требует некоторого времени. Для оценки времени выхода продуктов сгорания были выполнены кинетические расчеты. Кинетическое моделирование процессов сгорания углеводородных топлив проводилось по детальному механизму, предложенному в настоящей работе. Кинетическое моделирование показало (см. рис. 6), что реакция протекает в две стадии: быстрое окисление метана в промежуточные продукты и затем их медленная конверсия в целевые продукты.

Увеличение коэффициента избытка воздуха уменьшает время выхода продуктов сгорания на равновесный состав. Результаты расчетов пока-

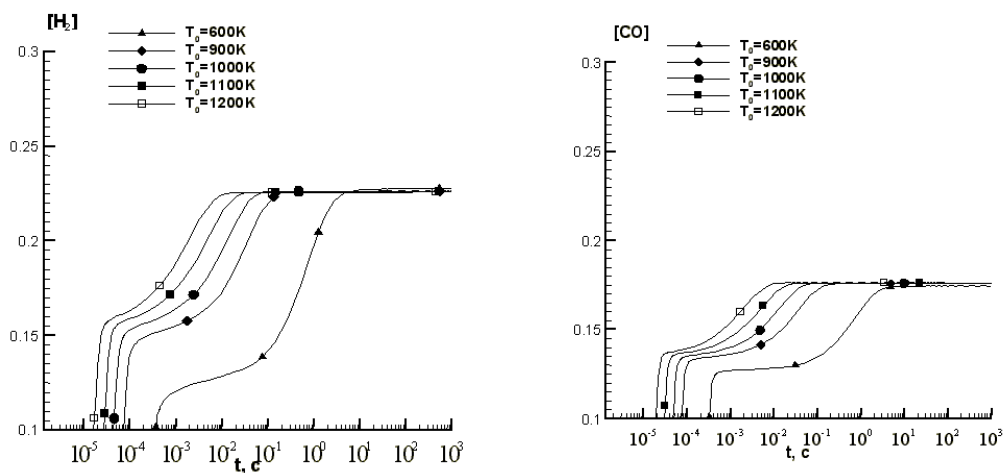


Рис. 6: Влияние начальной температуры на время образования основных продуктов сгорания.  $P_0=20$ атм. На примере природного газа.

зывают, что время выхода продуктов на равновесное состояние примерно обратно пропорционально начальному давлению. Введение добавок воды увеличивает время установления равновесного состояния в продуктах сгорания. Заметное влияние на время установления равновесного состояния оказывает начальная температура.

### Экспериментальные установки

Экспериментальные исследования парциального окисления метана в воздушных и кислородных смесях были выполнены в двух установках. На раннем этапе исследования проводились в неразборном реакторе N<sup>0</sup>1. В нем были проведены, в основном, исследования воздушных смесей метана. Внутренний диаметр реактора равен его высоте и составляет 10 см, так что объём реактора равен 785 см<sup>3</sup>.

Дальнейшие исследования горения смесей метана и кислорода были выполнены в разборном реакторе N<sup>0</sup>2, что давало возможность определять выход сажи. Общий объём камеры составляет 1733 см<sup>3</sup>. Все эксперименты проводились с заранее подготовленными смесями. Использовались газы промышленной чистоты.

В обоих реакторах для воспламенения смеси использовали три способа зажигания: воспламенение с помощью электрического пережигания тонкой проволоочки, форкамерное воспламенение и самовоспламенение.

Отбор проб продуктов сгорания для хроматографического анализа проводился в пробоотборники. Анализ продуктов сгорания проводился на хроматографе ЛХМ-3 с двумя разделительными колонками. Измерения скорости нормального горения проводили по методу сферической бомбы.

## **Глава 8. Горение сверхбогатых смесей метана в воздухе**

### **Комплексное влияние начального давления и температуры на верхний концентрационный предел воспламенения метана в воздухе**

В настоящей работе было исследовано воспламенение смесей следующего состава  $CH_4 + 2\alpha(O_2 + 3.76N_2)$ , где коэффициент избытка воздуха  $\alpha$  варьировался от 0.55 до 0.4, что соответствует содержанию метана от 16% до 20.8%.

Экспериментально показано, что повышение начальных давления и температуры расширяет богатый предел воспламенения. Повышение давления до 5 – 6 ата делает горючими при повышенных температурах также и смеси, содержащие 20%  $CH_4$ .

Были предприняты также попытки исследовать возможность зажигания сверхбогатых смесей при температурах 723K – 873K и повышенных давлениях. Опыты показали, что воздушные смеси, содержащие 16.6% и 18.2% метана, самовоспламеняются в процессе заполнения реактора смесью при давлении 18 ата, а смеси с содержанием 22% метана самовоспламеняются при давлении 30 ата. Следует заметить, что смесь с коэффициентом  $\alpha=0.5$  (17.4% метана в воздухе) самовоспламенилась при давлении 36 ата при начальной температуре 623K. При этом в отличие от самовоспламенения при температуре 873K состав продуктов сгорания оказался ближе к термодинамическому расчету.

### **Скорости горения в воздушных смесях.**

Рассчитанные по осциллограммам давления скорости ламинарного пламени в воздушных смесях с коэффициентом избытка воздуха  $\alpha=0.35$ , 0.40 и 0.45 при начальном давлении 70 ата и температурах 22°C, 300°C и 350°C составляют от 3.4 см/с до 20 см/с, соответственно.

Экспериментальная зависимость скоростей нормального перемещения

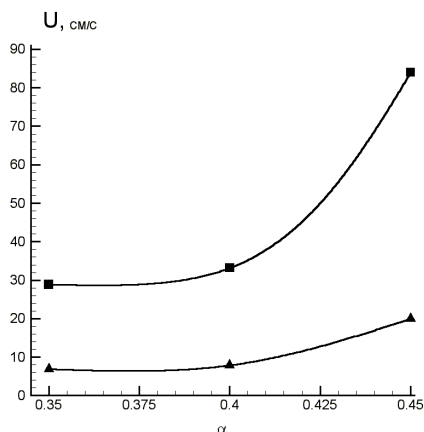


Рис. 7: Сравнение нормальной и турбулентной скоростей горения богатой смеси метана в воздухе.  $\blacktriangle$  - нормальная скорость перемещения пламени;  $\blacksquare$  - турбулентное горение.

пламени от коэффициента избытка воздуха  $\alpha$  в богатых смесях метана при начальных давлении  $P_0 = 70$  ата и температуре  $T_0 = 623K$  представлена на рисунке (7). Из работ В.П. Карпова известно, что скорость турбулентного горения в богатых смесях может превышать скорость нормального перемещения пламени в 4-5 раз.

В настоящей работе были проведены опыты с форкамерным воспламенением смеси, что позволило реализовать в реакторе турбулентный режим горения. Эксперименты показали, что использование форкамерного зажигания примерно в 10 раз уменьшает время сгорания смеси в реакторе.

### **Влияние начальных условий на выход продуктов сгорания**

В работе было исследовано сжигание метано-воздушных смесей с коэффициентами избытка воздуха  $\alpha = 0.35, 0.4, 0.45$  при начальных температурах реактора  $300^\circ C$  и  $350^\circ C$  и давлении  $P_0 = 70$  ата. Рассматривалось сжигание смесей без добавок воды и с добавками 10%, 20% и 30% (мольных) воды от топлива. Кроме того, было исследовано воспламенение этих же смесей при начальных давлении 10 ата и температуре  $120^\circ C$  без добавок воды.

На рисунках (8) и (9) показано сравнение результатов хроматографического анализа продуктов сгорания смесей метана и воздуха в зависи-



мости от коэффициента избытка воздуха и начальной температуры.

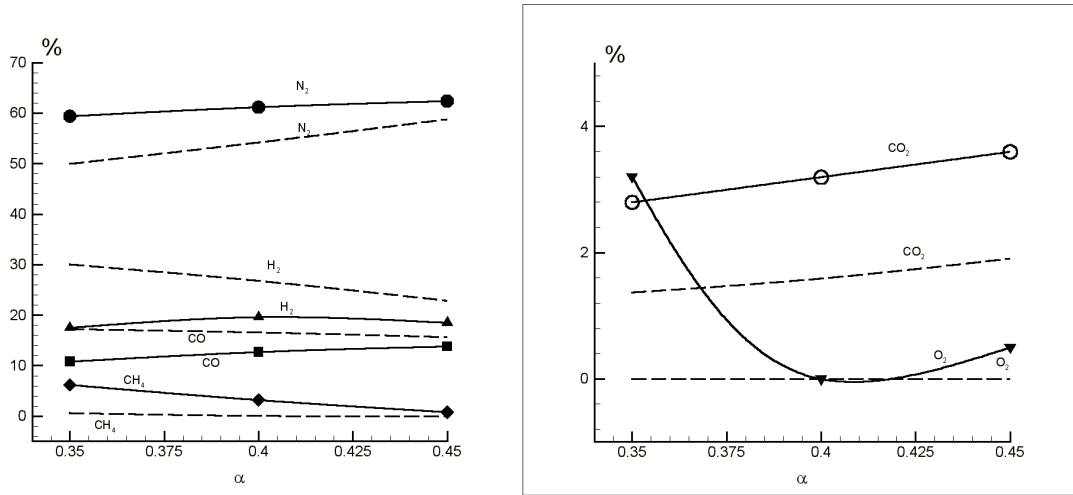


Рис. 8: Зависимость состава продуктов сгорания от коэффициента избытка воздуха. Пунктирные линии - термодинамический расчёт. Линии с символами - эксперимент. ● -  $N_2$ ; ▲ -  $H_2$ ; ■ -  $CO$ ; ◆ -  $CH_4$ ; ○ -  $CO_2$ ; ▼ -  $O_2$

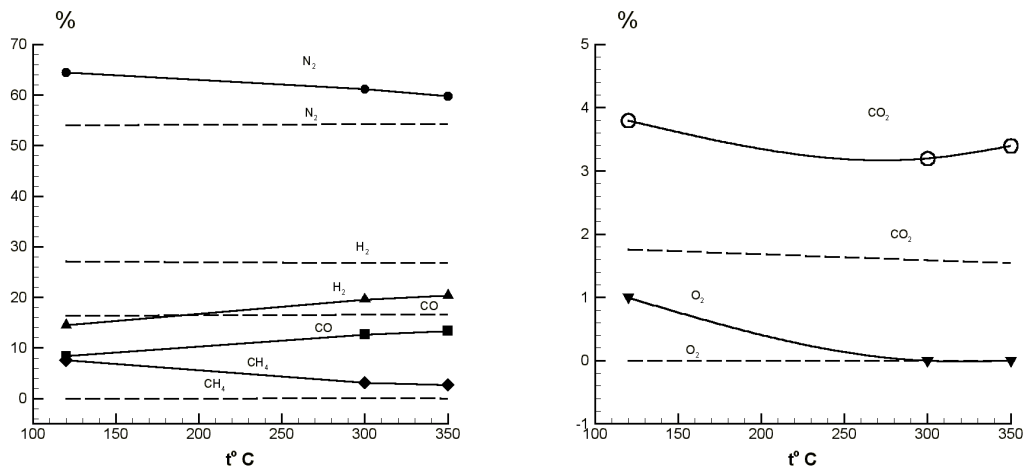


Рис. 9: Зависимость состава продуктов сгорания от начальной температуры. Пунктирные линии - термодинамический расчёт. Линии с символами - эксперимент. ● -  $N_2$ ; ▲ -  $H_2$ ; ■ -  $CO$ ; ◆ -  $CH_4$ ; ○ -  $CO_2$ ; ▼ -  $O_2$

Результаты показывают, что с ростом коэффициента избытка воздуха  $\alpha$  увеличиваются конверсия метана, выход  $H_2$  и выход  $CO$ . Уменьшается содержание  $O_2$ . Зависимости этих же параметров от начальной температуры аналогичны. Следует отметить, что все значения концентраций  $H_2$  и  $CO$  оказываются ниже, чем их величины, получаемые в

результате термодинамических расчетов. При этом, чем богаче смесь и чем ниже начальная температура, тем больше это отклонение. Обращает на себя внимание, что экспериментальная зависимость выхода водорода от коэффициента  $\alpha$  имеет максимум при значении  $\alpha$  близком 0.4.

Форкамерное воспламенение смесей с коэффициентами избытка воздуха  $\alpha = 0.5, 0.45$  и  $0.35$  осуществлялось при тех же начальных условиях. Результаты экспериментов хорошо согласуются с результатами расчета. Заметно некоторое увеличение, по сравнению с предыдущими испытаниями, содержания  $CO$  и  $H_2$ . Особенно, это увеличение заметно в смесях с  $\alpha = 0.35$ .

Показано, что состав продуктов сгорания метано-воздушных смесей зависит от способа зажигания. Использование форкамерного зажигания обеспечивает большую полноту сгорания смеси и улучшает выход целевых продуктов сгорания (разница между расчетными и экспериментальными значениями становится меньше).

Эксперименты по определению выхода сажи при горении богатых смесей метана с воздухом показывают, что выход сажи падает с увеличением коэффициента избытка воздуха.

## **Глава 9. Парциальное окисление метана при горении в кислороде**

### **Гетерогенное окисление метана на стенках реактора**

Была проведена серия опытов по определению роли гетерогенных реакций в горении кислородных смесей метана в замкнутом объеме. Первая серия опытов была проведена в реакторе N<sup>o</sup>1 при температурах до 623К., отношение его объема к поверхности стенок составляло величину 1.67. Аналогичная серия для температур до 673К была проведена в разборном реакторе N<sup>o</sup>2, отношение его объема к поверхности стенок составляло величину 2.38.

Энергия активации образования  $CO_2$  в условиях реактора N<sup>o</sup>1 составила 18.4 ккал/моль, а в реакторе N<sup>o</sup>2, соответственно, 9.3 ккал/моль. Такие низкие значения энергии активации однозначно свидетельствуют о гетерогенном характере образования диоксида углерода в этой системе.

О гетерогенном характере процесса свидетельствует также образование исключительно продуктов глубокого окисления метана: диоксида углерода и, видимо, стехиометрического количества воды, которая в экспериментах количественно не определялась.

В результате самовоспламенения, наблюдаемого при температурах, превышающих 683K, достигается состав продуктов, близкий к термодинамически равновесному, в т.ч. за счет частичной конверсии  $CO_2$ . Воспламенение и горение всегда сопровождается образованием сажи в отличие от медленного окисления, при котором следы сажи не обнаружены. Эксперименты показали, что накопление  $CO_2$  и изменение состава исходной смеси в реакторе N<sup>o</sup>2 в течение 20 мин настолько незначительны, что они не оказывают воздействия на процесс горения в нем.

Дальнейшие исследования парциального окисления метана кислородом проводили в реакторе N<sup>o</sup>2, а время от момента заполнения реактора до зажигания сократили до 1-2 минут.

### **Скорость нормального перемещения пламени**

Измерение скоростей нормального перемещения пламени проводилось по методу бомбы постоянного объема. Результаты измерения на рис.10 Эксперименты показали также, что нормальная скорость перемещения пламени в исследованных смесях метана и кислорода практически не зависит от начального давления

Для ускорения сгорания смеси использовали форкамерное зажигание. Оказалось, что в условиях замкнутого объема время сгорания смеси можно сократить примерно в 20-30 раз за счет резкого увеличения зажигающей поверхности и скорости горения в турбулизированном газе.

Наибольшего эффекта в увеличении скорости сгорания сверхбогатых смесей метана и кислорода можно ожидать в режимах самовоспламенения, которые можно реализовать в условиях высоких температур.

Исследование самовоспламенения смесей метана и кислорода с коэффициентами избытка кислорода  $\alpha=0.30$  и  $0.35$  проводили в реакторе N<sup>o</sup>2 при начальном давлении смеси  $P_0=15$  ата и в диапазоне начальных температур от 793K до 900K. Измеренные задержки воспламенения для

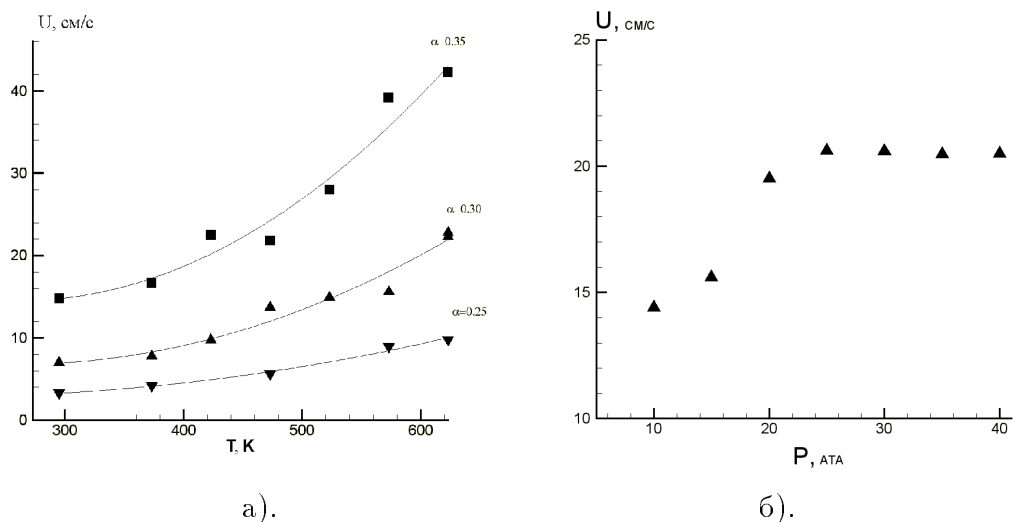


Рис. 10: а). Зависимость нормальной скорости перемещения пламени от начального подогрева смеси  $CH_4 + 2\alpha O_2$  при начальном давлении 15 ата для трех значений  $\alpha$ . б). Зависимость нормальной скорости перемещения пламени от начального давления смеси  $CH_4 + 2\alpha O_2$  при начальной температуре подогрева  $573K$  и  $\alpha = 0.30$ .

обоих составов смеси практически одинаковы и описываются следующим выражением Аррениусовского вида

$$\tau = 5.4 \cdot 10^{-12} \exp \frac{43500}{RT}. \quad (3)$$

### Выход газофазных продуктов сгорания в разных режимах горения

Во всех экспериментах, проведенных при различных режимах горения, определяли состав продуктов сгорания. Пример сравнения результатов экспериментов с термодинамическими расчетами показан на рис. (11) в зависимости от температуры начального подогрева смеси. Хроматографический анализ показал, что состав продуктов сгорания, полученных в режиме самовоспламенения, также как и в случае вынужденного зажигания, близок к термодинамическому равновесному составу (см. рисунок 11).

В целом, можно утверждать, что выход целевых продуктов (в отличие от воздушных смесей) не зависит от режима воспламенения и определяется, в основном, исходным составом смеси. Важным результатом исследований является тот факт, что концентрация остаточного кислорода в

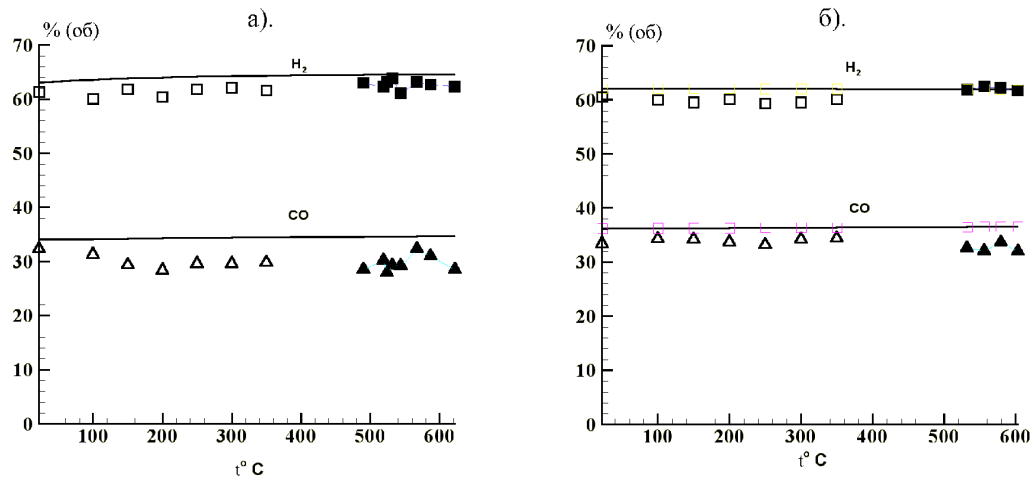


Рис. 11: Сравнение зависимостей выхода целевых продуктов сгорания смесей  $CH_4 + 2\alpha O_2$  от начальной температуры при разных  $\alpha$ : а)  $\alpha=0.30$ , б)  $\alpha=0.35$ . Начальное давление  $P_0 = 15$  ата,  $\square$  -  $H_2$ ,  $\Delta$  -  $CO$  для точечного и форкамерного зажигания;  $\blacksquare$  -  $H_2$ ,  $\blacktriangle$  -  $CO$  при самовоспламенении, линии - термодинамический расчет.

продуктах реакции при любом способе зажигания очень низка: газовый хроматограф не идентифицирует присутствие его, более точные измерения, выполненные в ИНХС РАН на хроматографе с микрокапиллярными колонками, показали присутствие кислорода в продуктах сгорания в количестве 0,056объемных%.

### Выход сажи и её подавление

Исследования, направленные на поиски путей уменьшения выхода сажи, показали, что влияние начальных условий на выход сажи качественно согласуется с термодинамическими расчетами.

Эксперименты показали, что выход сажи падает с ростом начальных температуры подогрева смеси и давления. Особенно эффективны режимы самовоспламенения. Добавки воды также оказывают подавляющее воздействие на выход сажи. Добавки синтез-газа к топливу значительно снижают сажеобразование. Показано, что решающую роль в подавлении сажеобразования играет водород.

### Образование углеродных структур при горении

По методу низкотемпературной адсорбции измеряли удельную поверхность образцов сажи. Оказалось, что удельная поверхность сажи

имеет резкую зависимость от начального давления. При давлении 40 ата образуется сажа с удельной поверхностью  $700\text{м}^2/\text{г}$  и даже  $1100\text{м}^2/\text{г}$ . В Институте кристаллографии РАН на просвечивающем электронном микроскопе было выполнено исследование таких образцов сажи.

Среди всего разнообразия сажевых частиц были найдены нити. Микрофотография одной из таких нитей длиной 900 нм и толщиной 30-35 нм, показана на рис. (12). Эксперимент, проведенный с добавками ферроце-

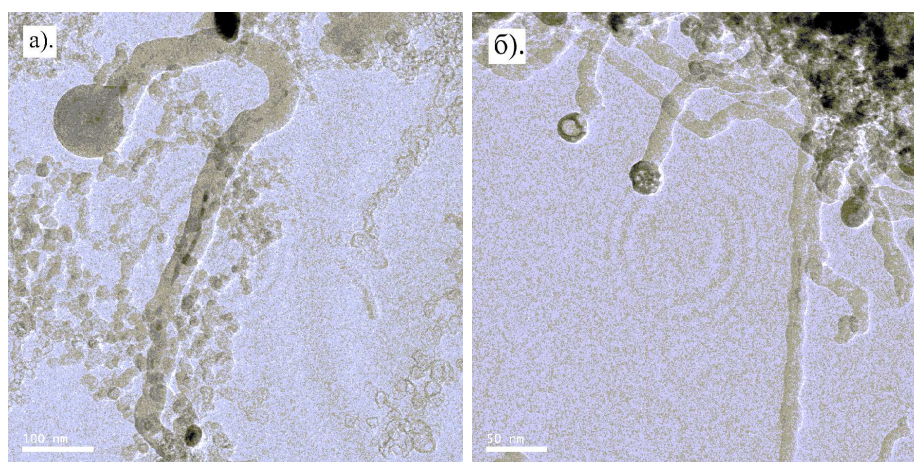


Рис. 12: а) ПЭМ изображение углеродной нити, обнаруженной в саже. б) ПЭМ изображение углеродных трубок, образовавшихся на железосодержащих катализаторах.

на, продемонстрировал обильное образование углеродных многостенных нанотрубок в такой системе. Детальное изучение ПЭМ-изображений нитей с большим увеличением показало, что углеродные трубки имеют колленчатую архитектуру с переменным диаметром. Нить состоит из "шапок" пироуглеродных слоев, которые нарастают одна на другую. Внутри нитей имеются пироуглеродные перемычки.

Понятно, что исследование свойств таких углеродных нанотрубок и влияния на них начальных условий, количества различных добавок и режимов горения является отдельной задачей исследований и не входит в круг задач настоящей работы. Результатами последнего раздела автор хотел показать возможности фронта пламени как химического реактора для получения целого ряда веществ с различными свойствами.

### **Основные результаты и выводы.**

Аналитическое решение математической модели ускорения цепно-

теплового самовоспламенения реагирующей системы с простейшей кинетической моделью активными добавками привело к построению подхода к теоретической трактовке промотированного цепно-теплового самовоспламенения с предсказанием поведения различных систем при добавлении к ним небольших добавок веществ, способных быстро поставлять активные частицы.

Результаты математического анализа решения наглядно показали роль цепного и теплового характеров самовоспламенения рассмотренного кинетического механизма.

Реакция продолжения цепи, которая носит индифферентный характер по отношению к увеличению или уменьшению числа активных центров и отвечает за тепловыделение, отражает тепловой характер в механизме самовоспламенения. Этим обусловлено то, что задержка воспламенения обратно пропорциональна константе скорости реакции продолжения цепи.

Взаимосвязь цепной и тепловой природы самовоспламенения заключается в том, что скорость стадии продолжения цепи пропорциональна концентрации активных центров.

Показано, что конкуренция реакций, отвечающих за возникновение активных центров (зарождение цепи, разветвление цепи, реакция промотора), и реакции, отвечающей за их гибель, играют решающую роль в накоплении активных центров и обеспечивают определенный средний уровень их концентрации в течение периода индукции, тем самым, проявляя цепной характер самовоспламенения. Эти же реакции регулируют время выхода реагирующей системы на уровень квазистационарной концентрации радикалов.

Соотношение характеристик конкурирующих стадий и стадии продолжения цепи обуславливают возможность существования двух типов систем, в которых возможен оптимальный режим промотирования, и систем, в которых такой режим невозможен.

Математический анализ решения позволил получить количественные соотношения для определения константы скорости реакции оптимально-

го промотора, значения задержек воспламенения и эффективности оптимальных промоторов для случаев самовоспламенения систем с прямыми и разветвленными механизмами, а также для случая дискретного промотирования цепно-теплового самовоспламенения систем с неразветвленным кинетическим механизмом.

Экспериментальные исследования самовоспламенения углеводородных топлив позволили создать экспериментальную базу данных для моделирования самовоспламенения воздушных смесей жидких алканов, суррогатных топлив и авиационного керосина в широком диапазоне температур и давлений, охватывающем задержки воспламенения от  $10^{-5}$  до 20 с.

Показано влияние начальных давления и температуры на величину и характер поведения задержек воспламенения топливно-воздушных систем в широком диапазоне температур и давлений.

Установлены общие закономерности самовоспламенения жидких углеводородных топлив в низкотемпературной области самовоспламенения.

Сравнение результатов экспериментов с литературными данными позволило установить, что область отрицательного температурного коэффициента с повышением температуры сдвигается в область более высоких температур.

Установлено, что на линейном участке (в Аррениусовских координатах) низкотемпературного самовоспламенения задержка самовоспламенения практически не зависит от начального давления. Это явление пока не находит достаточно четкого теоретического объяснения. С повышением температуры возникает область стадийного воспламенения, которая переходит в область отрицательного температурного коэффициента (ОТК). В области ОТК проявляется весьма слабая зависимость задержки воспламенения от температуры. Её величина колеблется около некоторого среднего значения. Зависимость от давления в этой области весьма значительная.

Показано, что влияние промотирующей добавки изо-пропилнитрата к воздушным смесям керосина оказывает различное воздействие на за-



держку самовоспламенения на разных температурных участках.

Экспериментально-теоретическое исследование возможностей реализации некаталитической реакции парциального окисления метана в кислороде или воздухе показало, что это возможно в специальных установках при повышенных давлениях и температурах. При этом выход целевых продуктов сгорания удовлетворяет технологическим требованиям, предъявляемым к синтез-газу.

Установлено, что комплексное повышение начальных давления и температуры расширяет верхний концентрационный предел воспламенения в воздушных смесях метана.

Скорости нормального перемещения пламени имеют квадратичную зависимость от температуры начального подогрева смеси и практически не зависят от начального давления.

На стенках реактора возможно протекание гетерогенного окисления метана, однако в результате образуются продукты глубокого окисления метана - вода и диоксид углерода.

Установлено, что оптимальным режимом горения для промышленной реализации некаталитической реакции парциального окисления метана является режим самовоспламенения, поскольку он обеспечивает наибольшую скорость конверсии метана, состав продуктов сгорания минимально отличается от термодинамически равновесного состава, выход сажи минимален.

Возможными путями подавления сажеобразования являются добавки воды или синтез-газа к топливу.

Физико-химической особенностью сжигания сверхбогатых смесей метана и кислорода является образование при высоких давлениях ультрадисперсной сажи с высоким содержанием углерода и признаками графеновых образований. Во фронте пламени создаются условия для формирования углеродных наноструктур, в том числе и мало изученных. Введение медных и железосодержащих кластеров приводит к образованию углеродных нанотрубок.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следую-**

**щих работах:**

1. Борисов А.А., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Критерии сравнения экспериментальных и расчетных задержек воспламенения // Химическая физика. 1984. Т. 3. №3. С. 420-429.

2. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Оценка критической энергии инициирования детонации газовых систем по задержкам воспламенения // Химическая физика. 1986. Т.5. № 12. С.1683-1689.

3. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков, Г.И., Трошин. К.Я Кинетика промотированного самовоспламенения модельных топливных систем для ДВС // Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции "Проблемы совершенствования рабочих процессов в двигателях внутреннего сгорания". Москва, 1986. С. 143.

4. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Количественные закономерности промотированного самовоспламенения газов // Кинетика химических реакций. Материалы VIII всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Ташкент, 1986. С.51-55.

5. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Промотированное самовоспламенение при цепочечно тепловом неразветвленном механизме процесса // Химическая физика. 1987. Т. 6. № 1. С.100-112.

6. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Количественное рассмотрение механизмов промотированного высокотемпературного самовоспламенения углеводородов // Химическая физика. 1987. Т. 6. № 2. С. 262-271.

7. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я., Баранов И. М. Кинетика выделения энергии при высокотемпературном воспламенении смесей углеводородов с воздухом и кислородом // Химическая физика. 1988. Т. 7. № 5. С. 665-673.

8. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е, Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Воспламенение горючих газовых смесей в условиях фокусировки отраженных ударных волн // Химическая физи-

ка. 1988. Т. 7. № 10, С. 1387-1391.

9. Borisov A.A., Lisyanski V.V., Skachkov G.I., Troshin K.Ya., Zamanski V.M. Heat evolution in high-temperature ignition of hydrocarbon-air or oxygen mixtures // Progress in Astronautics and Aeronautics. 1988. V. 114. P. 124-139.

10. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. О промотировании разветвленных цепных реакций. I. Ускорение зарождения цепей // Химическая физика. 1989. Т. 8. № 12. С. 1640-1647.

11. Borisov A.A., Lisyanski V.V., Skachkov G.I., Troshin K.Ya., Zamanski V.M. Promoted high temperature reactions // 22-d International symposium on combustion. Seattle, 1989. P.903-910.

12. Borisov A.A., Zamanski V.M., Kosenkov V.V., Lisyanski V.V., Skachkov G.I., Troshin K.Ya., Gelfand B.E. Ignition of Combustible Mixtures in Focused Shock Waves // Aip conference Proceedings 208. Current Topics in shock Waves. 17-th International Symposium on Shock Waves and Shock Tubes. Bethlehem. PA, 1989. P. 696-701.

13. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Задержки самовоспламенения смесей углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> с кислородом // Материалы IX Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черногоровка, 1989. С. 25-28.

14. Borisov A.A., Zamanski V.M., Troshin K.Ya. Kinetic study on promotion of high-temperature chain branched reaction // Abstracts. XI International Symposium on combustion. Polsha, 1989. P.6.

15. Borisov A.A. Zamanski V.M., Kosenkov V.V., Lisyanski V.V., Skachkov G.I., Troshin K.Ya., Gelfand B.E. Ignition of Combustible Mixtures in Focused Shock Waves // Aip conference Proceedings 208. Current Topics in shock Waves. 17-th International Symposium on Shock Waves and Shock Tubes. Bethlehem, PA, 1989. P. 696-701.

16. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Трошин К.Я. О промотировании разветвленных цепных реакциях. II Ускорение разветвления цепей // Химическая физика. 1992. Т. 11. № 9. С.1235-1244.

17. Borisov A.A., Mel'nichuk O.I., Kasimov A.R., Khasainov B.A., Troshin K.Ya., Kosenkov V.V. On the Energy Evolution in Gaseous Detonation Waves // *Jornal de Physique IV . Colloque C4 supplement au Jornal Physique III. V. 5. 1995. P. C4-129 - C4-141.*
18. Борисов А.А., Касимов А.Р., Косенков В., Мельничук О.И., Трошин К.Я., Хасаинов Б.А. О выделении энергии в газовой детонации // *Химическая физика. 1996. Т. 15. № 4. С. 126-138.*
19. Борисов А.А., Скачков Г.И., Трошин К.Я., Заманский В.М. О дискретном способе ускорения неразветвленных цепных реакций при цепочнотепловом механизме самовоспламенения // *Химическая физика. 1996. Т. 15. № 8. С. 54-62.*
20. Borisov A.A., Skachkov G.I., Troshin K.Ya. Analytical studies of simple kinetic mechanisms for promoted self ignition of model fuels // *International colloquium on the advanced computation and analysis of combustion. Moscow, ENAS, 1997. P. 79-89.*
21. Борисов А.А., Комиссаров П.В., Куликов А.В., Мельничук О.И., Скачков Г.И., Трошин К.Я., Хасаинов Б.А. Кинетика энерговыделения в гетерогенных смесях // *Химическая физика. 1998. Т. 17. № 3. С.49-58.*
22. Борисов А.А., Кнорре В.Г., Кудряшова Е.Л., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Об измерении температуры в периоде индукции воспламенения гомогенных газовых смесей в статической установке перепускного типа // *Химическая физика. 1998. Т. 17. № 7. С. 80-86.*
23. Борисов А.А., Кнорре В.Г., Кудряшова Е.Л., Пчельников А.В., Трошин К.Я. Самовоспламенение пентано-воздушных смесей в широком диапазоне температур // *Тезисы докладов Всероссийской научной конференции "Физико-химические проблемы сжигания углеводородных топлив". Москва, 1998. С. 139.*
24. Борисов А.А., Трошин К.Я., Колбановский Ю.А. Воспламенение богатых метано-воздушных смесей при повышенных давлениях и температурах // *Тезисы докладов Всероссийской научной конференции "Физико-химические проблемы сжигания углеводородных топлив". Москва, 1998. С. 146.*

25. Борисов А.А., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Кинетика воспламенения и горения простейших углеводородных топлив С1-С3 в воздушных смесях // Химическая физика. 1999. Т. 18. № 9. С.45-53.
26. Борисов А.А., Кнорре В.Г., Комиссаров П.В., Маилков А.Е., Пчельников А.В., Трошин К.Я. Измерение задержек воспламенения и времен горения предварительно перемешанных двухфазных сред // Химическая физика. 2000. Т. 19. № 4. С. 58-63.
27. Борисов А.А., Кнорре В.Г., Пчельников А.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Воспламенение воздушных смесей пропана в широком диапазоне температур // Химическая физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 68-73.
28. Борисов А.А., Колбановский Ю.А., Самойлова Л.А., Трошин К.Я. Парциальное окисление углеводородных газов в процессе горения // XII Симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 2000. С. 122-124.
29. Борисов А.А., Кнорре В.Г., Пчельников А.В., Трошин К.Я. Экспериментальное исследование самовоспламенения пропана в воздухе. // XII Симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 2000. Часть II. С. 67-69.
30. Борисов А.А., Кнорре В.Г., Комиссаров П.В., Пчельников А.В., Трошин К.Я. Измерение макрокинетических параметров воспламенения и горения предварительно перемешанных двухфазных систем // Elektryka. Politechnika Opolska. 2002. № 284/2002. Z. 52. P. 69-87.
31. Azatyan V.V., Borisov A.A., Kalachev V.I., Mailkov A.E, Masalova V.V., Troshin K.Ya. Inhibition of combustion of hydrogen-air mixtures at different mechanisms of termination of reaction chains // Semenov memorial. Combustion and atmospheric pollution. Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. Moscow, 2003. Torus Press. P. 41-45.
32. Borisov A.A., Karpov V.P., Polytenkova G.G., Troshin K.Ya., Bilera, I.V. Kolbanovskii Yu.A. Ignition and combustion of superrich methane mixtures with air and syn-gas production // Combustion and atmospheric pollution. Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. Moscow, 2003. Torus Press. P. 78-82.
33. Борунова А.Б., Трошин К.Я., Стрелецкий А.Н. Образование нано-

частиц сажи при сжигании богатых смесей метана и кислорода // Сборник материалов III Международного симпозиума. Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Минск, 2004. С. 208-209.

34. Troshin K.Ya., Vlasov P.A., Bilera I.V., Kolbanovskii Yu.A. The study of gas phase methane conversion into synthesis gas. Formation of carbon microheterogeneous particles // Zel'dovich Memorial. Progress in combustion and detonation. Edited by A.Borisov, S.Frolov, A.Kuhl. Moscow, 2004. TORUS PRESS Ltd. P.253-256.

35. Борунова А.Б., Трошин К.Я., Стрелецкий А.Н. Сажеобразование при горении сверхбогатых смесей метана с кислородом. Роль начальных условий // Третья Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Сборник тезисов докладов. Москва, 2004. С. 64.

36. Азатян В.В., Борисов А.А., Мержанов А.Г., Калачев В.И., Масалова В.В., Маилков А.Е., Трошин К.Я. Ингибирование различных режимов горения водорода в воздухе пропиленом и изопропиловым спиртом // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 1. С. 3-14.

37. Трошин К.Я., Арутюнов В.С., Борисов А.А., Политенкова Г.Г., Родин А.С., Цыбенко С.А. Кинетика окисления богатых смесей метана с кислородом при повышенных давлениях вблизи предела самовоспламенения // Химическая физика. 2005. Т. 24. № 3. С.47-51.

38. Borisov A.A., Karpov V.P., Politenkova G.G., Troshin K.Ya., Bilera I.V., Kolbanovskii Yu.A. Ignition and combustion of super-rich mixtures with air and oxygen. Synthesis of syn-gas // Combustion and pollution: environmental impact. Edited by G.Roy, S. Frolov, A. Staric. Torus press. Moscow, 2005. P.87-104.

39. Azatyn V.V., Borisov A.A., Kalachev V.I., Masalova V.V., Mailkov A.E., Troshin K.Ya. Inhibition on combustion of hydrogen at different mechanisms of termination of reaction chains // Combustion and pollution: environmental impact. Edited by G.Roy, S. Frolov, A. Staric. Torus press. Moscow, 2005. P.17-30.

40. Borisov A.A., Borunova A.B., Politenkova G.G., Troshin K.Ya., Bilera I.V., Kolbanovskii Yu. A. Partial methane oxidation in combustion and self-ignition regimes // Nonequilibrium processes Combustion and detonation. Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik Torus Press. Moscow, 2005. V. 1. P. 65-73.

41. Борисов А.А., Политенкова Г.Г., Трошин К.Я., Билера И.В., Колбановский Ю.А. Физико-химические закономерности получения водорода при горении // Физико-химические основы новейших технологий XXI века. Международная конференция, посвященная 60-летию создания Института физической химии Российской академии наук. Сборник тезисов. Москва, 2005. Т. 1. Ч. 1. С. 248-249.

42. Систер В.Г., Борисов А.А., Трошин К.Я., Билера И.В., Богданов В.А., Колбановский Ю.А. Парциальное окисление метана в режимах горения и самовоспламенения // Химическая физика. 2006. Т. 25. №1. С.61-68.

43. Basevich V.Ya., Borisov A.A., Frolov S.M., Skachkov G.I., Troshin K.Ya. Autoignition of jet propulsion fuel and its surrogate: experiments and modeling // Pulsed and continuous detonations. Edited by G. Roy, S. Frolov, J. Sinibaldi. Torus Press. Moscow, 2006. P. 3-13.

44. Борисов А.А., Политенкова Г.Г., Трошин К.Я., Билера И.В., Богданов В.А., Колбановский Ю.А., Россихин И.В. Физико-химические закономерности получения синтез-газа в различных режимах горения // Химическая технология. Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07 , посвященной 100-летию со дня рождения Николая Михайловича Жаворонкова. URSS. Москва, 2007. Т. 3. С.276-277.

45. Борисов А.А., Трошин К.Я., Колбановский Ю.А., Билера И.В., Россихин И.В., Богданов В.А. Подавление сажеобразования - ключевая проблема технологии получения синтез-газа при горении // Химическая технология. Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07 , посвященной 100-летию со дня рождения Николая Михайловича Жаворонкова. URSS. Москва, 2007. Т. 3. С. 69-271.

46. Борисов А.А., Политенкова Г.Г., Трошин К.Я., Билера И.В., Богданов В.А., Колбановский Ю.А., Россихин И.В. Физико-химические закономерности получения синтез-газа в различных режимах горения // Химическая технология. Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07, посвященной 100-летию со дня рождения Николая Михайловича Жаворонкова. URSS. Москва, 2007. Т. 3. С.276-277.

47. Bilera I.V., Bogdanov V.A., Borisov A.A., Kolbanovskii Yu. A., Politenkova G.G., Troshin K.Ya., Frolov S.M Physicochemical peculiarities of partial oxidation of methane in the self ignition regime // Nonequilibrium processes. Plasma Combustion and Atmospheric phenomena Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. Torus Press. Moscow, 2007. P. 37-38.

48. Agafonov G.L., Borisov A.A., Kolbanovskii Yu.A., Smirnov V.N., Troshin K.Ya., Vlasov P.A., Warnatz. Soot formation in shock tube methane pyrolysis and oxidation of rich methane/oxygen mixtures // 21st ICDERS Poitiers, France, 2007. Oral 078.

49. Билера И.В., Богданов В.А., Борисов А.А., Колбановский Ю.А., Политенкова Г.Г., Россихин И.В., Трошин К.Я., Фролов С.М. Получение синтез-газа при самовоспламенении и горении сверхбогатых смесей метана // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Москва, 2007. Т. 3. С. 248.

50. Билера И.В., Богданов В.А., Борисов А.А., Борунова А.Б., Колбановский Ю.А., Трошин К.Я., Фролов С.М. Образование наноструктур углерода при горении сверхбогатых смесей метана // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Москва, 2007. Т. 2. С. 131.

51. Трошин К.Я. Экспериментальное исследование воспламенения суррогатных топлив на основе n-гексана и n-декана // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 6-13.