



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 43, номер 8, 2024

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Салганский Е.А., Салганская М.В., Глушков Д.О.

Кинетика термического разложения полиметилметакрилата в среде углекислого газа 3

Горение, взрыв и ударные волны

Беляев А.А., Ермолаев Б.С.

Особенности ингибирования водородно-воздушных смесей добавкой пропилена 10

Бусурина М.Л., Сычёв А.Е., Вадченко С.Г., Карпов А.В.

Особенности горения в системе $2\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}$ и свойства полуметаллического ферромагнитного сплава Гейслера Co_2TiAl 24

Васильев Д.С., Сеплярский Б.С., Кочетов Н.А.

Влияние механической активации и примесного газовыделения на макрокинетику горения и структуру продуктов в системе $\text{Ti}-\text{C}-\text{V}$ для прессованных компактов и гранулированных смесей 31

Козлов П.В., Котов М.А., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.,

Быкова Н.Г., Забелинский И.Е.

Экспериментальное исследование воспламенения стехиометрической смеси пропилен–кислород–аргон за отраженной ударной волной 42

Костенко С.С., Иванова А.Н., Карнаух А.А., Полианчик Е.В.

Численное моделирование окислительной конверсии метана в синтез-газ в реакторе с обращаемым потоком 49

Махов М.Н.

Метательная способность смесей взрывчатых веществ с положительным и отрицательным кислородным балансом 62

Салганский Е.А., Салганская М.В., Седов И.В.

Термодинамическая оценка режимов получения водорода при пиролизе аммиака в реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем теплоносителя 70

Смыгалина А.Е., Киверин А.Д.

Режимы горения водорода при прямой подаче его в камеру двигателя внутреннего сгорания 78

Храповский В.Е., Худавердиев В.Г., Сулимов А.А., Комиссаров П.В., Басакина С.С.

Возникновение послойного горения в смесях аммиачной селитры с алюминием и его переход в конвективное 92

Яковенко И.С., Киверин А.Д.

Влияние микрокапель воды на развитие неустойчивости фронта горения обедненной водородно-воздушной смеси в канале

101

Физические методы исследования химических реакций

Поляков Д.Н., Шумова В.В., Василяк Л.М.

Эффективность удержания ионов в комплексной плазме тлеющего разряда

109

Поправка к статье Терезы А.М., Агафонова Г.Л., Андержанова Э.К., Бетева А.С., Медведева С.П., Михалкина В.Н., Хомика С.В., Черепановой Т.Т. “Роль эффективности соударений с третьим телом в самовоспламенении водородно-воздушных смесей” (Хим. физика. 2024. Т. 43. № 7. С. 73.)

116

УДК 662.611

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СРЕДЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

© 2024 г. Е. А. Салганский^{1*}, М. В. Салганская¹, Д. О. Глушков²

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии,
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*E-mail: sea@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.10.2023

После доработки 08.12.2023

Принята в печать 20.12.2023

Методом термогравиметрического анализа определены кинетические константы термического разложения полиметилметакрилата в потоке углекислого газа в широком диапазоне скоростей нагрева образцов (2–50 К/мин). Значения кинетических констант разложения определены по методу постоянных степеней превращения. Показано, что для степеней превращения вещества от 10 до 90% значения энергии активации термораспада ПММА изменяются в диапазоне 213.5–194.3 кДж/моль, а значения предэкспоненциального коэффициента – в диапазоне $1.62 \cdot 10^{16}$ – $6.85 \cdot 10^{12}$ с⁻¹. Среднее значение энергии активации термораспада ПММА в потоке углекислого газа составило 206 кДж/моль.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, термогравиметрический анализ, термическое разложение, кинетика, диоксид углерода.

DOI: 10.31857/S0207401X24080017

1. ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные виды пластмасс нашли широкое применение в качестве различных материалов в быту и промышленности. Вследствие этого растет количество пластиковых отходов, что требует разработки новых и внедрения модифицированных старых технологий их переработки [1]. Одним из распространенных видов пластмассы является полиметилметакрилат (ПММА). Благодаря уникальным свойствам ПММА используется для производства экранов, декоративных и отделочных материалов, оптических фильтров и др. [2]. Кроме того, его также используют в качестве модельного горючего для изучения процессов газификации [3, 4] и пиролиза [5]. При газификации горючего кинетические закономерности фильтрации через пористое горючее аналогичны фильтрационному горению твердых топлив [6, 7].

Для моделирования процессов пиролиза и газификации горючих материалов необходимо знать скорости их термораспада в различных условиях. Скорость и механизм термического разложения веществ определяются температурными усло-

виями протекания процесса [8–10]. Для определения скорости химических реакций применяется метод термогравиметрического анализа (ТГА) [11–13]. Помимо скорости, необходимо учитывать еще один важный параметр – тепловой эффект реакции. Для определения количества теплоты химической реакции используют метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [14–16]. Экспериментальные данные исследуемых процессов необходимы для верификации разрабатываемых математических моделей.

Термическая стабильность и горючесть полимерных материалов требует изучения их реакционных свойств для совершенствования мер пожарной безопасности. Поэтому проводятся исследования процессов термического разложения ПММА в различных средах и условиях [17–19]. Изучение скоростей термического разложения ПММА в инертных средах проводилось в потоке аргона [20–22] и азота [23–25]. В низкотемпературном газогенераторе происходит газификация охладителя при фильтрации высокотемпературных газов [26, 27]. Поток высокотемпературных газов может быть организован за счет сгорания

смесового топлива. Основными компонентами продуктов горения таких топлив являются азот, углекислый газ и пары воды. Поэтому газификация охладителя в газогенераторе протекает в инертной или восстановительной среде. Как отмечено выше, изучению термораспада ПММА в инертной среде посвящено большое число работ. Цель данного исследования – определение кинетических характеристик термораспада ПММА в среде углекислого газа в широком диапазоне варьирования скоростей нагрева.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Термогравиметрический анализ проводили с использованием образцов полиметилметакрилата марки Дакрил 81 (“Экструдер”, РФ). Структурная формула полиметилметакрилата $[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$. Масса навесок образцов ПММА для термоанализатора STA 449 F5 (Netzsch, Germany) составляла ~1 мг. Анализ термораспада проводили в потоке углекислого газа, расход газа составлял 40 мл/мин. Образцы ПММА в корундовых тиглях нагревались от 300 до 800 К со скоростями 2, 5, 8, 20, 35 и 50 К/мин. Ошибки измерения массы и температуры составляли ± 0.5 мкг и 5 К соответственно. Обработку данных термогравиметрического анализа проводили в программе Proteus (Netzsch, Germany). Основные характеристики термораспада ПММА – потеря массы и величина теплового потока.

Значения кинетических характеристик термораспада ПММА определяли по модели Миура–Маки [28]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - E/RT,$$

где T – температура для заданного значения степени превращения, К; E – энергия активации термораспада, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); k_0 – предэкспоненциальный множитель, s^{-1} ; β – скорость нагрева, К/с.

В соответствии с приведенным выше уравнением имеется линейная зависимость левой части от обратной температуры. Угловой коэффициент этой линейной функции позволяет рассчитать энергию активации термораспада ПММА, а свободный коэффициент – вычислить предэкспоненциальный множитель [29–31].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые изменения массы при термораспаде ПММА в среде углекислого газа. Интенсивное разложение образцов начинается после достижения температуры 550 К и заканчивается до 720 К. Процесс термораспада ПММА проходит до полного разложения навески. Из рис. 1 видно, что при увеличении скорости нагрева образцов температурная область их разложения расширяется и сдвигается в область более высоких температур. Смещение температурного интервала термораспада ПММА при увеличении скорости нагрева в рамках термогравиметрического анализа в основном связано с инерционностью системы. В среде углекислого газа ПММА полностью разлагается при достижении температур 665, 685, 690, 695, 715 и 720 К для скоростей нагрева 2, 5, 8, 20, 35 и 50 К/мин соответственно.

На рис. 2 представлены кривые зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ при различных значениях степени превращения образца ($10 \leq a \leq 90\%$) для определения кинетических констант его термического разложения в среде углекислого газа. Символы – экспериментально полученные данные термогравиметрического анализа. С увеличением степени превращения образца кривые сдвигаются в область более высоких температур (на рисунке – в область низких значений обратной температуры). Видно, что кривые зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ имеют практически линейный характер и могут быть аппроксимированы

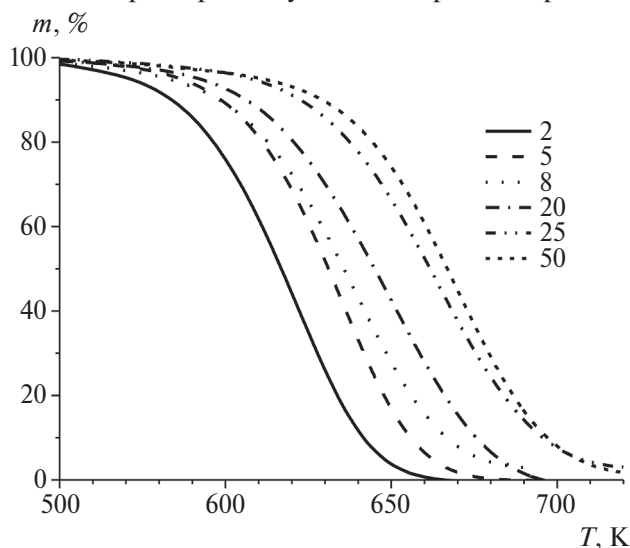


Рис. 1. Кривые изменения массы в процессе термораспада ПММА при различных скоростях нагрева образцов в среде углекислого газа. Числа – скорости нагрева (К/мин).

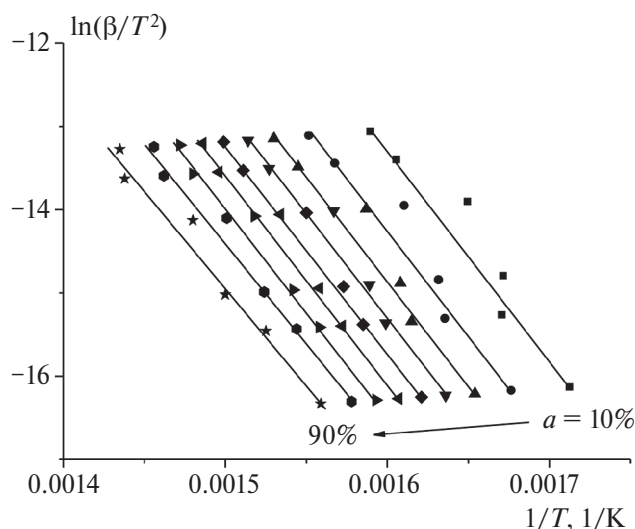


Рис. 2. Кривые зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ при различных значениях степени превращения образца (a).

прямыми линиями по методу наименьших квадратов. Средняя ошибка аппроксимации не превышает 5%. Энергию активации термораспада можно рассчитать через угловой коэффициент линейной функции, а предэкспоненциальный множитель – через свободный коэффициент. Результаты расчета кинетических констант термораспада ПММА в среде углекислого газа представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что значения энергии активации термораспада ПММА в среде углекислого газа снижаются с 213.5 до 205 кДж/моль с увеличением степени превращения образца от 10 до 20%. Далее в интервале значений степени превращения 20–70% энергия активации остается величиной практически постоянной и равной ~206 кДж/моль. При дальнейшем увеличении степени превращения значение энергии активации вновь начинает снижаться. Аналогичная картина наблюдается для предэкспоненциального множителя. Величина последнего снижается с $1.62 \cdot 10^{16}$ до $1.13 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ при увеличении степени превращения от 10 до 20%. Далее в интервале значений степени превращения 20–70% значение множителя снижается гораздо медленнее (с $1.13 \cdot 10^{15}$ до $1.28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$), а при дальнейшем увеличении степени превращения (более 70%) значение его вновь начинает снижаться довольно быстро. Данные из табл. 1 позволяют определить константу скорости реакции терморазложения ПММА в среде углекислого газа.

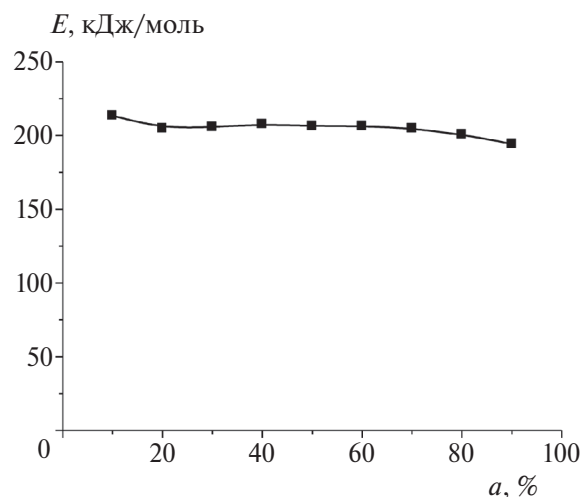


Рис. 3. Кривая зависимости энергии активации термораспада ПММА от степени превращения образца.

Таблица 1. Значения кинетических констант термораспада образцов ПММА в среде углекислого газа при различных значениях степени его превращения

Степень превращения, %	E , кДж/моль	k_0 , с^{-1}
10	213.5	$1.62 \cdot 10^{16}$
20	204.8	$1.13 \cdot 10^{15}$
30	205.7	$7.51 \cdot 10^{14}$
40	207.6	$6.91 \cdot 10^{14}$
50	206.5	$3.73 \cdot 10^{14}$
60	206.4	$2.54 \cdot 10^{14}$
70	204.8	$1.28 \cdot 10^{14}$
80	200.7	$3.90 \cdot 10^{13}$
90	194.3	$6.85 \cdot 10^{12}$

На рис. 3 представлена кривая зависимости энергии активации термораспада ПММА в среде углекислого газа от степени превращения образца. Из рисунка видно, что при увеличении степени превращения образца с 10 до 20% энергия активации снижается с 213.5 до 204.8 кДж/моль. Далее в интервале значений степени превращения 20–70% энергия активации остается величиной практически постоянной со средним значением, равным 206 кДж/моль. При дальнейшем увеличении степени превращения от 70 до 90% значение энергии активации вновь начинает слегка снижаться с 204.8 до 194.3 кДж/моль. Однако снижение величины энергии активации термораспада во всем интервале значений степени превращения образца является незначительным и не превышает погрешности термогравиметрического анализа.

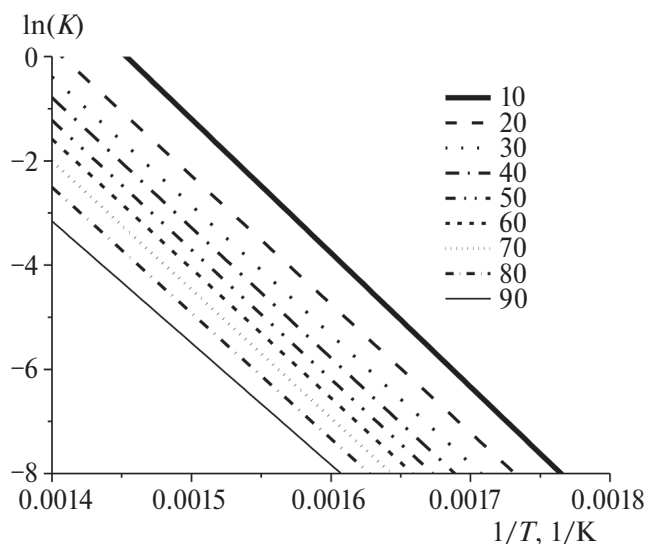


Рис. 4. Кривые логарифмической зависимости константы скорости химической реакции термораспада ПММА для различных значений степени превращения образца. Числа – степени превращения образца (%).

На рис. 4. приведены кривые логарифмической зависимости константы скорости химической реакции термораспада ПММА для разных значений степени превращения образца. Видно, что с увеличением степени разложения ПММА от 10 до 90% константа скорости снижается при постоянном значении температуры. Таким образом, реакция разложения ПММА в потоке углекислого газа происходит со снижением скорости. Поэтому при моделировании процесса разложения ПММА для относительно небольших степеней разложения целесообразно использовать константу скорости, полученную для степени разложения в 10%, а для моделирования всего процесса – константу скорости, полученную для степени разложения в 50%. При этом описывать процесс одной грунтовой реакцией гораздо проще, чем несколькими стадиями.

В работе [22] приведено значение энергии термораспада образцов ПММА при относительно низких скоростях нагрева (1–5 К/мин) в среде аргона, которое составило 210 ± 10 кДж/моль. В работе [24] значения энергии активации термораспада образцов ПММА при высоких скоростях нагрева (15–90 К/мин) в среде аргона авторы оценили в 212 и 178 кДж/моль для разных образцов. Среднее значение энергии активации термораспада ПММА в потоке углекислого газа по нашим расчетам составило 206 кДж/моль, что довольно

близко к значениям, полученным в других работах для условий инертной среды.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках термогравиметрического анализа определены кинетические характеристики термического разложения образцов ПММА в потоке углекислого газа. Скорость нагрева образцов изменялась в широком диапазоне и составляла 2, 5, 8, 20, 35 и 50 К/мин. Значения кинетических констант разложения ПММА определены по методу постоянных степеней превращения. Установлено, что интенсивное разложение образцов начинается после достижения температуры 550 К и заканчивается при 720 К. Процесс термораспада ПММА протекает до полного разложения образца.

Величина энергии активации термораспада ПММА в среде углекислого газа снижается от 213.5 до 205 кДж/моль с увеличением степени превращения образца от 10 до 20%. Далее в интервале значений степени превращения образца 20–70% значение энергии активации меняется незначительно, ее среднее значение составляет 206 кДж/моль. При дальнейшем увеличении степени превращения значение энергии активации вновь начинает уменьшаться. Однако снижение значений энергии активации термораспада во всем интервале значений степени превращения образца является несущественным и не превышает погрешности термогравиметрического анализа. Аналогичная тенденция характерна для изменения значений предэкспоненциального множителя.

Показано, что с увеличением степени разложения ПММА константа скорости снижается при постоянном значении температуры. Поэтому при моделировании процесса разложения ПММА в потоке углекислого газа для небольших степеней разложения целесообразно использовать кинетические характеристики, полученные для степени разложения 10%. А для моделирования всего процесса – значения, полученные для степени разложения 50%.

Исследование выполнено в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119100800130-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eriksen M.K., Christiansen J.D., Daugaard A.E. et al. // J. Waste Manag. 2019. V. 96. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005>

2. *Xi G.X., Song S.L., Liu Q.* // *Thermochim. Acta.* 2005. V. 435. № 1. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.005>
3. *Salgansky E.A., Lutsenko N.A.* // *Aerosp. Sci. Technol.* 2021. V. 109. № 106420.
<https://doi.org/10.1016/j.ast.2020.106420>
4. *Салганский Е.А., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н. и др.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 11. С. 39.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22110097>
5. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И.* // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 3. С. 272.
6. *Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В. и др.* // *Физика горения и взрыва.* 2006. Т. 42. № 1. С. 65.
7. *Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В. и др.* // *Физика горения и взрыва.* 2003. Т. 39. № 1. С. 44.
8. *Юрьев Б.П., Дудко В.А.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 1. С. 17.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010174>
9. *Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М. и др.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 8. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2208009X>
10. *Tereza A.M., Kozlov P.V., Gerasimov G.Ya. et al.* // *Acta Astronaut.* 2023. V. 204. P. 705;
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
11. *Sieradzka M., Mlonka-Mędrala A., Magdziarz A.* // *Fuel.* 2022. V. 330. № 125566.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125566>
12. *Гольдберг В.М., Ломакин С.М., Тодинова А.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2010. № 4. С. 790.
13. *Жуйков А.В., Глушков Д.О.* // *ХТТ.* 2022. № 5. С. 45.
<https://doi.org/10.31857/S0023117722050115>
14. *Shen H., Qiao H., Zhang H.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 450. № 137905.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137905>
15. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И. и др.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 1. С. 48.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010125>
16. *Ramirez-Gutierrez C.F., Lujan-Cabrera I.A., Valencia-Molina L.D. et al.* // *Mater. Today Commun.* 2022. V. 33. № 104188.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104188>
17. *Kaminsky W., Predel M., Sadiki A.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 85. № 3. P. 1045.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>
18. *Lopez G., Artetxe M., Amutio M. et al.* // *Chem. Eng. Process: Process Intensif.* 2010. V. 49. № 10. P. 1089.
<https://doi.org/10.1016/j.ccep.2010.08.002>
19. *Braido R.S., Borges L.E.P., Pinto J.C.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2018. V. 132. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.017>
20. *Holland B.J., Hay J.N.* // *Polymer.* 2001. V. 42. № 11. P. 4825.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00923-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00923-X)
21. *Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M. et al.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 79. № 2. P. 271.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00291-4)
22. *Holland B.J., Hay J.N.* // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 388. № 1–2. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00034-5)
23. *Bhargava A., Hees P., Andersson B.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. V. 129. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.016>
24. *Snegirev A.Yu., Talalov V.A., Stepanov V.V. et al.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2017. V. 137. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.008>
25. *Denq B.L., Chiu W.Y., Lin K.F.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 66. № 10. P. 1855.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971205\)66:10<1855::AID-APP3>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971205)66:10<1855::AID-APP3>3.0.CO;2-M)
26. *Salgansky E.A., Zaichenko A.Yu., Podlesny D.N. et al.* // *Fuel.* 2017. V. 210. P. 491.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.103>
27. *Амелин И.И., Салганский Е.А., Волкова Н.Н. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 6. С. 1125.
28. *Miura K., Maki T.* // *Energy Fuels.* 1998. V. 12. № 5. P. 864.
<https://doi.org/10.1021/ef970212q>
29. *Zhang J., Wang Z., Zhao R. et al.* // *Energies.* 2020. V. 13. № 13. P. 3313.
<https://doi.org/10.3390/en13133313>
30. *Zhang J., Chen T., Wu J. et al.* // *RSC Advances.* 2014. V. 4. № 34. P. 17513.
<https://doi.org/10.1039/c4ra01445f>
31. *Vyazovkin S.* // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 2813.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122813>

KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE IN A CARBON DIOXIDE ENVIRONMENT

E. A. Salgansky^{1*}, M. V. Salganskaya¹, D. O. Glushkov²

¹*FRC of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

²*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

*E-mail: sea@icp.ac.ru

A thermogravimetric analysis of the thermal decomposition of polymethylmethacrylate (PMMA) in a carbon dioxide flow was carried out. The kinetic constants of the process were determined. The heating rate of the sample varied over a wide range and amounted to 2, 5, 8, 20, 35 and 50 K/min. The values of the kinetic constants of PMMA decomposition were determined using the isoconversional method. For the degree of conversion of the substance from 10 to 90%, the values of activation energy for the thermal decomposition of PMMA vary in the range from 213.5 to 194.3 kJ/mol, and the values of the pre-exponential coefficient change in the range from $1.62 \cdot 10^{16}$ to $6.85 \cdot 10^{12}$ 1/s. The average activation energy for the thermal decomposition of PMMA in a carbon dioxide flow was 206 kJ/mol.

Keywords: PMMA, TGA, thermal decomposition, kinetics, carbon dioxide.

REFERENCES

1. M.K. Eriksen, J.D. Christiansen, A.E. Daugaard, et al., *Waste Manag.* **96**, 75 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005>
2. G.X. Xi, S.L. Song and Q. Liu, *Thermochim. Acta* **435** (1), 64 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.005>
3. E.A. Salgansky and N.A. Lutsenko, *Aerosp. Sci. Technol.* **109**, 106420 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ast.2020.106420>
4. E.A. Salgansky, A.Yu. Zaichenko, D.N. Podlesniy, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (6), 1080 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060094>
5. A.D. Pomogailo, A.S. Rozenberg and G.I. Dzhardimalieva, *Russ. Chem. Rev.* **80** (3), 257 (2011).
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n03ABEH004079>
6. E.A. Salganskii, V.P. Fursov, S.V. Glazov, et al., *Combust. Explos. Shock Waves.* **42**, 55 (2006).
<https://doi.org/10.1007/s10573-006-0007-9>
7. E.A. Salganskii, V.P. Fursov, S.V. Glazov, et al., *Combust. Explos. Shock Waves.* **39** (1), 37 (2003).
<https://doi.org/10.1023/A:1022193117840>
8. B.P. Yur'ev and V.A. Dudko, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (1), 31 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010171>
9. V.N. Mikhalkin, S.I. Sums koy, A.M. Tereza, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (3), 318 (2022).
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2208009X>
10. A.M. Tereza, P.V. Kozlov, G.Ya. Gerasimov, et al., *Acta Astronaut.* **204**, 705 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
11. M. Sieradzka, A. Mlonka-Mędrala and A. Magdziarz, *Fuel.* **330**, 125566 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125566>
12. V.M. Gol'dberg, S.M. Lomakin, A.V. Todinova, et al., *Russ. Chem. Bull.* **59** (4), 806 (2010).
<https://doi.org/10.1007/s11172-010-0165-5>
13. A.V. Zhuikov and D.O. Glushkov, *Solid Fuel Chem.* **56** (5), 353 (2022).
<https://doi.org/10.31857/S0023117722050115>
14. H. Shen, H. Qiao and H. Zhang, *Chem. Eng. J.* **450**, 137905 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137905>
15. G.M. Nazin, V.V. Dubikhin, A.I. Kazakov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (1), 72 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010122>
16. C.F. Ramirez-Gutierrez, I.A. Lujan-Cabrera, L.D. Valencia-Molina, et al., *Mater. Today Commun.* **33**, 104188 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104188>
17. W. Kaminsky, M. Predel and A. Sadiki, *Polym. Degrad. Stab.* **85** (3), 1045 (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>
18. G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, et al., *Chem. Eng. Process.* **49** (10), 1089 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.ccep.2010.08.002>
19. R.S. Braidó, L.E.P. Borges and J.C. Pinto, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **132**, 47 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.017>
20. B.J. Holland and J.N. Hay, *Polymer.* **42**, 4825 (2001).
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00923-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00923-X)
21. M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **79** (2), 271 (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00291-4)
22. B.J. Holland and J.N. Hay, *Thermochim. Acta.* **388**, 253 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00034-5)
23. A. Bhargava, P. Hees and B. Andersson, *Polym. Degrad. Stab.* **129**, 199 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.016>
24. A.Yu. Snegirev, V.A. Talalov, V.V. Stepanov, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **137**, 151 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.008>
25. B.L. Denq, W.Y. Chiu and K.F. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 1855 (1997).
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971205\)66:10<1855::AID-APP3>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971205)66:10<1855::AID-APP3>3.0.CO;2-M)

26. E.A. Salgansky, A.Yu. Zaichenko, D.N. Podlesniy, et al., *Fuel*. **210**, 491 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.103>
27. I.I. Amelin, E.A. Salgansky, N.N. Volkova, et al., *Russ. Chem. Bull.* **60** (6) 1150 (2011).
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0180-1>
28. K. Miura and T. Maki, *Energy Fuels*. **12** (5), 864 (1998).
<https://doi.org/10.1021/ef970212q>
29. J. Zhang, Z. Wang, R. Zhao, et al., *Energies*. **13**, 3313 (2020).
<https://doi.org/10.3390/en13133313>
30. J. Zhang, T. Chen, J. Wu, et al., *RSC Advances*. **4**, 17513 (2014).
<https://doi.org/10.1039/c4ra01445f>
31. S. Vyazovkin, *Molecules*. **25**, 2813 (2020).
<https://doi.org/10.3390/molecules25122813>

УДК 541.126

ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ДОБАВКОЙ ПРОПИЛЕНА

© 2024 г. А. А. Беляев^{1*}, Б. С. Ермолаев¹

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: belyaevIHF@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.04.2024

После доработки 15.04.2024

Принята в печать 22.04.2024

Небольшие добавки углеводородов, таких как пропилен, широко исследуемые в качестве ингибиторов горения и взрыва водородно-воздушных смесей, иногда проявляют весьма специфические свойства. Известен механизм ингибирующего действия этих добавок, связанный с интенсификацией обрыва цепей разветвления за счет присоединения атомов водорода; но также известны условия, в которых эти соединения вместо ингибирования оказывают нейтральное и даже промотирующее действие. Такие условия, как и причины, приводящие к тому, что ингибирование практически отсутствует, до сих пор не исследовались. В данной статье рассмотрены результаты численного моделирования, которые позволяют более полно очертить область условий, в которых добавка пропилен практически не ингибирует водородно-воздушные смеси, и наметить возможные причины этого эффекта. Представлено решение трех модельных задач: самовоспламенение в реакторе постоянного объема, распространение ламинарного пламени и зажигание газа нагретой проволокой. Расчеты проводились с использованием детального кинетического механизма химических реакций NUIGMech 1.1 (2020). Объектами исследования были три воздушные смеси, содержащие водород в количестве 15, 29.6 и 50 об.% (бедная, стехиометрическая и богатая смесь соответственно) без добавок и с добавкой 1% пропилен.

Ключевые слова: водородно-воздушные смеси, пропилен, ингибирование, самовоспламенение, ламинарное пламя, зажигание нагретой поверхностью.

DOI: 10.31857/S0207401X24080023

ВВЕДЕНИЕ

Ингибирование водородно-воздушных смесей малыми добавками пропилен относится к наиболее интересным подходам, предлагаемым для предупреждения взрывов при аварийных ситуациях с водородом [1]. Принято считать [1, 2], что действие ингибитора на процесс воспламенения и взрыв при смешении водорода с воздухом определяется интенсивным обрывом цепей в результате химических реакций пропилен с атомарным водородом. Экспериментальные и теоретические исследования по воспламенению, горению и детонации водородно-воздушных смесей в целом подтверждают эффект и механизм ингибирования. Так, небольшие добавки пропилен значительно снижают скорость ламинарного горения богатых смесей водорода с воздухом [3], увеличивают задержку воспламенения [4], сужают пределы детонации [1, 5], разрушают ячеистую структуру де-

тонационной волны [6, 7] и могут подавить детонацию [1, 7, 8]. Вместе с тем существуют условия, в которых ингибирующее действие добавок пропилен отсутствует. Так, например, при переходе от богатых к смесям стехиометрического состава (далее – стехиометрическим смесям) водорода с воздухом скорость ламинарного горения становится нечувствительной к малым углеводородным добавкам, включая пропилен [3, 9]. Далее, проведенными в работе [10] расчетами показано, что при добавлении 1 об.% пропилен к стехиометрической смеси водорода с воздухом задержка воспламенения в адиабатическом реакторе постоянного объема при атмосферном давлении и начальной температуре 1000 К увеличивается на 2 порядка величины. Однако при уменьшении начальной температуры до 850 К, а также при ее увеличении до 1400 К ингибирующий эффект практически пропадает. Кинетический механизм

изменений ингибирующего действия добавки пропилена остается неясным.

Цели данной работы – существенно пополнить информацию об условиях, в которых добавка пропилена не оказывает ингибирующего действия на водородно-воздушные смеси, и выявить кинетические особенности, характеризующие эти условия, проведя серию расчетов с использованием детальной кинетики для трех модельных задач: самовоспламенение в статическом реакторе постоянного объема, распространение ламинарного пламени и зажигание газа нагретой проволокой. Расчеты проводились для богатой, стехиометрической и бедной смесей с содержанием водорода 50, 29.6 и 15 об.% при атмосферном давлении без добавки и с добавкой 1 об.% пропилена, вводимой за счет уменьшения объемной доли кислорода. Процессы самовоспламенения в статическом реакторе и распространения ламинарного пламени рассчитывались с помощью программного комплекса CHEMKIN, входящего в состав программного пакета ANSYS [11]. Для решения задачи о зажигании газа нагретой цилиндрической поверхностью использовалась специально разработанная вычислительная программа [12]. В качестве кинетического механизма был выбран NUIGMech 1.1 (2020) [13], который является одним из наиболее современных кинетических механизмов окисления углеводородов, но включает в себя и блок окисления водорода. В более ранних работах сопоставление результатов численного моделирования по механизму [13] с экспериментальными данными дало удовлетворительное согласие как для метан-водородных смесей, так и для смесей легких алканов [14–16]. В данной работе также, в тех случаях, когда это было возможно, осуществлялось сопоставление расчетов с имеющимися экспериментальными данными.

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ В РЕАКТОРЕ ПОСТОЯННОГО ОБЪЕМА

Расчеты по самовоспламенению водородно-воздушных смесей в статическом реакторе постоянного объема без теплообмена с окружающей средой проводились в диапазоне начальных температур $800 \leq T_0 \leq 1400$ К при начальном давлении 1 атм. На рис. 1 приведены результаты расчетов задержки воспламенения (τ) в зависимости от начальной температуры для смеси с 29.6% водо-

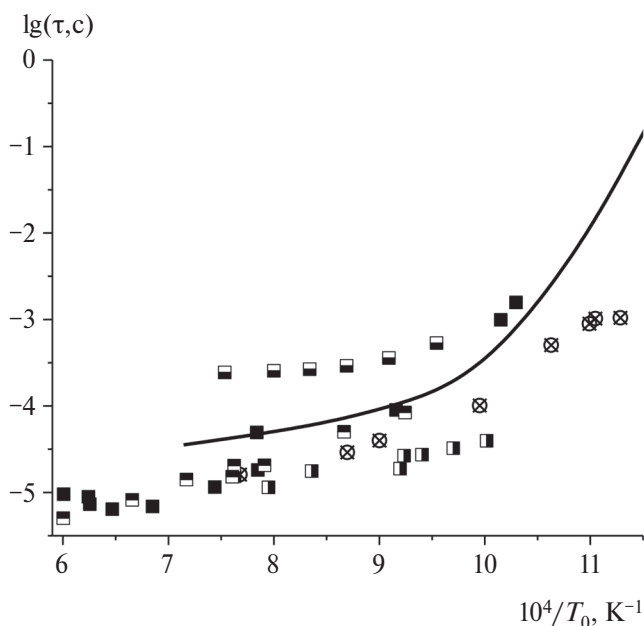


Рис. 1. Температурная зависимость задержки воспламенения (τ) стехиометрической смеси H_2 -воздух без добавки пропилена. Сплошная линия – расчет. Опытные данные: квадраты – данные различных авторов, приведенные в работе [17], кружки – данные из работы [18].

рода (стехиометрия) без добавки пропилена. Здесь же для сравнения даны результаты опытов по задержкам воспламенения для стехиометрической водородно-воздушной смеси, полученные различными авторами, в том числе при сжатии в ударных трубах [17, 18]. Следует отметить характерный для таких опытов большой разброс экспериментальных точек, полученных разными авторами, и в целом удовлетворительное согласие расчетов с экспериментом.

Результаты расчетов, демонстрирующие влияние добавки пропилена на задержку воспламенения при различном содержании водорода в смеси, приведены в табл. 1 и в графическом виде на рис. 2. Видно, что наиболее сильный эффект ингибирования добавкой пропилена, заключающийся в увеличении задержки воспламенения более чем в 100 раз, наблюдается при 1000 К на бедной смеси. Уменьшение начальной температуры существенно снижает эффект ингибирования, и при 850 К добавка пропилена даже уменьшает задержку воспламенения. Почти аналогичным образом снижается эффект ингибирования, если увеличивать начальную температуру.

Что касается содержания водорода в смеси, то при его изменении наибольшая величина за-

Таблица 1. Влияние добавки пропилена на задержку самовоспламенения водородно-воздушных смесей при различном содержании водорода в смеси и различной начальной температуре

Начальная температура, К	Содержание водорода в смеси, об. %	Задержка воспламенения, с	
		без добавки пропилена	добавка 1% пропилена
800	15	12.34	4.72
	29.6	7.45	4.17
	50	4.83	3.56
850	15	1.22	1.123
	29.6	0.731	0.939
	50	0.464	0.786
900	15	0.0165	0.3065
	29.6	0.0145	0.244
	50	0.0141	0.206
1000	15	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.037
	29.6	$2.2 \cdot 10^{-4}$	0.026
	50	$2.63 \cdot 10^{-4}$	0.0244
1100	15	$1.065 \cdot 10^{-4}$	$7.16 \cdot 10^{-3}$
	29.6	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$
	50	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$4.98 \cdot 10^{-3}$
1200	15	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$
	29.6	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$9.06 \cdot 10^{-4}$
	50	$6.43 \cdot 10^{-5}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$
1400	15	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
	29.6	$3.53 \cdot 10^{-5}$	$7.85 \cdot 10^{-5}$
	50	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$8.025 \cdot 10^{-5}$

держки воспламенения при всех температурах была получена для бедных смесей, однако различие между бедными и богатыми смесями при добавке 1% пропилена не превышает 1.5 раза.

Интересно отметить, что приведенные на рис. 2 зависимости логарифма задержки воспламенения от обратной температуры имеют очень характерную форму. При отсутствии ингибитора зависимость имеет заметную вогнутость и выглядит подобно тем, которые были получены ранее в работе [14] при воспламенении водородно-воздушных смесей. Тогда как при добавлении 1% пропилена зависимость меняется на почти прямолинейную и становится похожей на графики, получаемые при воспламенении смесей легких углеводородов с воздухом [14].

Рассмотрим теперь, что показывает кинетический анализ расходования (или образования) исходных компонентов смеси и реагентов. Соответствующие диаграммы автоматически генериру-

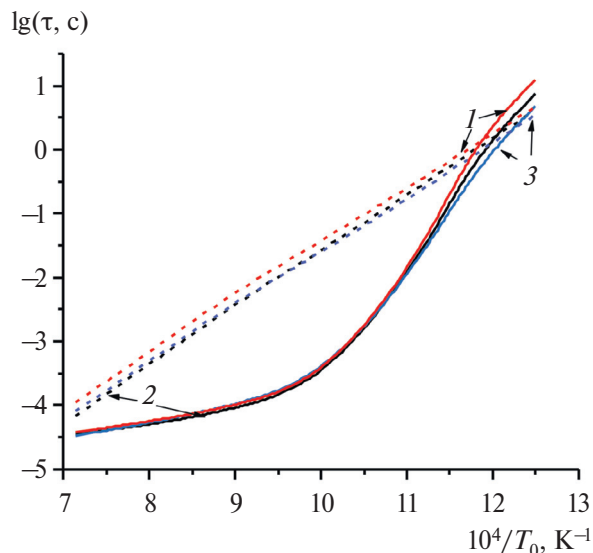


Рис. 2. Температурная зависимость задержки воспламенения смесей H_2 -воздух без добавки (сплошные линии) и с добавкой 1% пропилена (штриховые линии). Содержание водорода в смеси (в об. %): 15% (1), 29.6% (2), 50% (3).

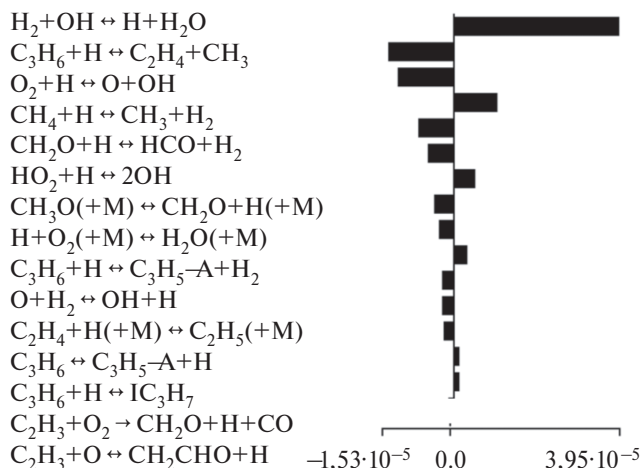


Рис. 3. Диаграмма кинетического анализа образования/убыли атомарного водорода с указанием абсолютных скоростей реакций (в моль/($cm^3 \cdot c$)). Воспламенение водородно-воздушной смеси при содержании водорода 15% с добавкой 1% пропилена при атмосферном давлении и $T_0 = 1000$ К. Прямоугольник вправо от нулевой линии означает образование H, а влево – его убыль. Момент времени – 36.5 мс; температура, соответствующая этому времени – 1099 К.

ются программным пакетом CHEMKIN по результатам расчета для любого реагента и любого заданного момента времени. На рис. 3 приведен пример такой диаграммы для генерации атомарного водорода при воспламенении бедной водородно-воздушной смеси и начальной температуре 1000 К. Заданный момент времени – 36.5 мс, тем-

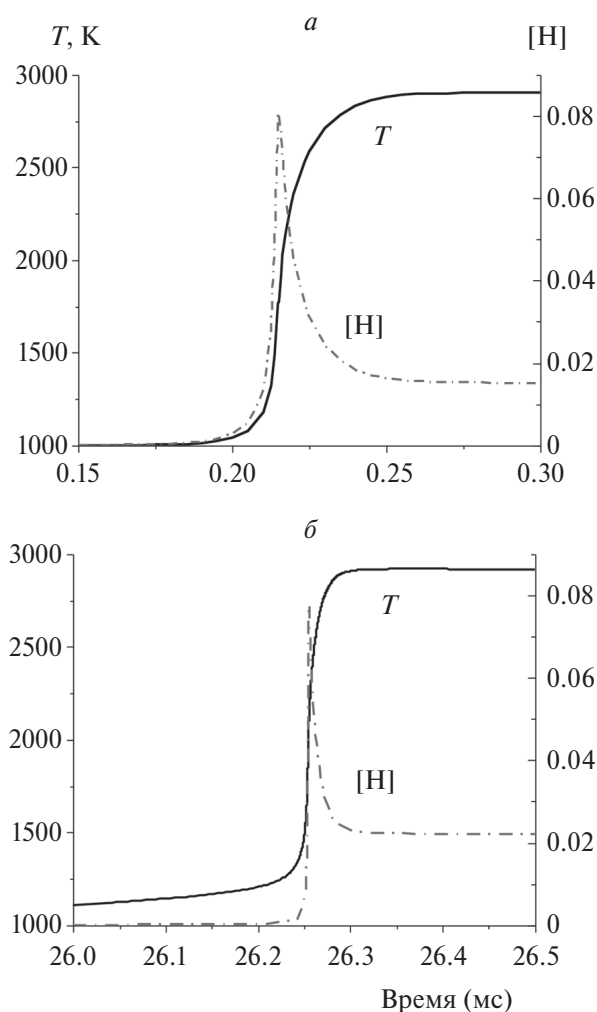


Рис. 4. Временные зависимости температуры и концентрации атомов водорода (в мольных долях) при самовоспламенении стехиометрической водородно-воздушной смеси без добавки ингибитора (а) и с добавкой 1% пропилена (б) при начальной температуре 1000 К.

пература смеси к этому моменту повысилась до 1099 К. Для всех элементарных актов химическая реакция может идти как в прямом, так и в обратном направлении (прямоугольники направлены в обе стороны от нулевой линии).

По диаграмме на рис. 3 можно сделать следующие выводы. Текущий баланс образования/убыли атомарного водорода определяют 15 химических реакций. В сумме по скорости образование атомарного водорода превалирует над его убылью с незначительным перевесом. Наибольшую скорость имеет реакция $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, в которой образуется конечный продукт – вода – и OH переходит в H. Пропилен C_3H_6 и его продукты превращения (C_2H_4 , CH_2O и др.) участвуют в нескольких реакциях, приводящих к убыли атомарного водорода. Однако

имеется химическая реакция с участием продукта разложения пропилена, которая генерирует атомарный водород с довольно приличной скоростью: $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$. Наконец, молекулы пропилена в ходе нескольких последовательных реакций образуют CO, тем самым выводя из реагирующей среды часть кислорода. Реакции разветвления цепей: $\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$, $\text{HO}_2 + \text{H} = 2\text{OH}$ и $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$ – идут в основном с заметной убылью H и приростом OH.

Усиление обрыва цепей в ходе реакций присоединения атомарного водорода к молекулам пропилена и продуктам его разложения является именно тем механизмом, который определяет значительный рост задержки воспламенения при добавке 1% пропилена к водородно-воздушным смесям при $T_0 = 1000$ К. Эффект наиболее сильно проявляется в бедных смесях (более чем 150-кратное увеличение задержки воспламенения). Такой механизм ингибирования был предложен ранее в работах [1, 2, 19].

Введение добавки пропилена при начальной температуре 1000 К приводит к интересной особенности в динамике развития процесса воспламенения. На рис. 4 приведены временные зависимости температуры и концентрации атомов H (в мольных долях) при воспламенении стехиометрической смеси без добавки и с добавкой 1% пропилена. В обоих случаях, несмотря на значительную разницу в задержке воспламенения, участок, соответствующий длительности пика разогрева от начальной до максимальной температуры (около 50 мкс), совпадает с участком формирования лавины атомов водорода и ее ликвидацией. Также примерно одинаковы максимальные концентрации атомов H. Однако есть существенное различие. Видно, что в варианте с добавкой пропилена перед участком пика температуры формируется пологий участок (длительностью около 2.2 мс), на котором температура растет от начальной величины почти до 1190 К при незначительном увеличении концентрации атомарного водорода. Сравнительно медленный рост температуры без накопления атомарного водорода, очевидно, вызван активным обрывом цепей в реакциях с присоединением атомов H, которые обладают преимущественно экзотермическим эффектом. Без добавки пропилена (рис. 4а) подобный участок на графике отсутствует.

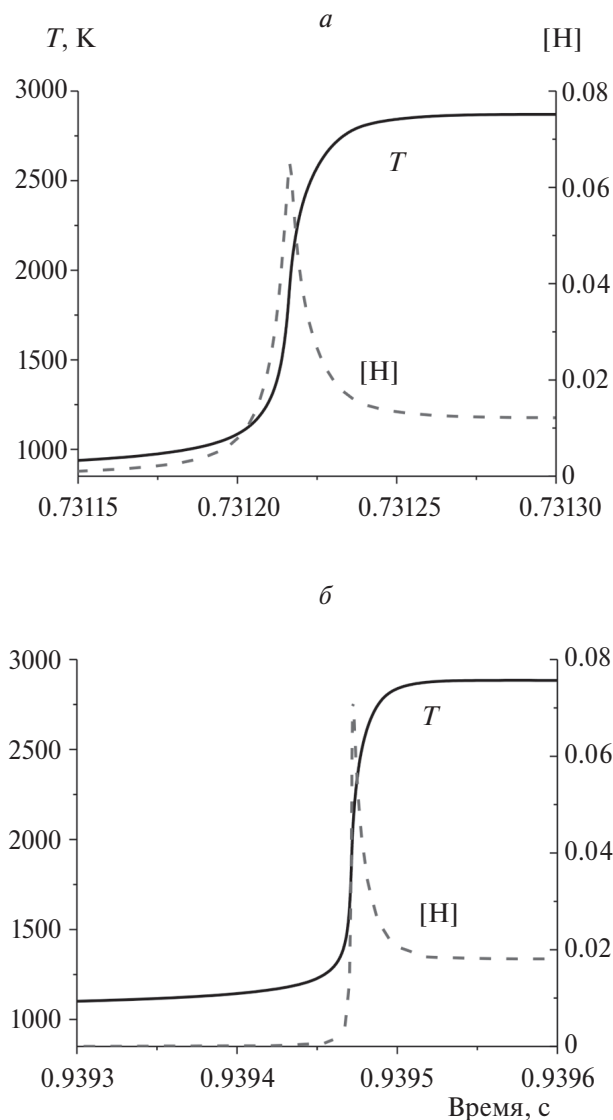


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, при начальной температуре 850 К.

Каковы же возможные причины почти полного исчезновения эффекта ингибирования добавки пропилена при снижении начальной температуры от 1000 до 850 К? Рассмотрим аналогичные зависимости температуры и концентрации атомов Н от времени при воспламенении стехиометрической смеси при $T_0 = 850$ К, приведенные на рис. 5. Можно видеть, что в отличие от расчета при $T_0 = 1000$ К участок плавного увеличения температуры, соответствующий отсутствию накопления атомарного водорода, формируется перед пиком температуры как при наличии, так и без добавки пропилена.

Как показывает кинетический анализ, на начальной фазе процесса воспламенения при $T_0 =$

$= 850$ К без добавки пропилена атомарный водород активно удаляется из продуктов не только в ходе реакции разветвления цепи $O_2 + H = O + OH$, но и в ходе реакций с участием радикала HO_2 : $O_2 + H (+M) = HO_2 (+M)$, $HO_2 + H = 2OH$ (здесь М – любой химический компонент). В результате наблюдается приблизительный баланс убыли и генерации атомарного водорода, и температура смеси на пологом участке плавно растет без образования водородной лавины. При добавке пропилена присоединяются реакции обрыва цепей за счет взаимодействия атомов водорода с молекулами пропилена и его фрагментов. Однако ситуация кардинально не изменяется: и в этом случае наблюдается приблизительный баланс убыли и генерации атомов водорода. Результатом является некоторое усиление роста температуры на пологом участке благодаря экзотермическому эффекту дополнительных реакций обрыва цепи. Время задержки воспламенения изменяется слабо.

Что касается самовоспламенения при повышенных температурах, то в этом случае, как показывает кинетический анализ образования и убыли компонента Н, резко возрастает скорость реакций разветвления цепей и генерации водорода в ходе химической реакции (3) по сравнению с реакциями обрыва цепей. Добавка пропилена ситуацию не изменяет, и эффект ингибирования снижается.

СКОРОСТЬ ЛАМИНАРНОГО ГОРЕНИЯ

Проведены расчеты процесса стационарного распространения ламинарного пламени с детальной химической кинетикой для трех водородно-воздушных смесей с разным содержанием водорода без добавки и с добавкой 1% пропилена при нормальных условиях (начальная температура – 300 К, давление – 1 атм). Рассчитанные значения нормальной скорости горения u_n приведены в табл. 2. Здесь же для смесей без добавок указаны диапазоны

Таблица 2. Значения ламинарной скорости горения u_n (см/с) в зависимости от содержания водорода в свежей смеси

Содержание водорода в смеси, об. %	Смеси без добавки		Смеси с добавкой 1% пропилена, расчет
	расчет	эксперимент [20, 21]	
15	18	17–69	59
29.6	234	193–254	207
50	281	210–332	159

экспериментальных значений u_n из работ других авторов [20, 21]. Видно, что значения скорости горения, полученные в наших расчетах, попадают в экспериментальный диапазон. Отметим, что большой диапазон скоростей для бедной смеси вызван изменением структуры фронта волны, которое приводит к росту скорости на верхнем пределе.

Расчеты скорости пламени дали следующие результаты. В отсутствие добавки пропилена наибольшую скорость горения имеет богатая смесь: 281 см/с, скорость бедной смеси значительно меньше – всего 18 см/с. Для богатой смеси добавка 1% пропилена понизила скорость пламени почти в 2 раза. Для стехиометрической смеси скорость пламени снизилась менее чем на 10%. Для бедной смеси скорость пламени выросла почти в 3 раза.

Известно, что на эффективность воздействия добавок на водородновоздушные смеси сильно влияет давление [22]. Чтобы подтвердить ингибирование горения богатых смесей добавкой пропилена, мы провели дополнительные расчеты для смеси с 50% водорода при давлении 3 атм (начальная температура – 300 К). Результаты расчета по ламинарной скорости горения для смеси без добавки – 270 см/с, а для смеси с добавкой – 59 см/с. Таким образом, при более высоком давлении ингибирующий эффект добавки пропилена возрастает существенно: скорость горения снижается более чем в 4.5 раза.

На рис. 6 и 7 приведены результаты расчетов, иллюстрирующие влияние добавки пропилена на профили температуры и скорость тепловыделения при горении смесей с 15% и 50% водорода. Видно, что при горении смеси с 15% водорода добавка пропилена приводит к значительному увеличению градиента температуры; температура горения возрастает почти на 500 К. Заметное тепловыделение начинается при более низкой температуре; максимальная скорость выделения тепла возрастает более чем на порядок величины. Таким образом, в случае бедной смеси добавка пропилена преимущественно восполняет дефицит горючего компонента.

При горении смеси с 50% водорода добавка пропилена, напротив, значительно снижает градиент температуры во фронте волны. Температура горения в зависимости от наличия добавки пропилена практически не изменяется, тогда как выделение тепла сдвигается в область более высоких температур. Так, например, если в смеси без добавки пропилена при температуре 500 К

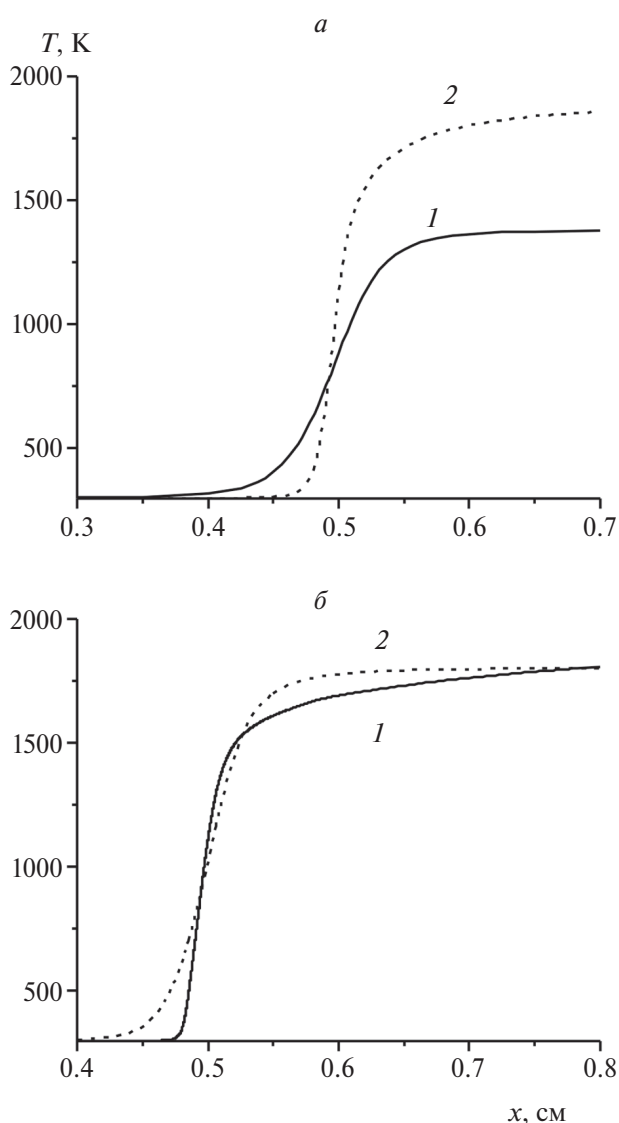


Рис. 6. Пространственные распределения температуры во фронте волны нормального горения в воздушных смесях с 15% (а) и 50% (б) водорода без добавки пропилена (1) и с добавкой 1% пропилена (2); $T_0 = 300$ К, $p = 1$ атм.

скорость выделения тепла уже приближается к максимальной величине, то при добавке пропилена химические реакции, приводящие к выделению тепла, фактически только начинаются.

Эти закономерности можно связать с изменениями концентрации основных активных носителей: атомарного водорода и гидроксила. Соответствующие данные для смесей с различным содержанием водорода приведены на рис. 8. Видно, что в случае смеси с 50% водорода добавка пропилена резко снижает концентрации активных радикалов: они фактически незаметны в области температур до 700 К, а их максимальные значения уменьшаются на порядок величины. Полностью

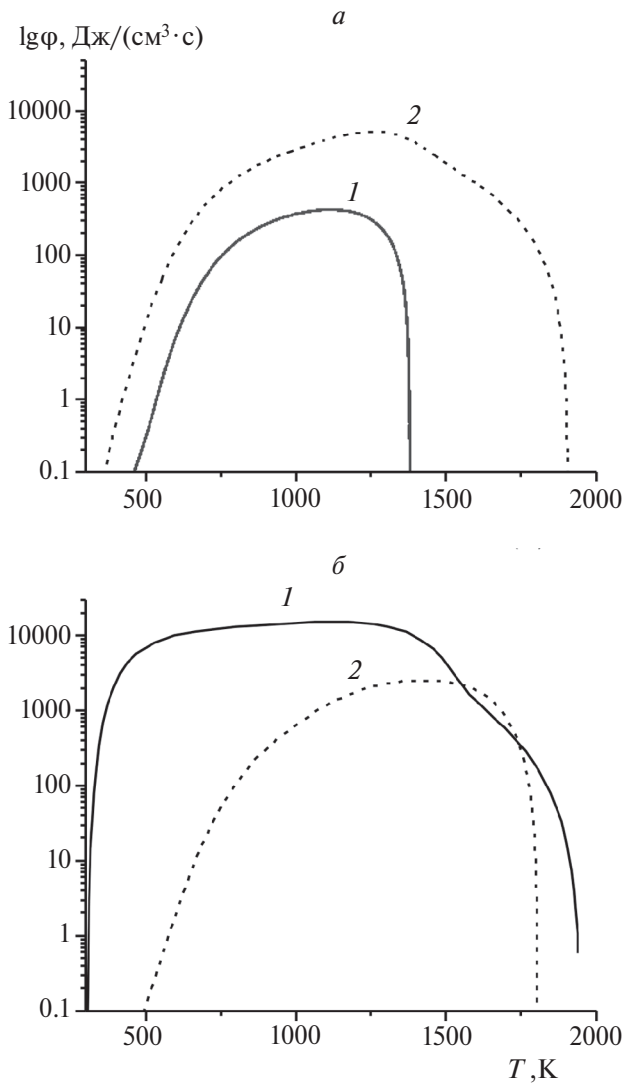


Рис. 7. Связь между логарифмом скорости выделения тепла (Φ) и температурой вдоль зоны реакции волны нормального горения воздушных смесей с 15% (а) и 50% (б) водорода без добавки (1) и с добавкой 1% пропилена (2); $T_0 = 300 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$.

пропадает первый “горб” на профиле гидроксила в области невысоких температур, характерный для горения богатых водородно-воздушных смесей. Напомним, что именно подавлением радикала OH в этой области температур объясняется ингибирующее действие добавок углеводородов на скорость горения богатых водородно-воздушных смесей в работе [23].

Но не все так однозначно. В случае стехиометрической смеси добавка пропилена также заметно снижает концентрации гидроксила и атомарного водорода в области невысоких температур, однако на скорость горения это оказывает очень небольшое влияние. А вот в случае бедных

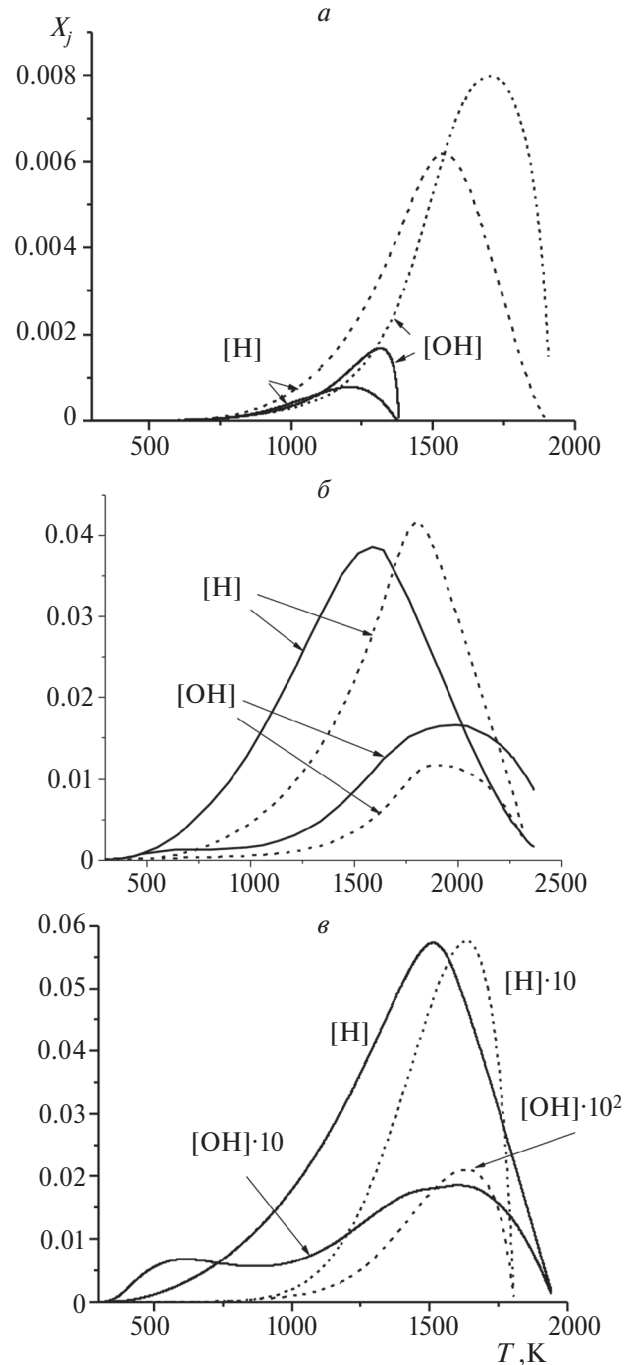


Рис. 8. Взаимосвязь между концентрацией (в мольных долях) атома водорода и гидроксила (X_j) с температурой вдоль зоны реакции волны нормального горения в воздушных смесях с 15% (а), 29.6% (б) и 50% (в) водорода без добавки (сплошные линии) и с добавкой 1% пропилена (штриховые линии); $T_0 = 300 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$.

смесей добавка пропилена, наоборот, заметно повышает концентрации OH и H . Заметим, что превышение максимума концентрации гидроксила над максимумом концентрации атомарного водорода (рис. 8а) является типичным для бедных смесей H_2 –воздух [24].

ЗАЖИГАНИЕ НАГРЕТОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Задача о зажигании накаливаемой проволокой решалась для воздушных смесей с содержанием водорода 15, 29.6 и 50% без добавки и с добавкой 1% пропилена. Температура газа, натекающего на проволоку, равнялась 300 К при давлении 1 атм. Методика расчета с использованием детальной химической кинетики приведена в работе [12]. В ее основу положена стационарная модель зажигания, разработанная Я.Б. Зельдовичем [25, 26]. Цилиндрическое тело (проволока), нагретое электрическим током до заданной температуры, которая поддерживается постоянной, обдувается поперечным потоком горючей смеси. Вокруг проволоки устанавливается пограничный слой; конвективный поток тепла, уносимый газом от нагретой проволоки через пограничный слой, определяется числом Нуссельта, которое является функцией диаметра проволоки и скорости натекающего газа. В газе, в тонком цилиндрически симметричном слое непосредственно вблизи поверхности нагретой проволоки происходят химические реакции. Реакции протекают в условиях тепломассопереноса, и поток тепла уносится вместе с газом, обтекающим нагретое тело. Распределения температуры и концентраций реагентов в зоне химических реакций формируются за счет молекулярного переноса без участия конвекции.

Условия зажигания определяются критическим числом Нуссельта, Nu_{cr} . Если в расчетном варианте число Нуссельта превышает критическую величину, то отвод тепла из зоны реакции оказывается слишком большим. Несмотря на выделение тепла в ходе химической реакции, в газе устанавливается стационарное распределение температуры и реагентов, и зажигание отсутствует. Если в расчетном варианте значение Nu равно или меньше Nu_{cr} , то температура газа вблизи поверхности проволоки начинает расти с самоускорением. Этот процесс интерпретируется как зажигание.

Пример сопоставления результатов расчета с опытными данными по зажиганию стехиометрической водородно-воздушной смеси накаливаемым телом с температурой 1000 К приведен на рис. 9. Экспериментальный температурный профиль для стехиометрической водородно-воздушной смеси был получен в работе [27] по интерферограммам излучения (метод фурье-спектроскопии) для вертикально расположенного нагретого

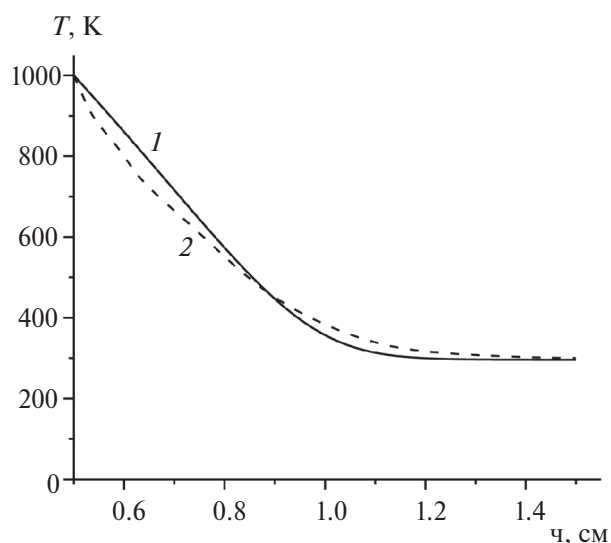


Рис. 9. Температурные профили в стехиометрической смеси H_2 —воздух около нагретого цилиндра диаметром 10 мм с температурой 1000 К в критических условиях: 1 — наш расчет, 2 — эксперимент [27]. Давление — 1 атм, начальная температура — 296 К.

стального образца цилиндрической формы диаметром 10 мм. Число Нуссельта в опыте в условиях свободной конвекции можно вычислить, используя критерии Грасгофа (Gr) и Прандтля (Pr). Согласно изложенному в работе [28], для металлических тел разной формы и среднего значения числа Нуссельта справедлива следующая единая эмпирическая зависимость:

$$\langle Nu \rangle = (0.52Pr^{0.3} - 0.02Pr^{-0.33})Gr^{0.25}.$$

Используя данные из работы [27], получим оценку для величины числа Нуссельта, отвечающей зажиганию, которая составила 1.23. Наши расчеты для зажигания газа проволокой диаметром 10 мм, нагретой до 1000 К, в условиях естественной конвекции дают $Nu_{cr} = 0.98$. Вид температурного профиля в газе, отвечающий критическим условиям зажигания, как видно из рис. 9, находится в согласии с экспериментом.

Результаты расчетов, проведенных для бедной, стехиометрической и богатой смесей водорода с воздухом без добавки и с добавкой 1% пропилена представлены в табл. 3. Диаметр проволоки d_s был положен равным 1 мм, температура проволоки T_s равнялась 850 К и 1000 К соответственно. Уравнения модели решались в пределах от поверхности проволоки до холодной границы в погранслое, координата которой r_0 определялась по достижению температуры набегающего газового потока,

Таблица 3. Результаты расчетов зажигания нагретой проволокой водородно-воздушных смесей с разным содержанием водорода без добавки и с добавкой 1% пропилена с учетом детальной химической кинетики

Содержание водорода в смеси, об. %	Начальная температура, К	r_0 , мм	Критическое число Нуссельта Nu_{cr}	
			без добавки пропилена	добавка 1% пропилена
15	850	2.5	1.98	1.99
	1000	2.0	2.53	2.54
29.6	850	2.0	1.96	1.97
	1000	2.5	2.50	2.51
50	850	2.0	1.94	1.95
	1000	2.5	2.47	2.48

Примечание. Давление – 1 атм, температура натекающего газового потока – 300 К, диаметр проволоки – 1 мм.

принятой равной 300 К. Критическое число Нуссельта Nu_{cr} , определяющее условия зажигания, находили, варьируя скорость потока газа и уменьшая “вилку” между соответствующими значениями чисел Нуссельта, при которых либо наблюдался самоускоряющийся рост температуры, либо устанавливался стационарный профиль. Характерные значения скорости газа составили около 2 м/с при $T_s = 850$ К и около 4 м/с при $T_s = 1000$ К. Состав смеси слабо влияет на величину скорости в критических условиях. Величина Nu_{cr} определялась, когда разница в “вилке” между этими разными вариантами поведения процесса становилась равной/меньше 0.01. по абсолютной величине.

Можно видеть, что добавка пропилена фактически никак не влияет на критические условия зажигания. Изменение содержания водорода в смеси также не оказывает почти никакого воздействия на критическое число Нуссельта. Следует, однако, отметить, что добавка пропилена изменяет временные характеристики процесса зажигания. В качестве примера рассмотрим время задержки зажигания τ_{ig} , которое определим, как интервал времени от момента включения потока газа до точки максимума скорости выделения тепла в расчетных вариантах с зажиганием при критическом числе Нуссельта. Зависимость τ_{ig} от температуры проволоки для расчетных вариантов с добавкой 1% пропилена и без добавки для воздушной смеси с 50% водорода приведена на рис. 10.

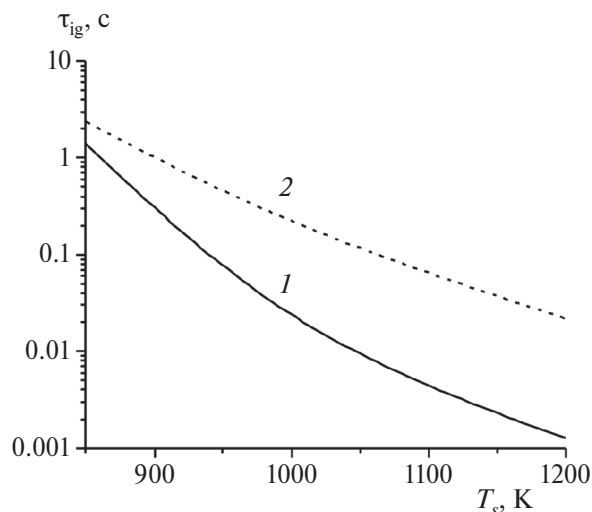


Рис. 10. Зависимость времени задержки зажигания τ_{ig} от температуры нагретой проволоки для смеси H_2 –воздух при $[H_2]_0 = 50\%$ без добавки (1) и с добавкой 1% пропилена (2).

Видно, что добавка пропилена в целом увеличивает время задержки зажигания. По мере увеличения температуры проволоки τ_{ig} снижается для обоих вариантов, без добавки и с добавкой пропилена, однако влияние добавки усиливается. Так, если при температуре 850 К добавка пропилена увеличивает τ_{ig} в 1.7 раза, то при температуре $\tau_{ig} = 1000$ К – в 13 раз, а при 1200 К – в 17.4 раза.

Чем же объяснить отсутствие ингибирующего действия добавки пропилена на критерий зажигания водородно-воздушных смесей нагретым телом? Причина состоит в особых условиях процесса, при которых развитие химической реакции протекает в некоторой области в газе вблизи проволоки при постоянном оттоке тепла. Зажигание происходит, когда выделение тепла в ходе реакции компенсирует определенную часть этого тепла, уносимого за счет конвекции. При этом не имеет значения, сколько времени уходит на развитие химических реакций, приводящих к выделению тепла. Но именно на эту величину, собственно, и может повлиять добавка пропилена.

Что касается явного различия температурных зависимостей времени задержки зажигания от времени задержки самовоспламенения в реакторе постоянного объема, то оно связано, скорее всего, с эффектами молекулярного переноса и главным образом с диффузией водорода, которая усиливается с повышением температуры. Эти факторы не играют роли в задаче о самовоспламенении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенные расчеты позволили более четко определить условия, в которых эффект ингибирования разветвленных цепных химических реакций при добавлении пропилена в водородно-воздушную смесь либо существенно ослабляется, либо вовсе отсутствует.

При добавлении пропилена в качестве ингибитора в смесь вводятся достаточно крупные молекулы, разложение которых может давать “букет” продуктов, также способных участвовать в химических реакциях. Кинетический анализ, проведенный в данной работе, подтвердил, что в реакциях обрыва цепей, идущих с поглощением атомарного водорода, помимо молекул пропилена, активное участие принимают продукты превращения пропилена, такие как CH_4 , C_2H_4 и CH_2O . Более того, продукт разложения пропилена CH_3 участвует в реакции, генерирующей атомарный водород. В бедных смесях молекулы пропилена восполняют недостаток горючего компонента, участвуя в реакциях окисления. Совместное действие этих факторов приводит к тому, что в различных условиях добавка пропилена может приводить к разным и даже противоположным эффектам.

В задаче о самовоспламенении смесей в реакторе постоянного объема при атмосферном давлении существенный “прирост” задержки воспламенения, вызванный добавкой 1% пропилена, наблюдается при начальной температуре 1000 К. Добавка действует как активный ингибитор, связывая атомарный водород. Содержание водорода в смеси практически не оказывает влияние на ингибирование, задержка воспламенения примерно одинакова для бедной, богатой и стехиометрической смесей. Но по мере снижения начальной температуры эффект ингибирования ослабевает и при 800 К исчезает полностью. Близкая картина наблюдается по мере роста температуры от 1000 до 1400 К.

Изменение значения времени задержки воспламенения при добавлении пропилена коррелирует с особенностями динамики развития процесса воспламенения. При всех трех рассмотренных начальных температурах: 850, 1000 и 1400 К — перед пиком температуры, который совпадает с лавинообразным ростом концентрации атомов водорода, образуется пологий

участок, на котором температура линейно растет на 150–190 К при незначительной прибавке концентрации атомов H. Рост температуры в отсутствие накопления атомов водорода свидетельствует об активном обрыве цепей, так как соответствующие химические реакции обладают, как правило, экзотермическим эффектом.

При начальной температуре 1000 К без добавления пропилена пик температуры формируется вместе с лавиной атомарного водорода. Пологий участок на профиле температуры отсутствует. Однако при уменьшении начальной температуры до $T_0 = 850$ К пологий участок, соответствующий отсутствию накопления атомарного водорода, формируется в обоих случаях, как при добавлении пропилена, так и без него. Кинетический анализ показывает, что при $T_0 = 850$ К обрыв цепей и убыль атомарного водорода идут активно на фоне снижения скоростей реакций разветвления цепей даже в смеси без добавки пропилена, в том числе в ходе реакций с участием радикала HO_2 . Как следствие, добавление пропилена не приводит к заметным изменениям ни в скорости реакций обрыва цепей, ни в задержке самовоспламенения.

При повышении начальной температуры до 1200–1400 К эффект ингибирования снижается по другой причине: элементарные химические реакции, обеспечивающие разветвление цепей, явно доминируют по скорости над реакциями обрыва цепей. Добавка пропилена кардинально ситуацию не изменяет.

Решение задачи о нормальной скорости горения показало, что добавка 1% пропилена оказывает ингибирующее действие в случае богатой смеси (50% водорода), незначительный эффект в случае стехиометрической смеси и промотирующее действие в случае бедной (15% водорода). Качественно результат находится в согласии с опытными и расчетными данными из работ [9, 23], где сильное ингибирование горения небольшими добавками углеводородов наблюдалось только для богатых смесей водорода с воздухом.

Ингибирующее действие добавок углеводородов на скорость горения богатых водородно-воздушных смесей объяснялось подавлением радикала OH в низкотемпературной области пламени [23]. Наши расчеты для волны нормального горения в богатой смеси с 50% водорода, для которой получено заметное снижение скорости горения при добавке пропилена, казалось бы, подтверж-

дают этот механизм. Однако аналогичные расчеты, выполненные для стехиометрической смеси, показали, что и в этом случае добавка 1% пропилена эффективно подавляет радикал OH в области низких температур волны горения, хотя скорость горения снижается незначительно. Можно предположить, что сильный прирост скорости выделения тепла, наблюдаемый в высокотемпературной зоне волны горения при добавке пропилена к стехиометрической смеси, компенсирует эффект снижения концентрации радикала OH . Таким образом, нужны дальнейшие исследования.

При решении задачи о зажигании накаливаемой проволокой водородовоздушных смесей при атмосферном давлении также не обнаружено эффекта ингибирования процесса при добавке 1% пропилена. Условия зажигания, выраженные с помощью критического числа Нуссельта, оказались нечувствительными ни к добавке пропилена, ни к содержанию водорода в смеси. Хотя при добавке пропилена процесс формирования очага неограниченного роста температуры вблизи поверхности проволоки замедляется, на условиях зажигания, определяемых температурой и скоростью натекающего газового потока, а также температурой нагретой проволоки, это практически не сказывается.

Отсутствие влияния добавки пропилена на зажигание водородовоздушных смесей нагретой проволокой объясняется особыми условиями процесса, когда развитие химической реакции протекает в газе вблизи нагретой проволоки при постоянном оттоке тепла. Зажигание происходит, когда тепло, выделившееся в ходе реакции, компенсирует тепло, уносимое за счет конвекции. При этом время развития химических реакций, выделяющих тепло, для процесса зажигания не существенно. Но добавка пропилена фактически может оказать влияние лишь на время задержки.

ВЫВОДЫ

1. Представлены решения трех задач, которые демонстрируют влияние добавки 1% пропилена на воспламенение в реакторе постоянного объема, скорость нормального горения и зажигание нагретой проволокой бедной, стехиометрической и богатой смесей кислорода с воздухом.

2. Показано, что ингибирующее действие добавки, которое выражается в значительном уве-

личении задержки воспламенения и почти двукратном снижении скорости нормального горения, имеет место при начальной температуре 1000 К независимо от содержания водорода в смеси в задаче о воспламенении и для богатой смеси в задаче о горении. Механизм ингибирования, связанный с обрывом цепных разветвленных реакций за счет присоединения атомарного водорода к молекулам пропилена и продуктов его превращения, подтвержден кинетическим анализом.

3. Ингибирующее действие добавки пропилена заметно ослабляется по мере снижения начальной температуры в задаче о воспламенении от 1000 К до 850 К, а также по мере роста начальной температуры до 1400 К независимо от содержания водорода в смеси. При температуре 800 К добавка не ингибирует процесс воспламенения.

4. В задаче о скорости горения при переходе от богатой к стехиометрической смеси ингибирующее действие добавки пропилена сильно ослабляется, а в случае бедной смеси добавка пропилена даже промотирует горение. Предложенный в литературе механизм ингибирования горения добавкой пропилена, включающий подавление гидроксила в области небольших температур, не нашел подтверждения в наших расчетах. Подавление гидроксила наблюдается при горении как богатой, так и стехиометрической смесей, однако в последнем случае скорость горения снижается всего на 10%.

5. Критические условия зажигания водородовоздушных смесей нагретой проволокой фактически не зависят от наличия добавки 1% пропилена. Изменение содержания водорода в смеси не оказывает влияния на зажигание.

Авторы выражают искреннюю благодарность И.С. Гордополовой (ИСМАН им. Мержанова) за конструктивное обсуждение проблемы.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Азатян В.В.* Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах. Химические методы управления. М.: Изд-во РАН, 2020.

2. *Азатян В.В.* Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черногоровка: Изд-во РАН, 2017.
3. *Бунев В.А., Большова Т.А., Бабкин В.С.* // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 3. С. 3. <https://doi.org/10.15372/FGV20160301>
4. *Азатян В.В., Борисов А.А., Мержанов А.Г. и др.* // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 1. С. 3.
5. *Азатян В.В., Медведев С.Н., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 4. С. 56.
6. *Смирнов Н.Н., Никитин В.Ф., Михальченко Е.В., Стамов Л.И.* // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 5. С. 64. <https://doi.org/10.15372/FGV20220508>
7. *Smirnov N.N., Azatyan V.V., Nikitin V.F. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 49. P. 1315. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.085>
8. *Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордолова И.С., Абрамов С.К., Пилюян А.А.* // ДАН. 2007. Т. 415. № 2. С. 210.
9. *Замашников В.В., Бунев В.А.* // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 4. С. 15.
10. *Беляев А.А., Ермолаев Б.С., Гордолова И.С.* // Горение и взрыв. 2024. Т. 17. № 1. С. 27. <https://doi.org/10.30826/CE24170103>
11. ANSYS Academic Research CFD. CHEMKIN-Pro 15112. San Diego, CA, USA: Reaction Design, 2011. СК-TUT-10112-1112-UG-1
12. *Беляев А.А., Ермолаев Б.С.* // Горение и взрыв. 2022. Т. 15. № 3. С. 3. <https://doi.org/10.30826/CE>
13. NUIGMech1.1. National University of Ireland Galway, 2020. <https://www.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>
14. *Арутюнов В.С., Арутюнов А.В., Беляев А.А., Трошин К.Я.* // Успехи химии. 2022. Т. 92. № 7. RCR5084. <https://doi.org/10.59761/RCR5084>
15. *Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
16. *Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110024>
17. *Momtchiloff I.N., Taback E.D., Buswell R.F.* // Proc. Combust. Inst. 1963. V. 9. P. 220.
18. *Slack M., Grillo A.* NASA Report CR-2896, 1977.
19. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 291. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030041>
20. *Dahoe A.E.* // J. Loss Prevent. Proc. Ind. 2005. V. 18. № 3. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.03.007>
21. *Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Чайванов Б.Б.* Водород: параметры горения и взрыва. М.: Физматлит, 2008.
22. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 48. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120130>
23. *Bunев A.V., Babkin V.S.* // Mendeleev Commun. 2006. V. 16. № 2. P. 104. <https://doi.org/10.1070/MC2006v016n02ABEH002270>
24. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 68. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23080113>
25. *Зельдович Я.Б.* // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. Вып. 12. С. 1530.
26. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
27. *Boeck L.R., Meijers M., Kink A., Mevel R., Shepherd J.E.* // Combust. and Flame. 2017. V. 185. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.007>
28. *Кутателадзе С.С.* Теплопередача и гидродинамическое сопротивление. М.: Энергоатомиздат, 1990.

FEATURES OF THE INHIBITION OF HYDROGEN–AIR MIXTURES BY PROPYLENE ADDITIVE

A.A. Belyaev^{1*}, B.S. Ermolaev¹

¹ *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: belyaevIHF@yandex.ru

Small additions of hydrocarbons, such as propylene, which are widely studied as combustion and explosion inhibitors of hydrogen–air mixtures, are very specific objects. The known mechanism of the inhibitory effect of these additives is associated with the intensification of the termination of branching chains due to the addition of hydrogen atoms; but also such conditions exist in which these compounds, instead of inhibiting, have a neutral and even promoting effect. Such conditions, as well as the reasons leading to the fact that inhibition is practically absent, have not yet been studied. This article shows the results of numerical modeling, which make it possible to more fully outline the range of conditions where the addition of propylene practically does not inhibit hydrogen–air mixtures and outline possible reasons for this effect. Calculations were carried out with the detailed kinetic mechanism of chemical reactions NUIGMech 1.1 (2020). The objects of the study were three air mixtures containing hydrogen in amounts of 15, 29.6 and 50 vol. % (lean, stoichiometric and rich mixture, respectively) without additives and with 1% addition of propylene.

Keywords: hydrogen-air mixtures, propylene, inhibition, self-ignition, laminar flame, ignition by a heated surface.

REFERENCES

- V.V. Azatyan, *Chain reactions of combustion, explosion and detonation in gases. Chemical control methods* (RAS Publ., Moscow, 2020) [in Russian].
- V.V. Azatyan, *Chain reactions in the processes of combustion, explosion and detonation of gases* (RAS Publ., Chernogolovka, 2017) [in Russian].
- V.A. Bunev, T.A. Bolshova, V.S. Babkin, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **52** (3), 255 (2016). <https://doi.org/10.1134/S0010508216030011>
- V.V. Azatyan, A.A. Borisov, A.G. Merzhanov, V.I. Kalachev, V.V. Masalova, A.E. Mailkov, K.Ya. Troshin, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **41** (1), 1, (2005).
- V.V. Azatyan, S.N. Medvedev, S.M. Frolov, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **4** (2), 300 (2010). <https://doi.org/10.1134/S199079311002017X>
- N.N. Smirnov, V.F. Nikitin, E.V. Mikhachenko, L.I. Stamov, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **58** (5), 564 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0010508222050082>
- N.N. Smirnov, V.V. Azatyan, V.F. Nikitin, E.V. Mikhachenko, M.N. Smirnova, L.I. Stamov, V.V. Tyurenkova, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **49**, 1315 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.085>
- V.V. Azatyan, D.I. Baklanov, I.S. Gordopolova, S.K. Abramov, A.A. Piloyan, *The Proc. the Russ. Acad. of Sci.*, **415** (2), 210 (2007).
- V.V. Zamashchikov, V.A. Bunev, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **37** (4), 378 (2001).
- A.A. Belyaev, B.S. Ermolaev, I.S. Gordopolova, *Gorenje I Vzryv*, **17** (1), 27 (2024). <https://doi.org/10.30826/CE24170103>
- ANSYS Academic Research CFD. CHEMKIN-Pro 15112. San Diego, CA, USA: Reaction Design, 2011. CK-TUT-10112-1112-UG-1.
- A.A. Belyaev, B.S. Ermolaev, *Gorenje I Vzryv*, **15** (3), 3 (2022). <https://doi.org/10.30826/CE>
- NUIGMech1.1. National University of Ireland Galway, 2020. <https://www.universityofgalway.ie/combustion-chemistrycentre/mechanismdownloads/>
- V.S. Arutyunov, A.V. Arutyunov, A.A. Belyaev, K.Ya. Troshin, *Russ. Chem. Rev.*, **92** (7), RCR5084 (2023). <https://doi.org/10.59761/RCR5084>
- A.S. Palankoeva, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16** (3), 399 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122030204>
- S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan, M.G. Bryukov, A.S. Palankoeva, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16** (6), 1019 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122060021>
- I.N. Momtchiloff, E.D. Taback, R.F. Buswell, *Proc. Comb. Inst.*, **9**, 220 (1963).
- M. Slack, A. Grillo, *Investigation of hydrogen-air ignition sensitized by nitric oxide and by nitrogen oxide*, NASA Report CR-2896 (1977).
- V.V. Azatyan, *Kinetics and Catalysis*, **61** (3), 736, (2020). <https://doi.org/10.1134/S0023158420030039>
- A.E. Dahoe, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **18** (3), 152 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.03.007>
- B.E. Gel'fand, O.E. Popov, B.B. Chayvanov, *Hydrogen: combustion and explosion parameters* (Fizmatlit, Moscow, 2008) [in Russian].
- A.M. Tereza, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov, A.S. Betev, S.P. Medvedev, V.N. Mikhalkin, S.V. Khomik,

- T.T. Cherepanova, Russian Journal of Physical Chemistry B **17** (6), 1294 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060246>
23. V.A. Bunev, V.S. Babkin, Mendeleev Commun., **16** (2), 104 (2006).
<https://doi.org/10.1070/MC2006v016n02ABEH002270>
24. A.M. Tereza, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov, A.S. Betev, S.P. Medvedev, S.V. Khomik, T.T. Cherepanova, Russian Journal of Physical Chemistry B **17** (4), 974 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040309>
25. Ya. B. Zel'dovich, ЖЭТФ, **9** (12), 1530 (1939).
26. Ya.B. Zel'dovich, G.I. Barenblatt, V.B. Librovich, G.M. Makhviladze, *The mathematical theory of combustion and explosions* (Nauka, Moscow, 1980) [in Russian].
27. L.R. Boeck, M. Meijers, A. Kink, R. Mevel, J.E. Shepherd, Combustion and Flame, **185**, 265 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.007>
28. S.S. Kutateladze, *Heat transfer and hydrodynamic resistance* (Energoatomizdat, Moscow, 1990) [in Russian].

УДК 536.74;621.762.2

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ 2Co–Ti–Al И СВОЙСТВА ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Co₂TiAl

© 2024 г. М. Л. Бусурина*, А. Е. Сычѳв, С. Г. Вадченко, А. В. Карпов

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

**E-mail: busurina@ism.ac.ru*

Поступила в редакцию 28.08.2023

После доработки 14.09.2023

Принята в печать 20.09.2023

Методом высокоскоростной видеосъемки исследовано горение в системе 2Co–Ti–Al. Установлено, что горение происходит во фронтальном режиме. Определены параметры процесса. Максимальная скорость роста температуры горения с момента инициирования до максимального значения достигала $2.7 \cdot 10^4$ К/с. Рассчитанная по видеозаписи скорость распространения фронта составила 9.4 см/с. Обнаружен микроочаговый режим горения реакционного состава. Исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления и магнитного момента синтезированного в режиме горения однофазного продукта Co₂TiAl. Для синтезированного образца Co₂TiAl значение температуры Кюри составляет $T_c = (120 \pm 5)$ К, а удельное электросопротивление при комнатной температуре – 1.35 мкОм·м. Показано, что электрические и магнитные свойства сплава Co₂TiAl, полученного в режиме горения, аналогичны свойствам сплавов, полученных методом дуговой плавки.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, высокоскоростная видеосъемка, фаза Гейслера Co₂TiAl, магнитные свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X24080039

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения на основе тройных интерметаллидных систем активно исследуются как для разработки конструкционных материалов – биологических имплантов [1, 2], так и для создания “полуметаллических ферромагнетиков” [3, 4]. Одним из перспективных соединений на основе тройной интерметаллидной системы Co–Ti–Al является сплав Гейслера Co₂TiAl [5–7].

Интерметаллиды на основе тройной системы Co–Ti–Al получают различными способами [8–10]. В большинстве случаев для получения объемных поликристаллических образцов Co₂TiAl используют метод дуговой плавки. Альтернативой этому длительному и энергоемкому процессу выступает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который довольно широко изучен в практике создания интерметаллидных материалов, как бинарных, так и тройных систем [11, 12].

Реакции синтеза интерметаллических соединений из элементов в режиме СВС являются высокоэкзотермическими. Различают две основные формы экзотермических превращений – в режиме теплового взрыва и в режиме послыйного горения. Режим теплового взрыва характеризуется протеканием реакции во всем объеме реакционной системы при достижении критических условий [10]. В режиме послыйного (фронтального) горения химическая реакция после ее локального инициирования самопроизвольно перемещается по веществу в виде узкой зоны. Развитие цифровых технологий скоростной видеосъемки (на сегодняшний день уже разработаны видеокамеры со скоростью съемки 10^{12} кадров/с [13]) позволяет экспериментально исследовать процессы горения и выявлять новые механизмы структурообразования и режимы распространения волны горения. Так, например, в работах [14–16] использование обработки видеоизображений высокоскоростной

микровидеозаписи позволило определить условия существования микрогетерогенного режима горения и показать, что на параметры горения значительное влияние оказывает не только размер частиц (масштаб гетерогенности), но и в большей степени — относительная плотность образца (через контактное термическое сопротивление частиц), а также значения тепло- и температуропроводности компонентов реакционной смеси. Высокоскоростная видеозапись была использована для получения данных по растеканию расплава титана по углеродному материалу (ориентированный пиролитический графит) и образованию продукта реакции [17].

Цели настоящей работы — экспериментальное исследование процесса горения в порошковых смесях системы 2Co+Ti+Al с помощью метода скоростной киносъемки; определение температурной динамики в локальной точке и скорости распространения фронта; изучение микроструктуры, фазового состава, электрических и магнитных свойств синтезированного продукта.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки кобальта с размером частиц ~20 мкм, титана марки ПТМ с размером частиц ~20 мкм и алюминия марки АСД-4 с размером частиц ~6 мкм. Исходные порошки смешивались до получения однородной смеси состава 2Co+Ti+Al, из которой прессовали при постоянном давлении ~12 МПа цилиндрические образцы высотой $h \sim 15$ мм и диаметром $d = 10$ мм до относительной плотности 0.65. Спрессованные образцы помещали в печь, где осуществлялся нагрев со скоростью ~100 К/мин до момента инициирования реакции СВС. Температура регистрировалась вольфрамиевой термопарой ВР5/20. После инициирования реакции СВС нагрев печи отключали. Синтез проводили в вакууме при давлении 1.33 Па. Процесс горения регистрировали при помощи высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro M310 производства компании Vision Research (USA), которая позволяет проводить видеозапись процесса с частотой до 65000 кадров/с, минимальное время выдержки одного кадра составляет 1 мкс. Размер 12-битного CMOS-сенсора камеры составляет 25.6×16.0 мм, пропускная способность — 3.2 Гпкс/с. Камера снабжена объективом AF Micro Nikkor 60 mm 1:2.8D производства компании Nikon (Japan). При про-

ведении СВС-экспериментов видеозапись осуществляли с частотой 5000 кадр/с со временем выдержки 190 мкс. В рамках одной серии экспериментов время выдержки кадра, диафрагма и фокусное расстояние оставались постоянными. Для расчета скорости фронта было определено местоположение фронта волны горения вдоль направления распространения в разное время.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после синтеза проводили на дифрактометре ДРОН-3М (НПП “Буревестник”, Москва, Россия $Fe(K_\alpha)$ -излучение). Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 30^\circ - 90^\circ$ с шагом съемки 0.02° и временем набора 2 с. Уточнение атомной структуры и количественный анализ проводили методом полнопрофильного анализа в программном пакете PDWin НПП “Буревестник” (Москва, Россия). Синтезированные образцы исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе фирмы Carl Zeiss (Germany) Ultra Plus на базе Ultra 55 с системой энергодисперсионного микроанализатора INCA Energy 350 XT компании Oxford Instruments (Great Britain). Измерение температурной зависимости удельного электросопротивления проводили в вакууме 1 Па в интервале температур 80–1273 К по стандартной четырехточечной методике на постоянном токе. Температурные зависимости магнитного момента и петли гистерезиса для синтезированных образцов строились с помощью СКВИДмагнитометра MPMS 5 XL компании Quantum Design (USA) в магнитных полях B от -5 до $+5$ Тл при температурах 2–300 К.

В ранее опубликованной работе [18] результаты экспериментов показали, что синтез образцов в системе 2Co–Ti–Al происходил в режиме теплового взрыва, т.е. визуально наблюдали яркую вспышку, соответствующую одновременному протеканию экзотермической реакции во всем объеме образца. В настоящей работе полученные видеокдры съемки высокоскоростной камерой в высоком временном разрешении наглядно продемонстрировали фронтальный режим горения реакционной смеси 2Co+Ti+Al (рис. 1). Максимальная скорость подъема температуры достигала $2.7 \cdot 10^4$ К/с. Рассчитанная скорость реакции составила 9.4 см/с.

Инициирование реакции СВС происходило с одного края образца, что связано, по-види-

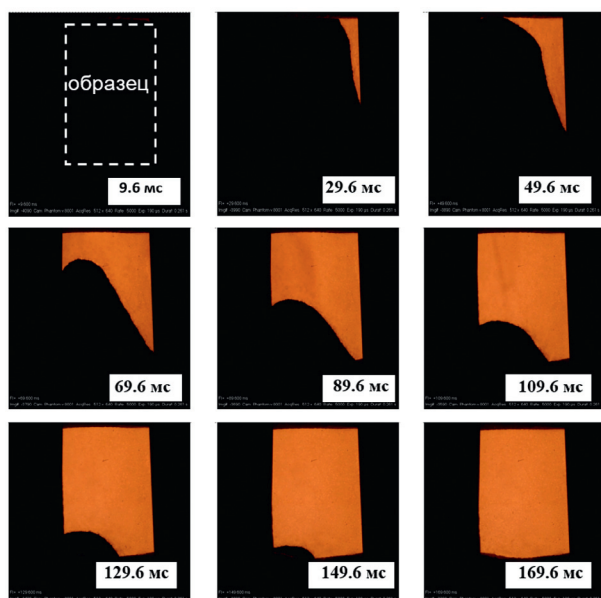


Рис. 1. Видеокдры процесса СВС образца состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ в вакууме, полученные с помощью высокоскоростной видеокамеры.

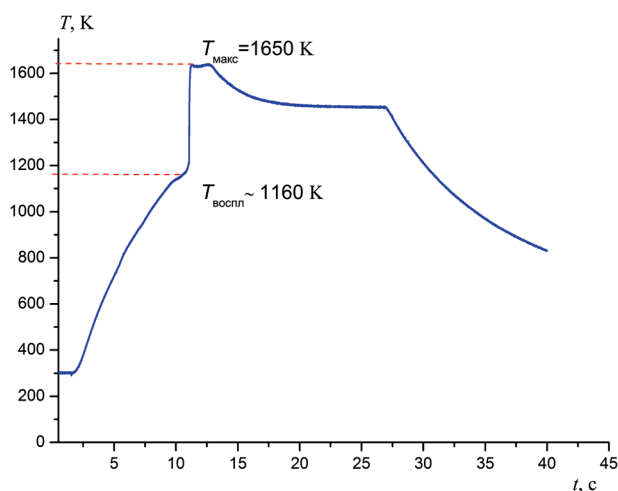


Рис. 2. Термограмма процесса СВС реакционной смеси состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ в вакууме.

тому, с определенным распределением температурного поля, обусловленного конструктивными особенностями печи. Температура начала реакции СВС в вакууме (рис. 2) составляет 1160 К, что почти на 200 К выше температуры плавления Al; таким образом реакция горения протекает с участием жидкой фазы. Максимальная температура горения в вакууме составила 1650 К.

После инициирования реакции СВС и образования локального очага горения происходит распространение фронта волны горения сложного профиля, в процессе которого его форма постоянно меняется, практически выравниваясь

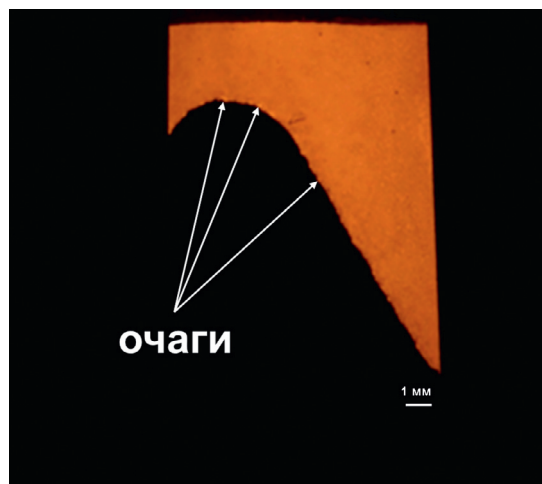


Рис. 3. Микроочаги на поверхности фронта горения состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$.

к окончанию горения (рис. 1). Скорость распространения фронта горения вдоль образца, наблюдаемая на его боковой поверхности, скорее всего, представляет проекцию нормального вектора скорости горения и имеет более низкое значение. На поверхности фронта горения явно выделяются яркие вспышки – микроочаги размером до 100 мкм с более высокой (яркостной) температурой (рис. 3). Обычно такие микроочаги образуются либо вокруг наиболее крупного реагента (в настоящем эксперименте это, вероятнее всего, частицы Ti), либо вокруг агломерата из нескольких реакционных частиц. Можно предположить, что в нашем случае имеет место микроочаговый механизм распространения волны горения в реакционной среде $2\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}$, при котором медленное распространение фронта горения меняется на более интенсивное, протекающее при локальном повышении температуры. Таким образом, для описания горения состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ лучше всего подходит микрорегетерогенная модель горения [15, 16].

На рис. 4 изображены фото спрессованного образца до СВС и после синтеза. Образец сохранил исходную форму, слегка уменьшившись по высоте вследствие усадки из-за образования жидкой фазы в процессе горения.

Рентгенофазовый анализ материала, синтезированного в вакууме, показал наличие только одной фазы Гейслера – Co_2TiAl (card PDF № 030-65-4682). Параметр элементарной ячейки Co_2TiAl составил $a = (5.8433 \pm 0.0002) \text{ \AA}$. Соединение имеет гранцентрированную кубическую решетку (пространственная группа $f\bar{m} \bar{3}m$),

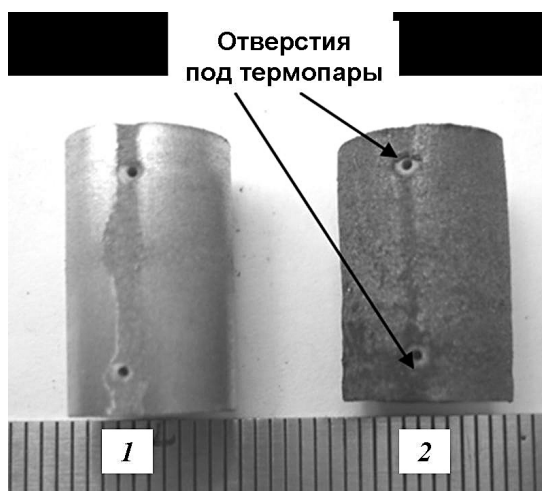
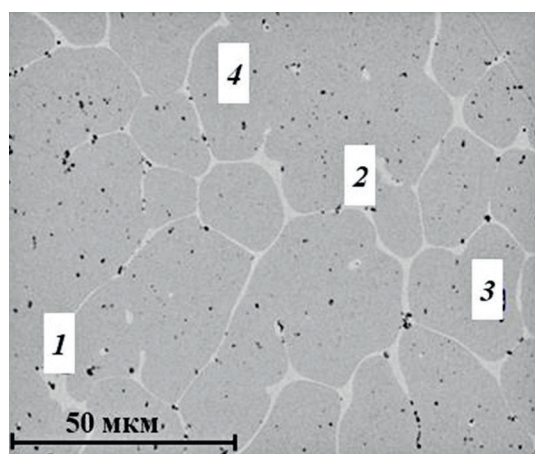


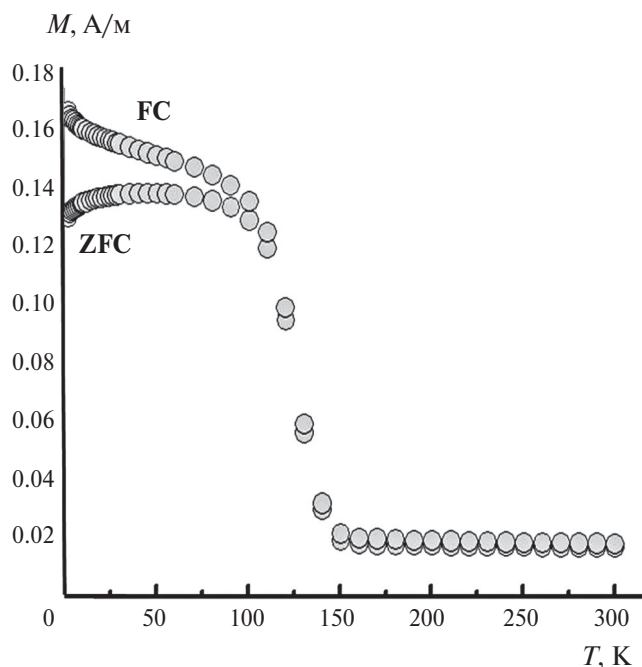
Рис. 4. Фото образца до (1) и после синтеза (2).



Точки	Al	Ti	Co
1	2.3	18.0	79.7
2	1.5	24.6	73.9
3	15.9	22.7	61.4
4	15.3	23.6	61.1

Рис. 5. Фотография микроструктуры поверхности шлифа образца продуктов горения смеси 2Co–Ti–Al и результаты ЭДА (мас.%).

структурный прототип AlCu_2Mn . Материал имеет однородную микроструктуру (рис. 5), состоящую из округлых зерен тройной фазы Co_2TiAl со средним размером 20 мкм. Результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) в точках, находящихся внутри зерен (рис. 5, точки 3, 4), подтверждают химический состав основной фазы Co_2TiAl . Зерна тройной фазы разделены прослойкой (до 10 мкм), обедненной алюминием и по составу соответствующей интерметаллидам переменного состава TiCo_x (рис. 5, точки 1, 2). Отсутствие этих фаз в результатах РФА, по-видимому, обу-

Рис. 6. Температурная зависимость магнитного момента M синтезированного образца Co_2TiAl , охлажденного в нулевом магнитном поле и магнитном поле $H = 10$ кА/м.

словлено их низким содержанием, не превышающим чувствительность этого анализа.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

На рис. 6 представлены температурные зависимости магнитного момента синтезированного продукта, охлажденного в нулевом магнитном поле (ZFC – zero field cooled) и в магнитном поле $H = 10$ кА/м (FC – field cooled).

Точка, в которой зависимости ZFC и FC расходятся, является температурой магнитного упорядочения – точкой Кюри (T_c). Для синтезированного в настоящей работе образца Co_2TiAl значение $T_c = (120 \pm 5)$ К, что полностью совпадает со значениями T_c для Co_2TiAl , полученными в работах [5, 19].

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Температурная зависимость удельного электросопротивления синтезированного методом СВС продукта в системе 2Co–Ti–Al представлена на рис. 7а.

В диапазоне температур 100–140 К на кривой электросопротивления ρ наблюдается излом, который соответствует переходу из магнитного в парамагнитное состояние (T_c). Удельное электро-

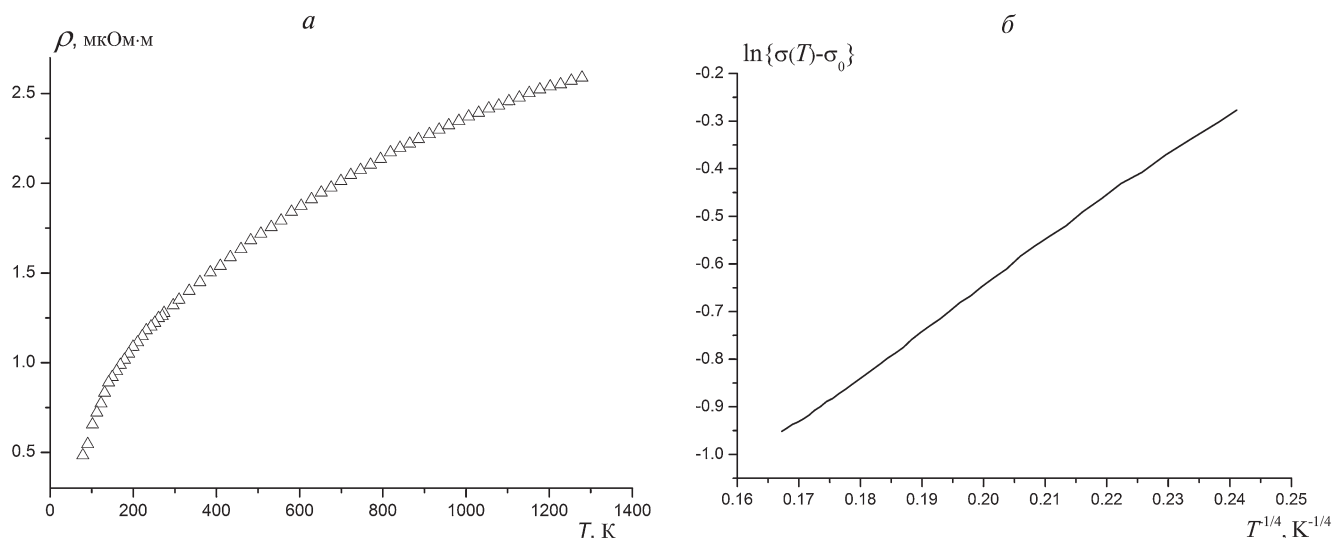


Рис. 7. *a* – Температурная зависимость удельного электросопротивления; *б* – зависимость $\ln\{\sigma(T)-\sigma_0\}$ от $T^{-1/4}$ для синтезированного образца Co_2TiAl .

сопротивление образца при комнатной температуре (293 К) составило 1.35 мкОм · м, что хорошо согласуется с литературными данными [5, 6].

На рис. 7б изображен график зависимости проводимости $\sigma(1/\rho)$ синтезированного методом СВС сплава Гейслера Co_2TiAl в координатах $\ln\{\sigma(T)-\sigma_0\}$ – температура $T^{-1/4}$, где σ_0 – остаточная проводимость. Полученное интерполяционное выражение, обусловленное линейной зависимостью, может указывать на возможность сосуществования металлического и активационного типов проводимости [6] в интерметаллиде Co_2TiAl и говорит об активационном вкладе моттовского типа [20], связанного с увеличением концентрации носителей заряда. Аналогичная зависимость электропроводимости σ от $T^{-1/4}$ наблюдалась и в работе [6] для сплавов Гейслера, полученных методом дуговой плавки.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода высокоскоростной видеосъемки позволило определить автоволновой режим горения в системе $2\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}$, характеризующийся микроочаговым механизмом распространения волны. Средняя скорость горения составила 9.4 см/с, скорость роста температуры – $2.7 \cdot 10^4$ К/с.

Исследование электрических и магнитных свойств синтезированного сплава Гейслера Co_2TiAl и сравнение со свойствами такого же сплава, полученного методом дуговой плавки,

показало, что синтез в режиме горения не повлиял на свойства получаемого продукта. Измеренная температура Кюри составила 120 К, удельное электросопротивление при комнатной температуре – 1.35 мкОм · м. Обнаружено, что для синтезированного сплава проводимость пропорциональна $\exp(-B/T^{1/4})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Appel F., Clemens H., Fischer F. // J. Progress Mater. Sci. 2016. V. 81. P. 55.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.01.001>
2. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Мурадян Г.Н. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 76.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070037>
3. De Groot R., Mueller F., Engen P. et al // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. № 25. P. 2024.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
4. Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т. и др. // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0173.200306a.0577>
5. Graf T., Fecher G., Barth J. et al // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 084003.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/8/084003>
6. Перевозчикова Ю.А., Коуров Н.И., Емельянова С.М. и др. // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исслед. 2016. № 3–4. С. 539.
7. Fadila B., Ameri M., Bensaid D. et al // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 448. P. 208.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.048>
8. Koller M., Chráska T., Cinert J. et al // Mat. Des. 2017. V. 126. P. 351.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.028>

9. Zhang W., Zhao L., Qian Z. et al // J. Alloys Compd. 2007. V. 431. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.083>
10. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
11. Бусурина М.Л., Сычёв А.Е., Карпов А.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 39.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20110023>
12. Силяков С.Л., Ширяева М.Ю., Беликова А.Ф. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 81.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030128>
13. Liang J., Zhu L., Wang L.V. // Light Sci Appl. 2018. V. 7. P. 42.
<https://doi.org/10.1038/s41377-018-0044-7>
14. Mukasyan A.S., Hwang S., Sytchev A.E. et al // Combust. Sci. Techn. 1996. V. 115. № 4–6. P. 335.
<https://doi.org/10.1080/00102209608935535>
15. Рогачёв А.С., Мукасьян А.С. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 66.
16. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 23.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23030081>
17. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Sachkova N.V. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2018. V. 478. P. 27.
<https://doi.org/10.1134/S0012501618020021>
18. Бусурина М.Л., Сычёв А.Е., Ковалев И.Д. и др. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 3. С. 78.
<https://doi.org/10.15372/FGV20200308>
19. Mizusaki S., Ohnishi T., Ozawa T.C. et al // Trans. Magnet. 2011. V. 47. № 10. P. 2444.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2159581>
20. Шербаков А.С., Прекул А.Ф., Поморцев Р.В. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 6. С. 425.

COMBUSTION PECULIARITIES IN THE 2Co–Ti–Al SYSTEM AND PROPERTIES OF HALF-METALLIC FERROMAGNETIC HEUSLER ALLOY CO₂TiAl

M. L. Busurina*, A. E. Sytshev, S. G. Vadchenko, A. V. Karpov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian academy of sciences, Chernogolovka, Russia

**E-mail: busurina@ism.ac.ru*

Combustion in the 2Co–Ti–Al system was observed by high-speed video recording. It is established that combustion occurs in the frontal mode, and the process parameters are determined. The maximum rate of the combustion temperature increase from the moment of initiation to the maximum value reached $2.7 \cdot 10^4$ K/s. The front propagation velocity calculated from the video recording was 9.4 cm/s. A micro-hotspot mode of combustion of the reaction composition was found. The temperature dependences of the electrical resistivity and magnetic moment of the single-phase Co₂TiAl product synthesized in the combustion mode have been measured. For the synthesized Co₂TiAl sample, the Curie temperature is $T_c = 120 \pm 5$ K, and the electrical resistivity at room temperature is $1.35 \mu\text{Ohm} \cdot \text{m}$. It is shown that the electrical and magnetic properties of the Co₂TiAl alloy obtained in the combustion mode are similar to those of alloys obtained by arc melting.

Keywords: SHS, high-speed video recording, Co₂TiAl Heusler phase, magnetic properties.

REFERENCES

1. F. Appel, H. Clemens, F. Fischer, J. Progress Mater. Sci. **81**, P. 55 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.01.001>
2. S.K. Dolukhanyan, A.G. Aleksanyan, G.N. Muradyan et al, Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 740 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040035>
3. R. De Groot, F. Mueller, P. Engen et al., Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
4. A.N. Vasilyev, V.D. Buchel'nikov, T. Takagi et al., Physics-Uspokhi. **46**, 559 (2003).
<https://doi.org/10.1070/pu2003v046n06abeh001339>
5. T. Graf, G. Fecher, J. Barth et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 084003 (2009).
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/8/084003>
6. Yu.A Perevozchikova, N.I. Kourov, S.M. Emel'yanova et al, Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovaniy. **3**, 539 (2016).
<https://appliedresearch.ru/ru/article/view?id=8928&scid=116qs117xz185782893>
7. B. Fadila, M. Ameri, D. Bensaid et al., J. of Magnetism and Magnetic Materials. **448**, 208 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.048>
8. M. Koller, T. Chráska, J. Cinert et al., Materials and Design. **126**, 351 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.028>
9. W. Zhang, L. Zhao, Z. Qian et al., J. Alloys Compounds. **431**, 65 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.083>
10. V.I. Itin, Yu.S. Naiborodenko High-temperature synthesis of intermetallic compounds, Tomsk, Ed. by Tomsk University, 1989 [in Russian].
11. M. L. Busurina, A.E. Sytshev, A.V. Karpov et al., Russ. J. Phys. Chem. B **14**, 999 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120060020>
12. S.L. Silyakov, M.Yu. Shiryaeva, A.F. Belikova et al., Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 290 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020129>
13. J. Liang, L. Zhu, L.V. Wang, Light Sci. Appl. **7**, 42 (2018)
<https://doi.org/10.1038/s41377-018-0044-7>
14. A.S. Mukasyan, S. Hwang, A.E. Sytchev et al., Combust. Sci. Techn. **115**, 335 (1996).
<https://doi.org/10.1080/00102209608935535>
15. A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, Combust. Explos. Shock Waves. **51**, 53 (2015).
16. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarskii, Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 381 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020082>
17. A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, N.V. Sachkova et al., Dokl. Phys. Chem. **478**, 27 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S0012501618020021>
18. M.L. Busurina, A.E. Sychev, I.D. Kovalev et al., Combust. Explos. Shock Waves. **56**(3), 317 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0010508220030089>
19. S. Mizusaki, T. Ohnishi, T.C. Ozawa et al., Transactions on Magnetism. **47**, 2444 (2011).
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2159581>
20. A.S. Shcherbakov, A.F. Prekul, R.V. Pomorcev, Pis'ma v ZHETF. **32**(6), 425 (1980) [in Russian].

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ПРИМЕСНОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ НА МАКРОКИНЕТИКУ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ В СИСТЕМЕ Ti–C–V ДЛЯ ПРЕССОВАННЫХ КОМПАКТОВ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

© 2024 г. Д. С. Васильев^{1*}, Б. С. Сеплярский^{1**}, Н. А. Кочетов¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: d.s.vasilyev@mail.ru

**E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2023

После доработки 16.01.2024

Принята в печать 22.01.2024

Проведено исследование влияния механической активации системы $100-x(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Ti}+2\text{V})$ на закономерности горения образцов с различной макроструктурой: прессованных компактов с относительной плотностью 0.53–0.6 и гранул насыпной плотности размером 0.6–1.6 мм. Установлено, что механическая активация порошков приводит к постепенному снижению скорости горения прессованных образцов по мере увеличения содержания Ti+2V в смесях – нисходящая зависимость, в то время как увеличение содержания Ti+2V в компактах из неактивированных порошков приводит к увеличению скорости горения – восходящая зависимость. Полученные результаты противоречат теоретическим представлениям о влиянии механической активации на процесс горения, в соответствии с которыми скорость горения должна возрастать. Одним из важных факторов, влияющих на изменение скоростей горения, является примесное газовыделение. Впервые экспериментально определено влияние механической активации на закономерности горения гранулированных смесей. Установлено, что скорости горения гранулированных смесей выше, чем порошковых, для всех исследованных составов. Показано, что скорость горения гранулированных смесей из активированного порошка в среднем в 3 раза выше по сравнению с гранулами из неактивированного порошка. При этом зависимость скорости горения от массового содержания Ti+2V имеет локальный минимум, который, вероятно, связан с особенностями процесса механической активации.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая активация, закономерности горения, макрокинетика, система TiC–TiV₂, гранулирование, примесное газовыделение.

DOI: 10.31857/S0207401X24080045

ВВЕДЕНИЕ

Процесс горения порошковых систем давно является объектом интенсивных научных исследований, направленных на установление взаимосвязей между термодинамикой, кинетикой и свойствами конечного продукта. Эти исследования очень важны, поскольку существует прямая связь между пониманием природы процесса горения гетерогенных конденсированных порошковых сред и развитием технологической области создания перспективных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Этот метод зарекомендовал себя как простой и удобный инструмент для получения

широкого класса материалов – от производства высокотемпературной керамики и интерметаллидных сплавов до перспективных металло- и керамоматричных композитов [1–4].

Одним из востребованных керамоматричных композитов, который можно получать методом СВС, является система TiC–TiV₂. Она обладает рядом достоинств, позволяющих использовать ее в достаточно широком спектре технологических решений [5–9]. В системе TiC–TiV₂ отлично сочетаются физико-механические свойства, износостойкость, термическая стабильность и стойкость к термическому удару, высокая температура плавления [7, 10, 11].

Любой технологический процесс требует соблюдения большого набора разносторонних факторов, влияющих на свойства конечного продукта. Метод СВС не является исключением. Исследование процессов горения сопряжено с определенными трудностями, которые вызваны высокотемпературной экзотермической реакцией в узлокальной зоне. Неожиданно сильное влияние на макрокинетические закономерности горения в процессах СВС оказал примесный газ (ПГ), содержащийся в исходных порошках [12–15]. Снизить влияние ПГ на процесс горения можно двумя путями: термовакуумной обработкой (ТВО) порошков или гранулированием исходной порошковой шихты. Главным недостатком ТВО является сложность подбора параметров обработки, а именно температуры и времени. При низкой температуре не удастся обеспечить полной дегазации порошков, а высокая температура может приводить к образованию продуктов или спеканию порошковых частиц. Гранулирование является более простым и эффективным подходом, поскольку позволяет минимизировать влияние ПГ на физическом уровне, за счет повышения пористости и увеличения газопроницаемости засыпки. Переход от порошковой шихты к гранулам позволяет избежать сложностей, связанных с ТВО, и углубить понимание процесса горения гетерогенных смесей. Например, удалось обнаружить и экспериментально подтвердить переход горения “безгазовых” систем в конвективный режим [16, 17].

Активно изучается влияние механической активации (МА) исходных порошков на процесс горения СВС систем [18–27]. При МА на порошковые частицы оказывается сильное механическое воздействие, приводящее к изменению исходной структуры: образованию композитных частиц, наклепу, агломерации, налипанию, изменению формы и характерных размеров исходных реагентов вплоть до наноуровня [18, 19]. Механическая активация позволяет реализовать горение слабоэкзотермических составов, в которых невозможна самоподдерживающаяся реакция без предварительного подогрева [19–21, 24]. Также МА приводит к снижению температуры воспламенения [22, 25]. В работах [23, 24] показано, что МА способствует увеличению количества примесных газов в порошковой шихте, что, в свою очередь, приводит к более значительному удлинению

образцов в процессе горения по сравнению с образцами из неактивированных порошков и даже к их разрушению.

Таким образом, можно констатировать, что пониженная температура воспламенения и повышенное содержание газов в МА-смесях ограничивают температурный режим ТВО, обеспечивающий эффективную дегазацию. Основной массив научно-исследовательских данных о влиянии МА на закономерности горения был получен на прессованных образцах. Однако в большинстве работ влияние ПГ при интерпретации результатов экспериментальных данных не учитывается [18, 21, 22, 26].

Цели работы:

- установить влияние механической активации исходных порошков на закономерности горения гранулированных смесей насыпной плотности состава $Ti-C-V$ и на фазовый состав конечного продукта;
- сопоставить полученные значения скоростей горения гранулированных смесей из механически активированных порошков с результатами для прессованных образцов.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные об используемых в работе порошках и реагентах представлены в табл. 1. Смеси исходных составов $(100-x)(Ti+C)-x(Ti+2V)$ при $x = 0, 20, 40, 60, 80, 90, 100$ мас.% перемешивали в фарфоровой ступке в течение 10 мин до получения визуальной однородности. Такой способ перемешивания порошков использовался как основной для прессованных компактов из исходных порошков и как предварительный для прессованных компактов и гранулированных смесей из МА-порошков. Смеси, которые использовали для получения гранул из неактивированных порошков, перемешивались в смесителе гравитационного типа в течение 4 ч. В качестве мелящих тел использовали стальные шары диаметром 10 мм: соотношение масс порошковой засыпки и мелящих тел составляет 1 : 1, скорость перемешивания – 60 об/мин.

Механическую активацию шихты проводили в механоактиваторе АГО2 (Россия) с водяным охлаждением при ускорении 90g в воздушной атмосфере с использованием стальных шаров диа-

Таблица 1. Порошковые материалы и реагенты

Материал	Марка	Размер частиц, мкм	
		до 50 мас. %	до 90 мас. %
Ti	ПТМ	< 105	< 169
С (сажа)	П-803	< 2.5	< 4
В (аморфный)	Б-99А	< 2.35	< 13
Спирт этиловый (95%)	–	–	–
Поливинилбутираль	SD-4	–	–
Аргон (99.987%)	1 сорт	–	–

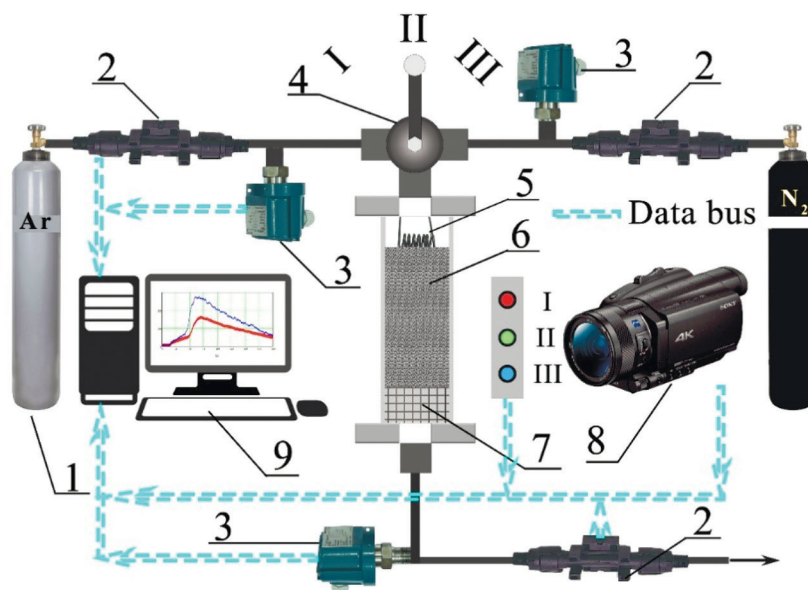


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с аргоном, 2 – датчики расхода аргона, 3 – датчики давления газа, 4 – переключатель газа (I – азот, II – аргон, III – подача перекрыта), 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихта, 7 – подложка, 8 – цифровая видеокамера, 9 – персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры.

метром 9 мм: соотношение массы шаров к массе шихты в барабанах активатора составляет 20:1, продолжительность МА – 5 мин.

Прессованные образцы представляют собой таблетки цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 12–15 мм. Масса образцов составляла от 2 до 2.3 г, давление прессования варьировалось от 100 до 110 кг/см² для исходной смеси и от 125 до 150 кг/см² для активированной смеси. После МА образуются композитные частицы, что приводит к увеличению давления прессования для достижения необходимых значений плотности [27].

Исследование закономерностей горения прессованных образцов осуществляли в бомбе постоянного давления в инертной среде аргона при давлении 1 атм [23, 28]. Зажигание инициировалось нагретой вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку состава Ti+2В с верхнего

торца образца для обеспечения стабильных условий зажигания. Значения скоростей горения образцов определяли как среднее по результатам нескольких экспериментов, погрешность не превышала 10%.

Для получения гранул подготовленную порошковую шихту (как из МА-смеси, так и смешанную в гравитационном смесителе) смешивали с жидким связующим компонентом, в качестве которого использовался 4%-ный раствор поливинилбутирала в этиловом спирте. Полученную пастообразную массу протирали через лабораторное сито с размером ячейки 1.6 мм. Далее гранулы высушивали на воздухе в течение 10–12 ч и просеивали на вибросите. В работе использовали фракцию гранул размером 0.6–1.6 мм.

Исследование закономерностей горения гранулированных смесей осуществляли на экспери-

ментальной лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1 [16]. Гранулированную смесь засыпали в кварцевую трубку, в один конец которой предварительно была вставлена металлическая сетка со слоем минеральной ваты (Al_2O_3) толщиной 2–3 мм. Далее ее закрепляли между двух уплотнительных элементов из термостойкой резины, что позволяло избежать влияния окружающей среды на процесс горения. Перед каждым экспериментом образцы продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм, что позволяет избежать усадки в процессе горения. Зажигание осуществляли с верхнего торца образца, пропуская электрический ток через вольфрамовую спираль.

Процесс горения записывали на цифровую видеокамеру FDR AX-700 производства компании Sony (Japan) со скоростью съемки 100–250 кадр/с. При последующей покадровой обработке видеозаписей определяли скорость видимого фронта горения. Значения скоростей горения являются средними по данным 3–4 экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10%.

Распределение частиц порошковых материалов по размеру определяли на лазерном анализаторе Микросайзер модификации 201С производства ООО «ВА Инсалт» (С.-Петербург), изображение микроструктуры получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) компании Carl Zeiss (Germany). Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов горения определяли на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматическом $\text{Cu}(K_\alpha)$ излучении. Дифрактограммы были получены в режиме ступенчатого сканирования в диапазоне углов $20\text{--}80^\circ$. Результаты анализировали по базе данных PDF-2. Адиабатическую температуру горения смесей рассчитывали, используя программный комплекс THERMO (<http://www.ism.ac.ru/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для краткости изложения в тексте работы введено обозначение используемых составов от массового содержания $\text{Ti}+2\text{B}$. Например, состав $(100-x)(\text{Ti}+\text{C})-x(\text{Ti}+2\text{B})$ при $x = 20$ и 80 мас.% обозначается как $20(\text{Ti}+2\text{B})$ и $80(\text{Ti}+2\text{B})$, а при $x = 0$ и 100 мас.% – как $(\text{Ti}+\text{C})$ и $(\text{Ti}+2\text{B})$ соответственно.

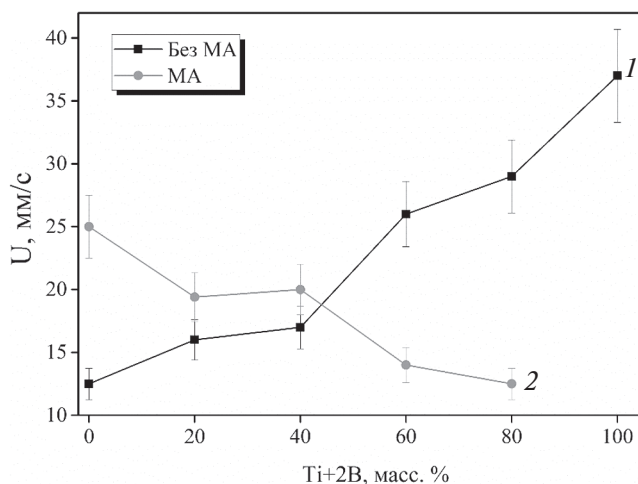


Рис. 2. Зависимость скорости горения прессованных компактов от массового содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ до (1) и после МА (2).

Зависимости скорости горения прессованных компактов из исходной порошковой шихты и шихты после МА от массового содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ приведены на рис. 2. Увеличение содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ сопровождается ростом скорости горения образцов из неактивированных смесей. Механическая активация порошков приводит к интересным результатам – характер зависимости меняется на нисходящий. Скорость горения состава $\text{Ti}+\text{C}$ после МА увеличивается в 2 раза, но по мере роста содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ скорости горения МА-смесей начинают снижаться, и при содержании $\text{Ti}+2\text{B} \geq 60\%$ скорость становится ниже, чем у образцов из неактивированных смесей. Адиабатическая температура горения изучаемых составов, согласно термодинамическим расчетам в программе THERMO, снижается с 3290 К для $(\text{Ti}+\text{C})$ до 3193 К для $40(\text{Ti}+2\text{B})$ и не изменяется вплоть до состава $(\text{Ti}+2\text{B})$. Следовательно, температура горения не может быть причиной как существенного роста скоростей горения в смесях без МА, так и уменьшения скоростей в активированных смесях.

Из литературы известно, что МА смесей приводит к изменению структуры исходных порошков (увеличивается поверхность контакта, достигаются более равномерное перемешивание и уменьшение размеров компонентов, очищается поверхность и снижается температура зажигания), в результате чего повышается химическая активность исходных порошков. Однако полученные экспериментальные данные не соответствуют сложившимся представлениям о влиянии МА на процесс

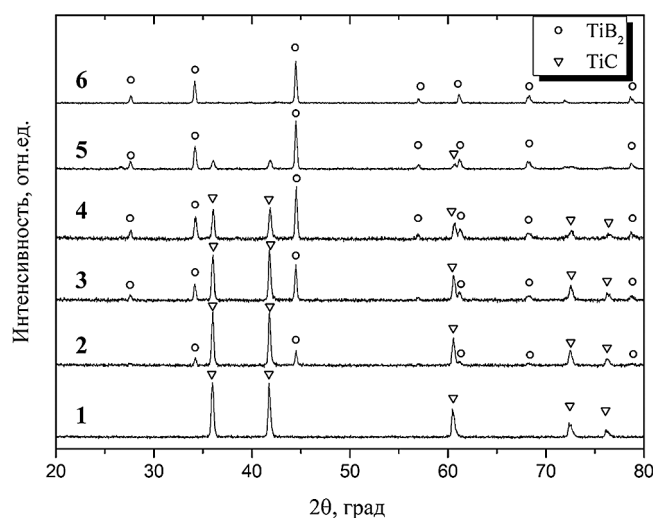


Рис. 3. Типичные рентгенограммы продуктов горения: 1 – (Ti+C), 2 – 20(Ti+2B), 3 – 40(Ti+2B), 4 – 60(Ti+2B), 5 – 80(Ti+2B), 6 – (Ti+2B).

горения [18]. В соответствии с классической кондуктивной теорией горения [1, 29] снижение скорости горения активированных смесей с содержанием $Ti+2B \geq 40\%$, по сравнению с неактивированными, свидетельствует об уменьшении скорости химической реакции.

Объяснить полученные результаты позволяет конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ) [12, 30]. В этой модели движущим процессом распространения фронта волны горения является растекание расплава одного из легкоплавких компонентов под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а за фронтом – к увеличению. Авторами работ [13, 24] отмечено, что МА порошков приводит к увеличению количества ПГ в смеси; в результате образцы в процессе синтеза удлиняются либо разрушаются. В соответствии с ККМГ основной причиной снижения скорости горения образцов из активированных порошков является примесный газ, выделяющийся перед фронтом горения.

Типичный вид рентгенограмм продуктов горения смесей $(100-x)(Ti+C) - x(Ti+2B)$ представлен на рис. 3. Продукты горения состоят из двух основных фаз: TiC и TiB_2 . Фазовый состав пресованных компактов и гранулированных смесей из исходных и механически активированных порошков полностью совпадает. Механическая ак-

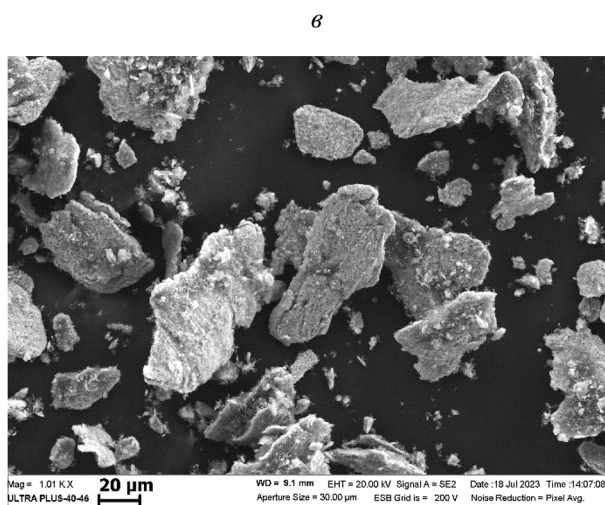
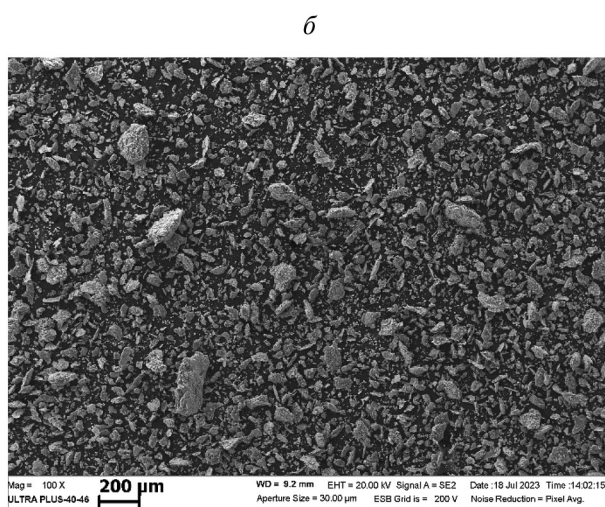
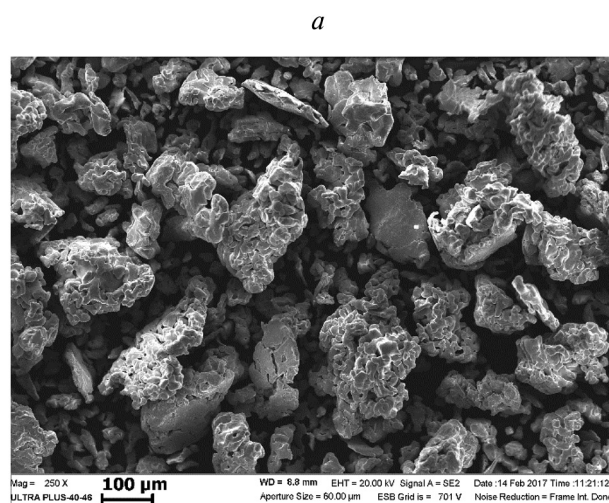


Рис. 4. Изображения СЭМ исходного порошка титана (а) и МА-смеси состава 60(Ti+2B) (б, в).

тивация порошков и гранулирование не приводят к изменению фазового состава. Однако важно отметить, что МА состава (Ti+2B) в течение 5 мин приводит к образованию продукта TiB_2 .

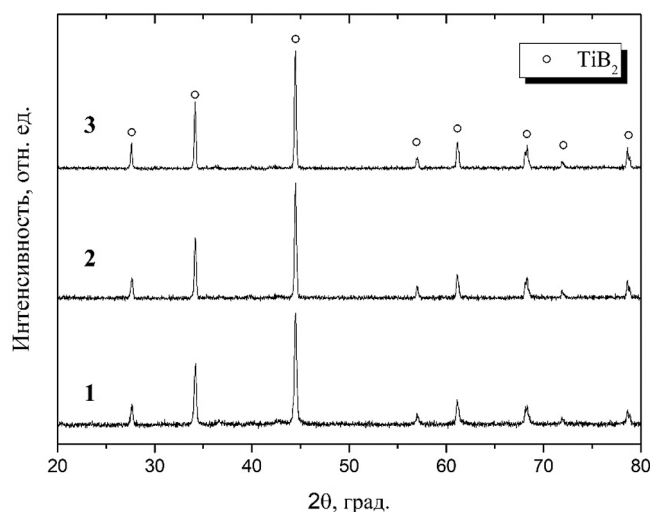


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов состава (Ti+2B) после МА в течение 5 мин (1) продукта горения прессованного образца (Ti+2B) из неактивированной шихты (2), продукта горения гранулированного образца (Ti+2B) из неактивированной шихты (3).

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения исходного порошка титана и МАсмеси состава 60(Ti+2B). Исходный порошок титана имеет неправильную форму с дендритной структурой. Механоактивация порошков приводит к снижению размеров частиц титана и образованию композитных частиц, имеющих расплюсненно-слоистую форму.

Методом РФА установлено (рис. 5), что механическая активация состава (Ti+2B) в течение 5 мин при 90g приводит к образованию продукта TiB_2 . Этот эффект был зафиксирован в ранее опубликованных работах [23, 27]. Например, в работе [23] продукт TiB_2 образовывался после синтеза в течение 8 мин, а в работе [27] – после 5 мин. Вероятно, время, необходимое для получения TiB_2 в процессе МА, зависит от особенностей исходного порошка титана.

На рис. 6 представлены микрофотографии продуктов горения прессованных компактов из исходных и МАсмесей. Горение компактов из исходных смесей (рис. 6а) сопровождается существенным удлинением образцов без разрушения. Относительное удлинение образцов составляет от 15 до 33%. После МА образцы в процессе синтеза полностью разрушаются, не сохраняя исходную форму (рис. 6б). Причиной значительного удлинения и разрушения является выделение примесного газа в процессе горения, которое приводит к существенному изменению макрострук-

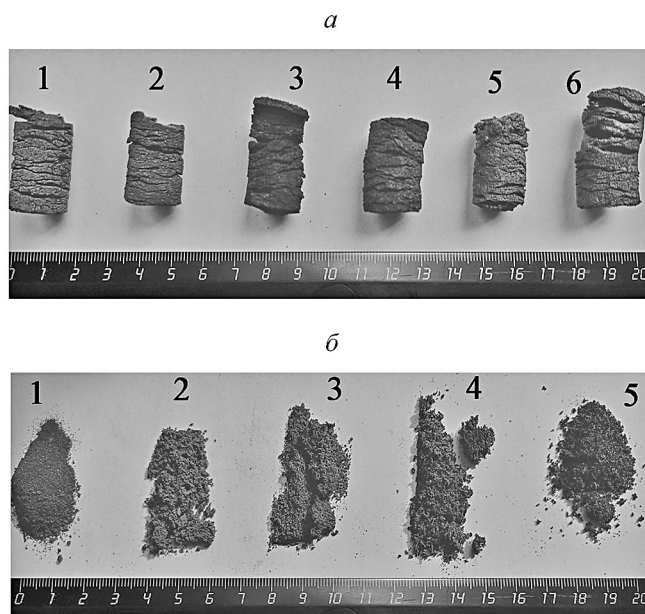


Рис. 6. а – Продукты горения прессованных компактов из исходных смесей: 1 – (Ti+C), 2 – 20(Ti+2B), 3 – 40(Ti+2B), 4 – 60(Ti+2B), 5 – 80(Ti+2B), 6 – (Ti+2B); б – продукты горения прессованных компактов из МА-смесей: 1 – (Ti+C), 2 – 20(Ti+2B), 3 – 40(Ti+2B), 4 – 60(Ti+2B), 5 – 80(Ti+2B).

туры образцов. Данный факт важно учитывать при проектировании СВС оборудования и масштабировании процесса.

Результат исследования закономерностей горения гранулированных составов представлен на рис. 7. В гранулированных образцах (в отличие от порошковых) можно выделить три масштабных уровня: макроуровень – образец в целом; мезоуровень – гранулы; микроуровень – частицы исходных порошков. Эту особенность гранулированных смесей необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных результатов. При измерении видимой скорости горения гранула выступает в виде базовой единицы отсчета (реакционной ячейки). Поэтому отклонение фронта волны горения на расстояние, равное размеру гранулы, неизбежно, так как гранула в этом случае является базовой единицей гетерогенности. Из прошлых работ авторов [31–33] известно, что закономерности горения гранулированных смесей на масштабном уровне образца и отдельной гранулы различаются. На масштабном уровне гранулы горение реакционной смеси является конвективным за счет течения расплава, так как нивелировано влияние примесного газовыделения. Поскольку на масштабном уровне образца гра-

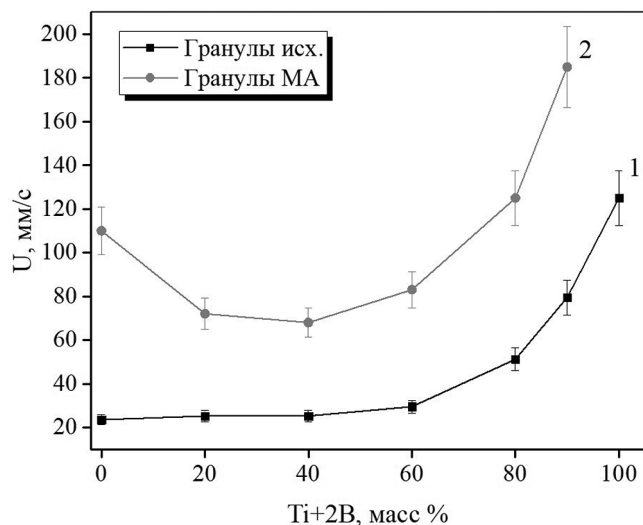


Рис. 7. Зависимость скорости горения гранулированных смесей от массового содержания Ti+2B до (1) и после МА (2).

нулы являются физически выделенными реакционными ячейками, то в случае, когда расплав не вытекает за пределы гранул, воспламенение следующей гранулы является следствием кондуктивной теплопередачи. Далее по тексту такой режим горения гранулированных образцов будет называться кондуктивным. В другом режиме воспламенение поверхности гранул происходит вследствие нагрева потоком газа, который фильтруется в направлении движения волны горения. Газ состоит из продуктов разложения органической связки (поливинилбутирала) и примесных газов, выделяющихся из порошков, основная масса которых (более 90 мас.%) приходится на водород [14]. Такой режим горения далее по тексту будет называться конвективным.

В гранулированных образцах из МА-смесей уже можно выделить четыре масштабных уровня, влияющих на скорость горения: образец в целом; гранулы; композитные частицы, образовавшиеся в результате МА; слои исходных реагентов внутри композитных частиц. Обычно толщина этих слоев не превышает 1–2 мкм. Следовательно, для гранулированных МА-смесей микроуровень – слои субмикронных размеров исходных реагентов внутри композитных частиц.

Зависимость скорости горения гранулированных смесей из неактивированных порошков от содержания Ti+2B имеет два характерных участка, соответствующих содержанию $Ti+2B \leq 60$ и $Ti+2B > 60$ мас.%. Скорость горения на первом линейном

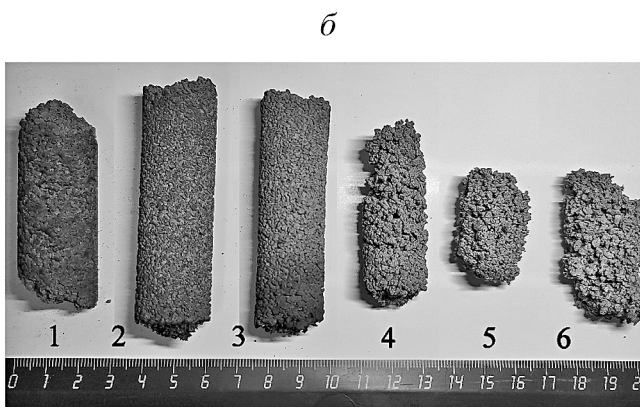
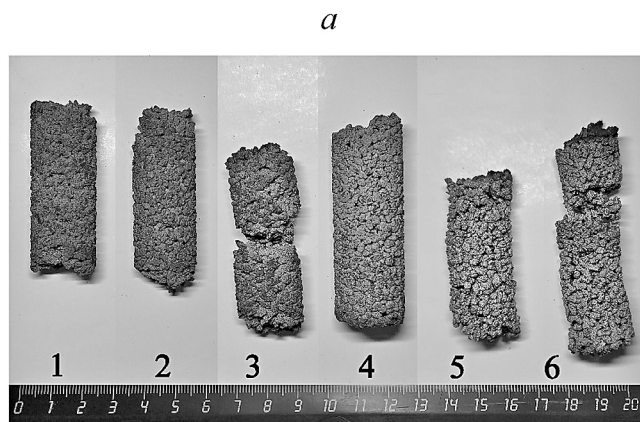


Рис. 8. а – Продукты горения гранулированных образцов из неактивированных смесей: 1 – (Ti+C), 2 – 20(Ti+2B), 3 – 40(Ti+2B), 4 – 60(Ti+2B), 5 – 80(Ti+2B), 6 – (Ti+2B); б – из активированных смесей: 1 – (Ti+C), 2 – 20(Ti+2B), 3 – 40(Ti+2B), 4 – 60(Ti+2B), 5 – 80(Ti+2B), 6 – 90(Ti+2B)

участке изменяется от 23.5 до 29.5 мм/с для составов (Ti+C) и 60(Ti+2B) соответственно. В работе [33] экспериментально подтверждено, что состав Ti+C из аналогичных порошков титана и сажи, синтезируемый в аналогичных условиях при применении той же методики гранулирования, горит в кондуктивном режиме (передача тепла от сгоревшей гранулы к несгоревшей происходит за счет теплопроводности). Поскольку скорости горения составов с содержанием $Ti+2B \leq 60\%$ отличаются незначительно, то можно утверждать, что эти смеси горят по кондуктивному режиму. Логично предположить, что значительный рост скорости горения смесей с содержанием $Ti+2B > 60\%$ связан с переходом горения в конвективный режим.

Скорость горения гранулированных смесей из МА-порошков значительно выше по сравнению с гранулами из исходных порошков. Скорость горения состава (Ti+C) после МА возрастает в 4.7

раза. Скорости горения МА-составов, содержащих $Ti+2B$, в среднем в 2.7 раза выше по сравнению со смесями из неактивированных порошков. Для гранулированных МА-смесей увеличение массового содержания $Ti+2B$ до 60 мас.%. приводит к снижению скорости горения относительно состава ($Ti+C$). Полученные данные указывают на существенное влияние макроструктуры образцов на величину скорости горения и характер ее зависимости от массового содержания $Ti+2B$. Обеспечив свободный отвод примесных газов за счет грануляции, т.е. увеличив газопроницаемость засыпки, удалось зафиксировать рост скорости, который невозможно было наблюдать для прессованных компактов. Рост скорости во всем изученном диапазоне МА-составов связан с повышением химической активности компонентов, а также с повышенным содержанием примесного газа, способствующего реализации режима горения. Чтобы разделить влияние примесного газовойделения и химической активности компонентов на скорость горения, необходимо провести дополнительные экспериментальные исследования, аналогичные тем, которые были выполнены в работе [34]. Однако уже полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение условий сжигания приводит не только к количественному изменению скорости горения, но и к качественно другим зависимостям скорости горения от состава смеси.

На рис. 8 представлены микрофотографии продуктов горения гранулированных образцов из исходных и МА-порошков. После горения все образцы сохраняют исходные размеры, усадки и удлинения образцов не наблюдаются. Следует отметить, что при содержании $Ti+2B > 40$ мас.%. образцы более пористые, достаточно хрупкие и легко разрушаются при извлечении из кварцевого реактора. Отдельные гранулы сохраняют исходную форму. Эти данные принципиально отличаются от результатов по влиянию процесса горения на форму и структуру конденсированных продуктов синтеза, как из исходных, так и из МА-порошков. Если прессованные образцы из исходных смесей сохраняли свою форму и только растрескивались и увеличивались в высоту, то образцы из МА-смеси полностью разрушались (см. рис 6).

Из полученной зависимости скорости горения гранулированных МА-смесей от состава следует,

что добавление к смесям ($Ti+C$) и ($Ti+2B$) даже небольшого количества третьего компонента приводит к заметному снижению скорости горения. Причиной этого может быть защитный (ингибирующий) эффект мелкодисперсных компонентов смеси. Например, в 100 граммах МА-смеси состава $90(Ti+2B)$ содержится всего 2 г сажи, а в смеси состава $80(Ti+2B)$ – 4 г, однако такое незначительное изменение состава смеси приводит к снижению скорости горения с 185 до 125 мм/с. Наличие минимума на кривой 2 рис. 7, вероятно, связано с особенностью процесса МА, так как на кривой 1 для гранулированных смесей из неактивированных порошков локальный минимум отсутствует. Добавление третьего компонента в систему приводит к усложнению процесса механической активации. Сделанные предположения требуют дополнительной экспериментальной проверки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования показывают, что изменение макроструктуры как исходных, так и МА-смесей с применением гранулирования в условиях спутной фильтрации примесных газов оказывает значительное влияние на величину скорости горения смесей $(100 - x)(Ti+C) + x(Ti+2B)$ и приводит к качественному изменению характера ее зависимости от массового содержания $Ti+2B$.

Исследование влияния механической активации на процесс горения при использовании прессованных компактов приводит к ограниченному (частному) результату, который не охватывает всей сущности процесса. Изменение исходной макроструктуры с использованием гранулирования открывает новые перспективы к более глубокому пониманию влияния МА на процесс горения за счет возможности разделения двух важнейших факторов – примесного газовойделения и химической активности смеси.

Авторы работы признательны И.Д. Ковалеву за рентгенофазовое исследование смесей и продуктов синтеза, А.О. Сиваковой за получение микрофотографий частиц.

Работа выполнена в рамках госзадания Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (тема № 122032900050-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мерджанов А.Г., Мукасыян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
2. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al // Intern. Mater. Rev. 2017. V.62. № 4. P. 203. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
3. Nersisyan H.H., Lee J.H., Ding J.R. et al. // Prog. Energy Combust. Sci. 2017. V. 63. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.peecs.2017.07.002>
4. Morsi K. J. Mater. Sci. 2012. V. 47. № 1. P. 68. <https://doi.org/10.1007/s13632-013-0071-y>
5. Levashov E.A., Kosayanin V.I., Krukova, L.M. et al. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 92. № 1–2. P. 34. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03083-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03083-6)
6. Yang F., Qin Q., Shi T. et al. // Ceram. Intern. 2019. V. 45. № 4. P. 4243. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.096>
7. Vallauri D., Adrian I.A., Chrysanthou A. // J. Eur. Ceram. 2008. V. 28. №. 8. P. 1697. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
8. Zhang Y., Wang B., Dong B. et al. // Tribol. Lett. 2023. V. 71. № 84. <https://doi.org/10.1007/s11249-023-01756-x>
9. Pugacheva N., Kryuchkov D., Bykova T. et al // Materials. 2023. V. 16. № 8. P. 3204. <https://doi.org/10.3390/ma16083204>
10. Ziemnicka-Sylwester M. // Materials. 2013. V. 6. № 5. P. 1903. <https://doi.org/10.3390/ma6051903>
11. Yang Y.F., Wang H.Y., Liang Y.H. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 445–446. № 15. P. 398. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.062>
12. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. Cham: Springer, 2017.
13. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 42. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010071>
14. Nikogosov V.N., Nersisyan G.A., Sherbakov V.A. et al. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1999. V. 8. № 3. P. 321.
15. Беляев А.А., Ермолаев Б.С. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23080034>
16. Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 23. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
17. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С.57. <https://doi.org/10.15372/FGV20190307>
18. Рогачев А.С. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 875. <https://doi.org/10.1070/RCR4884>
19. Корчагин М.А. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 55. № 5. С. 77. <https://doi.org/10.15372/FGV20150509>
20. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. №. 9. С. 39. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
21. Matveev A., Promakhov V., Nikitin P. et al. // Materials. 2022. V. 15. №. 7. P. 2668. <https://doi.org/10.3390/ma15072668>
22. Корчагин М.А., Гаврилов А.И., Зарко В.Е. и др. // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 6. С. 58. <https://doi.org/10.15372/FGV20170607>
23. Кочетов Н.А. // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 2. С. 49. <https://doi.org/10.15372/FGV20220205>
24. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С., Шукин А.С. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 63. <https://doi.org/10.15372/FGV20190308>
25. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C. et al. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5227. <https://doi.org/10.1023/b:jmsc.0000039215.28545.2f>
26. Bogatov Y.V., Shcherbakov V.A. // Russ. J. Non-Ferr. 2021. V. 62. P. 248. <https://doi.org/10.3103/S1061386223030032>
27. Кочетов Н.А., Вадченко С.Г. // ФГВ. 2015. Т. 51. № 4. С. 77. <https://doi.org/10.15372/FGV20150410>
28. Kochetov N.A., Sytshev A.E. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727>
29. Aldushin A.P., Martemyanova T.M., Merzhanov A.G. et al. // Combust. Explos. Shock Waves. 1972. V. 8. № 2. P. 159. <https://doi.org/10.1007/BF00740444>
30. Сеплярский Б.С. // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000033505.34075.0a>
31. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. № 2. P. 134. <https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
32. Vorotilo S., Kiryukhantsev-Korneev V., Seplyarskii B.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 5. P. 412. <https://doi.org/10.3390/cryst10050412>
33. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 1. С. 65. <https://doi.org/10.15372/FGV20210107>
34. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2021. V. 57. № 3. P. 88. <https://doi.org/10.15372/FGV20210308>

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION AND IMPURITY GAS RELEASE ON THE MACROKINETICS OF COMBUSTION AND THE PRODUCT STRUCTURE IN THE Ti–C–B SYSTEM FOR PRESSED COMPACTS AND GRANULATED MIXTURES

D. S. Vasilyev*, B. S. Seplyarskii**, N. A. Kochetov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

*E-mail: d.s.vasilyev@mail.ru

**E-mail: seplb1@mail.ru

The influence of mechanical activation of the system $100-x(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Ti}+2\text{B})$ on the character of combustion of samples with different macrostructure: pressed compacts with relative density of 0.53–0.6 and bulk density granules of 0.6–1.6 mm size has been investigated. It was found that mechanical activation of powders leads to a gradual decrease in the combustion rate of pressed samples with increasing Ti+2B content in the mixtures (a descending dependence), and increasing Ti+2B content in compacts from nonactivated powders leads to an increase in the combustion rate (an ascending dependence). The obtained results contradict the theoretical ideas about the influence of mechanical activation on the combustion process, according to which the combustion rate should increase. One of the important factors influencing the change in the combustion rate is the release of impurity gases. For the first time the influence of mechanical activation on the character of combustion of granular mixtures was experimentally determined. It was found that the combustion rates of granular mixtures are higher than those of powder mixtures for all the compositions studied. It is shown that granulated mixtures from activated powder have a combustion rate on average 3 times higher compared to granules from nonactivated powder, and the dependence of the combustion rate on the mass content of Ti+2B has a local minimum, which is probably related to the peculiarities of the mechanical activation process.

Keywords: SHS, mechanical activation, combustion patterns, macrokinetics, TiC–TiB₂, granulation, impurity gas release.

REFERENCES

1. A.G. Merzhanov, A.S. Mukasyan, Solid flame combustion. Moscow: Torus Press, (2007).
2. E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, et al., *Int. Mater. Rev.* **62**, 4 (2017).
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
3. H.H. Nersisyan, J.H. Lee, J.R. Ding, et al., *Prog. Energy Combust. Sci.* **63**, (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.002>
4. K. Morsi, *J. Mater. Sci.* **47**, 1 (2012).
<https://doi.org/10.1007/s13632-013-0071-y>
5. E.A. Levashov, V.I. Kosyanin, L.M. Krukova, et al., *Surf. Coat. Technol.* **92**, 1–2 (1997).
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03083-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03083-6)
6. F. Yang, Q. Qin, T. Shi, et al., *Ceram. Int.* **45**, 4 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.096>
7. D. Vallauri, I.A. Adrian, A. Chrysanthou, *J. Eur. Ceram.* **28**, 8 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
8. Y. Zhang, B. Wang, B. Dong, et al., *Tribol. Lett.* **71**, 84 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s11249-023-01756-x>
9. N. Pugacheva, D. Kryuchkov, T. Bykova, et al., *Materials.* **16**, 8 (2023).
<https://doi.org/10.3390/ma16083204>
10. M. Ziemnicka-Sylwester, *Materials.* **6**, 5 (2013).
<https://doi.org/10.3390/ma6051903>
11. Y.F. Yang, H.Y. Wang, Y.H. Liang et al., *Mater. Sci. Eng. A.* **445–446**, 15 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.062>
12. N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, M.I. Alymov, *Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids*. Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland, (2017).
13. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarsky, *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** 1 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010079>
14. V.N. Nikogosov, G.A. Nersesyan, V.A. Sherbakov, et al., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **8**, 3 (1999).
15. A.A. Belyaev, B.S. Ermolaev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312304022X>
16. B.S. Seplyarsky, N.I. Abzalov, R.A. Kochetkov, et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 2 (2021).
<https://doi.org/10.1134/s199079312102010x>
17. B.S. Seplyarsky R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, *Combust. Explos. Shock Waves.* **55**, 3 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S0010508219030079>
18. A.S. Rogachev, *Russ. Chem. Rev.* **88**, 9 (2019).
<https://doi.org/10.1070/RCR4884>
19. M.A. Korchagin, *Combust. Explos. Shock Waves.* **51**, (2015).
<https://doi.org/10.1134/S0010508215050093>
20. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarsky, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 5 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S199079312005005X>

21. A. Matveev, V. Promakhov, P. Nikitin, et al., *Materials*. **15**, 7 (2022).
<https://doi.org/10.3390/ma15072668>
22. M.A. Korchagin, A.I. Gavrilov, V.E. Zarko, et al., *Combust. Explos. Shock Waves*. **53**, 6 (2017).
<https://doi.org/10.1134/S0010508217060077>
23. N.A. Kochetov, *Combust. Explos. Shock Waves*. **58**, 2 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S0010508222020058>
24. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarskii, A.S. Shchukin, *Combust. Explos. Shock Waves*. **55**, (2019).
<https://doi.org/10.1134/S0010508219030080>
25. F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, C. Deidda et al., *J. Mater. Sci.* **39**, (2004).
<https://doi.org/10.1023/b:jmsc.0000039215.28545.2f>
26. Y.V. Bogatov, V.A. Shcherbakov, *Russ. J. Non-Ferr.* **62**, (2021).
<https://doi.org/10.3103/S1061386223030032>
27. N. A. Kochetov, S. G. Vadchenko, *Combust. Explos. Shock Waves*. **51**, (2015).
<https://doi.org/10.1134/S0010508215040103>
28. N.A. Kochetov, A.E. Sytschev, *Mater. Chem. Phys.* **257**, (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727>
29. A.P. Aldushin, T.M. Martemyanova, A.G. Merzhanov et al., *Combust. Explos. Shock Waves*. **8**, 2 (1972).
<https://doi.org/10.1007/BF00740444>
30. B.S. Seplyarskii, *Dokl. Phys. Chem.* **396**, (2004).
<https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000033505.34075.0a>
31. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **26**, 2 (2017).
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
32. S. Vorotilo, V. Kiryukhantsev-Korneev, B.S. Seplyarskii, et al., *Crystals*. **10**, 5 (2020).
<https://doi.org/10.3390/cryst10050412>
33. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, et al., *Combust. Explos. Shock Waves*. **57**, 1 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S001050822101007X>
34. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, et al. *Combust. Explos. Shock Waves*. **57**, (2021).
<https://doi.org/10.15372/FGV20210308>

УДК 533.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПРОПИЛЕН–КИСЛОРОД–АРГОН ЗА ОТРАЖЕННОЙ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

© 2024 г. П. В. Козлов¹, М. А. Котов^{1,2}, Г. Я. Герасимов¹,
В. Ю. Левашов^{1*}, Н. Г. Быкова¹, И. Е. Забелинский¹

¹Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: vyl69@mail.ru; levashovvy@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 13.02.2024

После доработки 14.03.2024

Принята в печать 20.03.2024

Проведено исследование самовоспламенения стехиометрической смеси пропилен–кислород–аргон с объемным содержанием аргона 95%. Эксперименты выполнены на ударной трубе, входящей в состав экспериментального комплекса “Ударная труба” НИИ механики МГУ, в режиме за отраженной ударной волной. Проанализированы временные зависимости сигналов от пьезоэлектрического датчика давления, термоэлектрического детектора и оптической секции, настроенной на регистрацию излучения электронно-возбужденных радикалов OH^* ($\lambda = 302$ нм), CH^* ($\lambda = 427$ нм) и молекулярного углерода C_2^* ($\lambda = 553$ нм). Измерены времена задержки воспламенения, τ_{ign} , в диапазоне температур $T = 1200$ – 2460 К и давлений $p = 4.5$ – 25 атм. Полученные данные сравниваются с результатами других авторов.

Ключевые слова: пропилен, аргон, ударная труба, время задержки воспламенения, термоэлектрический детектор

DOI: 10.31857/S0207401X24080056

ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация процесса горения углеводородных топлив в камерах сгорания энергетических установок в первую очередь определяется наличием достоверных знаний об особенностях его протекания в различных температурных условиях. Пропилен (пропен) является углеводородным газом, свойства которого играют важную роль при организации окислительного процесса. В частности, он относится к одному из основных промежуточных соединений при сгорании более крупных углеводородов [1–4]. С другой стороны, пропилен может выступать в качестве газа-ингибитора, который отводит тепло от очага возгорания [5, 6].

Несмотря на значительный прогресс в изучении процесса горения пропилена, экспериментальные исследования по изучению характеристик его воспламенения в различных экспериментальных установках, таких как ударные трубы, быстрые компрессорные машины, реакторы

струйного смешения и другие, продолжают в настоящее время [7–10]. В недавнем обзоре [11] проанализированы результаты измерения времен задержки воспламенения и скоростей распространения ламинарного пламени в предварительно перемешанных горючих смесях на основе пропилена. Тем не менее имеющиеся данные по временам задержки воспламенения пропилена ограничены и относятся к температурам ниже 1500 К.

В настоящей работе представлены результаты измерения времен задержки воспламенения в высокотемпературных пропилен-кислородных смесях, сильно разбавленных аргоном. Целью исследования является расширение существующей базы экспериментальных данных, в том числе за счет добавления нового типа данных — интенсивностей тепловых потоков, измеренных термоэлектрическим детектором в процессе самовоспламенения горючих смесей. Подобные результаты ранее были получены авторами для пропан-воздушных смесей [12]. Результаты измерений могут быть использованы для получения

новой кинетической информации и прогностических расчетов процессов, протекающих в различных камерах сгорания, поскольку пропилен является ключевым промежуточным продуктом при горении жидких углеводородных топлив, включая бензин и керосин, а также сжиженный углеводородный газ (liquefied petroleum gas). Кроме того, пропилен является важным углеводородным компонентом в пиролизном газе, образующемся при термическом разложении различных отходов и биомассы [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Ударные трубы являются традиционным инструментом для исследования различных высокотемпературных процессов в газах [15]. В данной работе эксперименты по измерению времени задержки воспламенения в пропилен-кислородных смесях, сильно разбавленных аргоном, проводились в ударной трубе, входящей в состав экспериментального комплекса “Ударная труба” НИИ механики МГУ [16]. Схема установки и системы регистрации параметров процесса воспламенения представлена на рис. 1. Внутренний диаметр трубы равен 57 мм, длины камер высокого и низкого давления (далее – КВД и КНД) равны 1.0 и 3.7 м соответственно. Между камерами установлена медная диафрагма *D* с калиброванными насечками. Варьирование толщины диафрагмы, глубины насечек и давления в камерах позволяет добиться необходимых условий за отраженной ударной волной. В качестве толкающего газа в КВД используется гелий. Установка позволяет проводить исследования при давлениях за отраженной ударной волной до 60 атм. Параметры газа за фронтом отраженной ударной волны рассчитывались с помощью программы GASEQ [17].

Время задержки воспламенения исследуемой смеси, τ_{ign} , определялось в режиме за отраженной ударной волной. Для этого в торцевой стенке КНД ударной трубы были установлены пьезоэлектрический датчик давления *P* и термоэлектрический детектор *TD*. Датчик давления *P* позволяет определять момент прихода ударной волны к торцу трубы, измерять давление за отраженной ударной волной и регистрировать момент воспламенения смеси. Термоэлектрический детектор *TD*, обладающий высокой чувствительностью к слабым колебаниям теплового потока, хорошо фиксирует временную эволюцию теплового потока к торце-

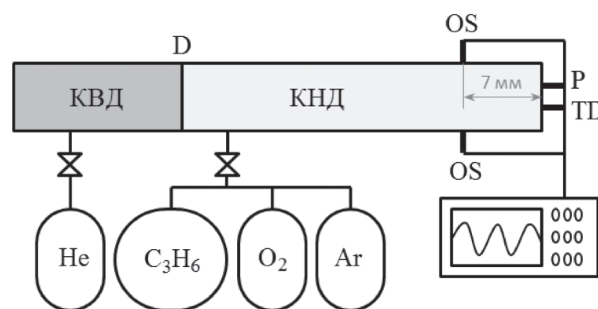


Рис. 1. Схема ударной трубы: *D* – диафрагма, *P* – датчик давления, *TD* – термоэлектрический детектор, *OS* – оптическая секция.

вой стенке трубы, по которой нетрудно определить время задержки воспламенения смеси в масштабе долей микросекунды. Подробное описание конструкции детектора *TD* и принципа его действия приведено в работе [12].

Измерительная система установки содержит также оптическую секцию *OS* (рис. 1), которая служит для регистрации временного профиля и спектрального распределения излучения газа через кварцевые окна. Оптическая ось секции располагается перпендикулярно боковой поверхности трубы на расстоянии 7 мм от ее торца. Временной профиль излучения записывается с помощью монохроматора МС-300, настроенного на определенную длину волны излучения. Блок регистрации спектрального распределения излучения, расположенный на противоположной стороне трубы, фиксирует интегральную по времени плотность излучения газа (панорамный спектр) в диапазоне длин волн $\lambda = 190\text{--}670$ нм на линейном CCD-детекторе S11156 компании Hamamatsu (Japan), который установлен на выходе спектрографа Horiba-1603.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования характеристик высокотемпературного самовоспламенения пропилена были проведены две серии экспериментов с использованием стехиометрической смеси пропилен–кислород–аргон ($C_3H_6/O_2/Ar$) при объемном содержании аргона 95%. В первой серии экспериментов давление за отраженной ударной волной, *p*, которое определяется с помощью датчика давления *P*, варьировалось в интервале от 4.5 до 6.0 атм при температуре *T* ударного нагретого газа от 1430 до 1930 К. Вторая серия характеризуется более высоким значением величины *p*, которое лежит в ин-

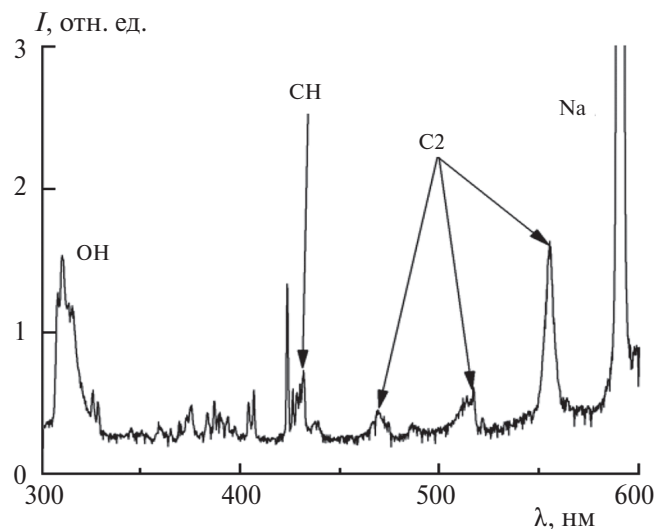


Рис. 2. Спектральная плотность излучения смеси, I , во время ее воспламенения при $T = 1505$ К и $p = 5.9$ атм.

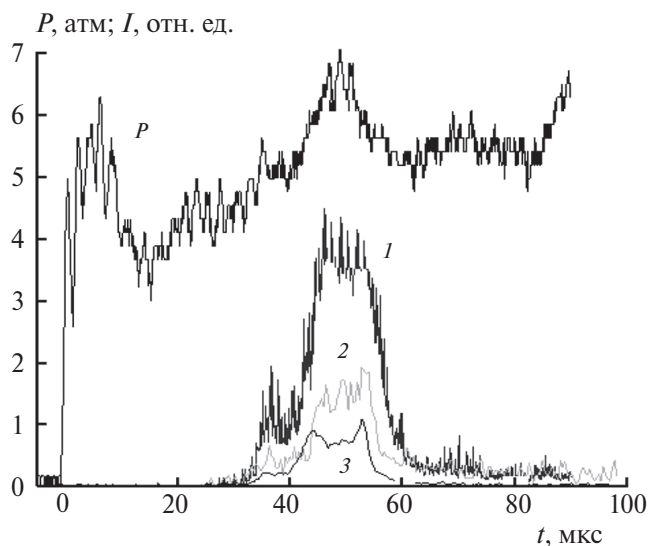


Рис. 3. Эволюция давления P и интенсивности излучения электронновозбужденных радикалов CH^* (1), OH^* (2) и молекул C_2^* (3) при $T = 1868$ К и $p = 4.44$ атм.

тервале от 12 до 25 атм, причем диапазон изменения температуры расширен до значений от 1200 до 2460 К. Температура газа за отраженной ударной волной вычисляется с использованием значений измеренной скорости падающей ударной волны V_{SW} , точность определения которых составляет величину порядка 1%.

Время задержки воспламенения τ_{ign} является одним из основных параметров окислительного процесса в ударно-нагретой горючей смеси. Обычно оно определяется как интервал времени между скачком давления, регистрируемым датчиком давления P при отражении ударной волны

от торцевой стенки ударной трубы, и достижением максимальной скорости нарастания сигнала датчика в момент начала воспламенения смеси [18]. В смесях, сильно разбавленных аргоном, более надежный результат дает спектроскопический метод, используемый для регистрации излучения электронно-возбужденных молекул и радикалов, которые образуются на начальной стадии процесса воспламенения [19]. На рис. 2 приведен типичный пример панорамного спектра излучения смеси, зарегистрированного оптической системой OS в интервале длин волн $\lambda = 300\text{--}600$ нм. Как видно из этого рисунка, на спектрограмме

наблюдаются линии излучения электронно-возбужденных радикалов OH^* ($\lambda = 302 \text{ нм}$) и CH^* ($\lambda = 27 \text{ нм}$). Излучение электронно-возбужденного молекулярного углерода C_2^* представлено системой полос Свана, формирующейся в переходе $\text{C}_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ и наблюдающейся в интервале $\lambda = 450\text{--}570 \text{ нм}$ [20]. Максимальную интенсивность имеет полоса с длиной волны $\lambda = 553 \text{ нм}$. Появление атомарной линии Na можно объяснить присутствием этого элемента в кварцевом стекле, из которого сделаны окна наблюдения.

Временные зависимости сигналов от датчика давления P и оптической секции OS, настроенной на регистрацию излучения на длинах волн $\lambda = 302, 427$ и 553 нм , приведены на рис. 3. Нулевое значение на оси времени совпадает с моментом прихода ударной волны к торцевой стенке трубы. При этом наблюдается резкий всплеск давления. Рассчитанные в данном случае значения температуры и давления за отраженной ударной волной при измеренной скорости падающей ударной волны $V_{SW} = 893 \text{ м/с}$ равны 1868 К и 4.44 атм соответственно. Анализ рис. 3 показывает, что излучение различных электронно-возбужденных частиц начинается примерно в одно и то же время, которое соответствует времени задержки воспламенения $\tau_{ign} = 31 \text{ мкс}$. Зарегистрированные оптической системой сигналы имеют различную интенсивность. Тем не менее все они могут использоваться для определения величины τ_{ign} . Временная зависимость сигнала от датчика давления P в данном случае не позволяет оценить эту величину.

Типичные временные зависимости сигналов, зарегистрированных датчиком давления P , термоэлектрическим детектором TD и оптической секцией OS для режима с числом Маха $M = 3.1$ и начальным давлением смеси в КНД $p_0 = 0.36 \text{ атм}$, представлены на рис. 4. Как и в предыдущем случае, в момент времени $t = 0$ наблюдается резкое увеличение давления, а также интенсивности теплового потока, регистрируемого детектором TD, что соответствует приходу ударной волны на торцевую стенку трубы. Далее давление в показаниях датчика P остается практически постоянным, хотя в промежутке времени до 5 мкс можно увидеть небольшой рост среднего значения. Осцилляции сигнала P имеют частоту $\sim 500 \text{ кГц}$ и обусловлены характеристиками инерционности используемого датчика (PCB 113B24). Вместе с тем в показаниях TD отчетливо наблюдается второй резкий рост

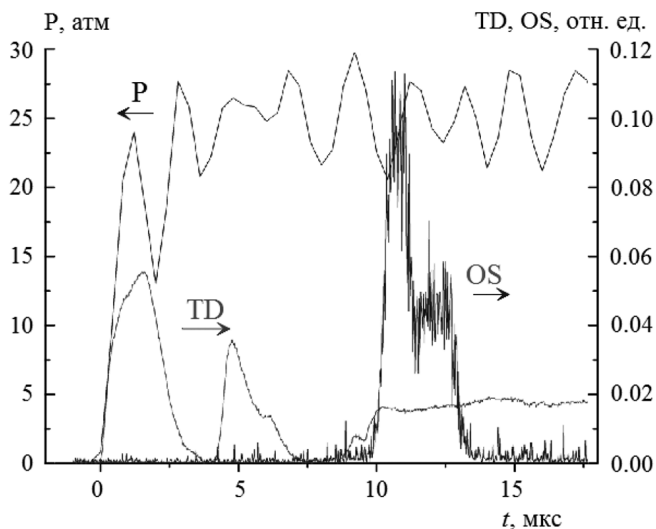


Рис. 4. Показания P , TD и OS, свидетельствующие о воспламенении смеси при $T = 2457 \text{ К}$ и $p = 20.6 \text{ атм}$.

сигнала в момент времени $t = 4 \text{ мкс}$, свидетельствующий о приходе дополнительного теплового потока к торцевой стенке трубы. Этот поток обусловлен тепловыделением, говорящем о начале самовоспламенения смеси вследствие роста давления и температуры за отраженной ударной волной. Время задержки воспламенения τ_{ign} при этом можно оценить в 4 мкс .

Оптическая секция OS в данном случае настроена на регистрацию линии CH^* ($\lambda = 427 \text{ нм}$). Поскольку OS расположена на расстоянии 7 мм от торцевой стенки, то при $t > 4 \text{ мкс}$ здесь также начинают наблюдаться слабые колебания, которые потом сменяются резким ростом при $t = 10 \text{ мкс}$. Такое поведение сигнала оптической секции говорит о том, что воспламенение смеси происходит до того, как отраженная ударная волна пришла в измерительное сечение секции OS. Поэтому в данной компоновке OS не способна фиксировать очень короткие времена задержки воспламенения (порядка нескольких микросекунд).

Значения времени задержки воспламенения τ_{ign} в зависимости от обратной температуры газа за отраженной ударной волной, полученные в первой группе экспериментов при $p = 4.5\text{--}6.0 \text{ атм}$ и во второй группе при $p = 12\text{--}25 \text{ атм}$, показаны на рис. 5. Приведенные данные являются результатом комплексной обработки сигналов, зарегистрированных датчиком давления P , термоэлектрическим детектором TD и оптической секцией OS. Результаты измерений сравниваются с экспериментальными данными из работ [11, 20], полу-

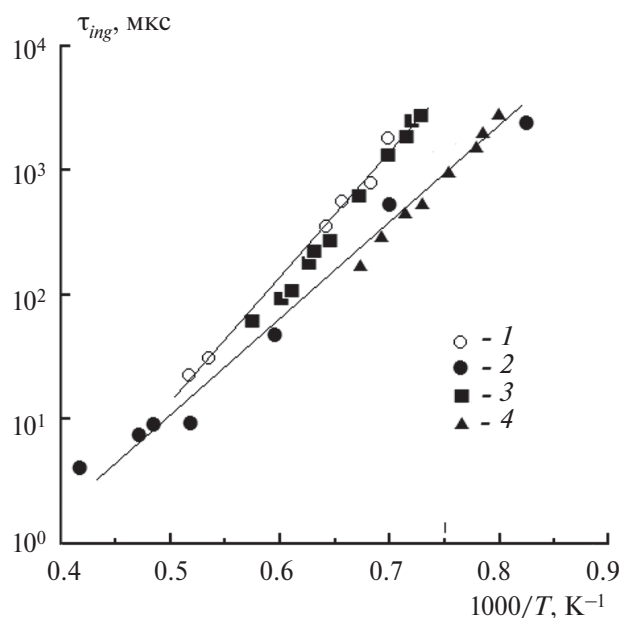


Рис. 5. Времена задержки воспламенения в стехиометрической смеси $C_3H_6/O_2/Ar$, измеренные в настоящей работе при $p = 4.5\text{--}6.0$ атм (1) и $p = 12\text{--}25$ атм (2), в сравнении с экспериментальными данными из [11], полученными при $p = 4.5$ атм (3), и из [20], полученными при $p = 15$ атм (4). Линии – аппроксимационные кривые.

ченными для смеси того же состава при $p = 4.5$ и 15 атм соответственно.

Анализ рис. 5 показывает, что все экспериментальные точки можно аппроксимировать прямыми линиями, что соответствует аррениусовской зависимости от температуры. При температурах порядка 2000 К и выше наблюдается небольшое отклонение от этой зависимости в сторону более высоких значений величины τ_{ign} . Данная область температур характеризуется короткими временами задержки воспламенения. При этом большую роль могут играть локальные гидродинамические неустойчивости, что, в свою очередь, может привести к очаговому характеру воспламенения и, соответственно, большому разбросу экспериментальных данных. Это хорошо видно из рис. 4, где по показаниям ТД фиксируется рост теплового потока при $t = 4$ и 8 мкс, что свидетельствует о дополнительных очаговых воспламенениях, которые могут носить частичный и/или локальный характер.

Как видно из рис. 5, в температурном интервале $T = 1200\text{--}1500$ К, общем для всех наборов экспериментальных точек, наблюдается достаточно хорошее согласие данных, полученных

в настоящей работе, с результатами измерения времени задержки воспламенения другими авторами. При более высоких температурах (до 2500 К) значения величины τ_{ign} , зарегистрированные в настоящей работе с помощью термоэлектрического детектора ТД, являются оригинальными, что существенно расширяет температурный диапазон измерения этого параметра окислительного процесса по сравнению с предыдущими исследованиями. Следует отметить, что при низких температурах ($T = 1200\text{--}1500$ К) поведение τ_{ign} сильно зависит от давления. В высокотемпературной области эта зависимость уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование воспламенения ударнонагретой стехиометрической смеси пропилен–кислород–аргон с объемным содержанием аргона 95%. Измерены времена задержки воспламенения τ_{ign} в диапазоне температур $T = 1200\text{--}2460$ К и давлений $p = 4.5\text{--}25$ атм, которые являются результатом комплексной обработки сигналов датчика давления, термоэлектрического детектора и оптической секции. Анализ сигналов, зарегистрированных измерительной системой, показывает, что термоэлектрический детектор является наиболее подходящим устройством для фиксирования коротких времен задержки воспламенения (порядка нескольких микросекунд). Полученные данные по временам задержки воспламенения охватывают область более высоких температур (до 2500 К) по сравнению с предыдущими исследованиями, что существенно расширяет температурный диапазон измерения этого параметра, характеризующего окислительный процесс.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом Российского научного фонда № 23-19-00096, а также в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № ААААА19119012990112-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агафонов Г.Л., Тереза А.М. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 2. С. 49.
2. Lin K.C., Chiu C.-T. // Fuel. 2017. V. 203. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.064>
3. Tay K.L., Yang W., Mohan B., Zhou H.A.D., Yu W. // Energy Convers. Manage. 2016. V. 108. P. 446. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.018>

4. Герасимов Г.Я., Туник Ю.В., Козлов П.В., Левашов В.Ю., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 10.
5. Davis S.G., Law C.K., Wang H. // Combust. and Flame. 1999. V. 119. P. 375.
[https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00070-X)
6. Киверин А.Д., Минаев К.О., Яковенко И.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 16.
7. Dong S., Zhang K., Senecal P.K. et al. // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. P. 611.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.053>
8. Liang X., Zhu S., Wang X., Wang K. // Fuel. 2021. V. 302. № 121130.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121130>
9. Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., Curran H., Heufer K.A. // Combust. Flame. 2021. V. 223. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.020>
10. Jia J.-Y., Wen M., Zheng Z.-H., Yu X.-P., Yao Y.-Z., Tian Z.-Y. // Fuel. 2023. V. 353. № 129199.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129199>
11. Burke S.M., Burke U., McDonagh R. et al. // Combust. and Flame. 2015. V. 162. P. 296.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.07.032>
12. Котов М.А., Козлов П.В., Герасимов Г.Я. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 31.
13. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58.
14. Бревнов П.Н., Новокионова Л.А., Крашенинников В.Г. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 54.
15. Hanson R.K., Davidson D.F. // Prog. Energy Combust. Sci. 2014. V. 44. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.peecs.2014.05.001>
16. Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Акимов Ю.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 35.
17. A Chemical Equilibrium Program for Windows.
<http://www.gaseq.co.uk/>
18. Dong S., Zhang K., Senecal P.K. et al. // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. P. 611.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.053>
19. Shao J., Davidson D.F., Hanson R.K. // Fuel. 2018. V. 225. P. 370.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.146>
20. Carbone E., D'Isa F., Hecimovic A., Fantz U. // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V. 29. № 055003.
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab74b4>

EXPERIMENTAL STUDY OF A STOICHIOMETRIC PROPYLENE–OXYGEN–ARGON MIXTURE IGNITION BEHIND A REFLECTED SHOCK WAVE

P. V. Kozlov¹, M.A. Kotov^{1,2}, G. Ya. Gerasimov¹,
V. Yu. Levashov^{1*}, N. G. Bykova¹, I. E. Zabelinskii

¹*Institute of Mechanics, Moscow State University, Moscow, Russia*

²*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: vyl69@mail.ru; levashovvy@imec.msu.ru

A study on the self-ignition of a propylene–oxygen–argon stoichiometric mixture with a volumetric argon content of 95% was carried out. The experiments were performed on a shock tube, which is part of the “Shock Tube” experimental complex of the Institute of Mechanics of Moscow State University, in conditions behind the reflected shock wave. The time dependences of signals from a piezoelectric pressure sensor, a thermoelectric detector and an optical section configured to record the radiation of electronically excited radicals OH^{*} ($\lambda = 302$ nm), CH^{*} ($\lambda = 427$ nm, and molecular carbon C₂^{*} ($\lambda = 553$ nm) were analyzed. The ignition delay times τ_{ign} were measured in the temperature range $T = 1200$ – 2460 K and pressures $p = 4.5$ – 25 atm. The data obtained are compared with the results of other authors.

Keywords: propylene, argon, shock tube, ignition delay time, thermoelectric detector

REFERENCES

- G.L. Agafonov and A.M. Tereza, *Russ. J. Phys. Chem. B* **9**, 92 (2015).
- K.C. Lin and C.-T. Chiu, *Fuel* **203**, 102 (2017).
- K.L. Tay, W. Yang, B. Mohan, H.A.D. Zhou, and W. Yu, *Energy Conver. Manage.* **108**, 446 (2016).
- G.Ya. Gerasimov, Yu.V. Tunik, P.V. Kozlov, V.Yu. Levashov, I.E. Zabelinskii, N.G. Bykova, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 637 (2021).
- S.G. Davis, C.K. Law, and H. Wang, *Combust. Flame* **119**, 375 (1999).
- A.D. Kiverin, K.O. Minaev, and I.S. Yakovenko, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 614 (2020).
- S. Dong, K. Zhang, P.K. Senecal et al., *Proc. Combust. Inst.* **38**, 611 (2021).
- X. Liang, S. Zhu, X. Wang, and K. Wang, *Fuel* **302**, 121130 (2021).
- A. Ramalingam, S. Panigrahy, Y. Fenard, H. Curran, and K.A. Heufer, *Combust. Flame* **223**, 361 (2021).
- J.-Y. Jia, M. Wen, Z.-H. Zheng, X.-P. Yu, Y.-Z. Yao, and Z.-Y. Tian, *Fuel* **353**, 129199 (2023).
- S.M. Burke, U. Burke, R. McDonagh et al., *Combust. Flame* **162**, 296 (2015).
- M.A. Kotov, H.V. Kozlov, G. Ya. Gerasimov et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 655 (2022).
- A.M. Tereza, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 654 (2020).
- P.N. Brevnov, L.A. Novokshonova, V.G. Krashennnikov et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **13**, 825 (2019).
- R.K. Hanson and D.F. Davidson, *Prog. Energy Combust. Sci.* **44**, 103 (2014).
- P.V. Kozlov, G.Ya. Gerasimov, V.Yu. Levashov, Yu.V. Akimov, I.E. Zabelinsky, and N.G. Bykova, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 827 (2021).
- A Chemical Equilibrium Program for Windows. <http://www.gaseq.co.uk/>
- S. Dong, K. Zhang, P.K. Senecal et al., *Proc. Combust. Inst.* **38**, 611 (2021).
- J. Shao, D.F. Davidson, and R.K. Hanson, *Fuel* **225**, 370 (2018).
- E. Carbone, F. D’Isa, A. Hecimovic, and U. Fantz, *Plasma Sources Sci. Technol.* **29**, 055003 (2020).

УДК 544.427

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ
МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ В РЕАКТОРЕ С ОБРАЩАЕМЫМ ПОТОКОМ**

© 2024 г. С. С. Костенко*, А. Н. Иванова, А. А. Карнаух, Е. В. Полианчик

*Федеральный Исследовательский Центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской Академии наук, Черноголовка, Россия***E-mail: kostsv@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 31.10.2023

После доработки 16.01.2024

Принята в печать 22.01.2024

Проведено численное моделирование окислительно-паровой конверсии метана в синтез-газ в реакторе фильтрационного горения без предварительного смешения реагентов с обращаемым потоком метанопаровой смеси и непрерывной подачей кислорода в центр реактора. Расчет проведен для мольных отношений кислород/метан 0.47 и пар/метан 0.5 в параметрической области, близкой к пределу реализации схемы. Рассмотрены различные режимы инициирования и управления обращением потока, получены количественные и качественные зависимости температуры горения и состава продуктов реакции от характеристик процесса. Сравнение параметров установившегося циклического режима конверсии с предсказанными по равновесной модели показывает, что кинетические ограничения приводят к более высокой температуре горения и неполному превращению метана. При высокой температуре конверсия протекает с образованием сажи и последующей реакцией ее с водяным паром.

Ключевые слова: конверсия метана, синтез-газ, инициирование процесса, фильтрационное горение.

DOI: 10.31857/S0207401X24080065**ВВЕДЕНИЕ**

Синтез-газ (смесь водорода и окиси углерода) находит широкое применение в промышленности, так как является промежуточным продуктом в производстве основных многотоннажных продуктов химического синтеза. Синтез-газ получают при частичном окислении (газификации) угля, биомассы и других топлив, но основным способом является переработка природного газа. В настоящее время в мире существуют различные технологии переработки природного газа, которые имеют свои преимущества и недостатки [1].

Основными технологиями считаются паровая, окислительная (парциальное окисление метана) и уголекислотная конверсии, которые протекают в различных реакторах с использованием катализаторов, мембран, а также в некаталитических реакторах с пористой засыпкой [2]. Процессы конверсии углеводородов в синтез-газ энергоемки, поэтому рассматриваются возможности использования в процессе атомной энергии, энергии плазмы, ищутся возможности снижения энергозатрат. Одним из направлений, которые активно

исследуются в настоящее время, является парциальное окисление природного газа в синтез-газ в реакторах фильтрационного горения (ФГ). Основное преимущество конверсии природного газа в реакторах ФГ заключается в возможности осуществления конверсии за счет теплового эффекта окислительных реакций. При этом присущая ФГ рекуперация тепла от горячих продуктов реакции к исходным реагентам позволяет повысить максимальную температуру в волне горения и тем самым улучшить конверсию природного газа без увеличения затрат энергии.

Процессы окислительной конверсии в реакторах ФГ могут быть практически реализованы как непрерывные, в частности, в реакторах с обращением газового потока. Здесь газовая смесь попеременно подается с разных торцов реактора, фронт ФГ распространяется по пористой засыпке при температуре, существенно превышающей адиабатическую температуру реакции, а периодическое обращение потока позволяет удерживать высокотемпературную зону в центральной части реактора [3]. Использование реактора ФГ с обра-

щаемым потоком для проведения окислительной конверсии метана в синтез-газ стало важным направлением исследования, поскольку этот тип реактора позволяет совместить высокую температуру процесса с низким тепловым эффектом брутто-реакции. Состояние исследований в области окислительной конверсии в режиме фильтрационного горения описано в обзорах [4, 5].

Для понимания процесса проводились также кинетические исследования конверсии метана в синтез-газ. В книге [6] подробно анализируются механизмы, отвечающие за инициирование реакции, накопление радикалов, и отмечается двухстадийность процесса окисления метана. Первая – стадия быстрых реакций, в результате которых происходит разветвление цепей, накопление радикалов H , OH , CH_3 и др.; вторая стадия – рекомбинация радикалов и образование конечных продуктов H_2 , CO , CO_2 , углеводородов более высоких порядков. Для исследования кинетики чаще всего использовались большие кинетические механизмы типа CHEMKIN [7], GRI-Mech 3.0 [8], Cantera [9], Konnov [10], Leeds [11]. В работе [12] проведено сравнение некоторых широко используемых механизмов применительно к эксперименту в разных диапазонах начальных условий. Наибольшее совпадение с экспериментом показал механизм, описанный в работе [10]. Проведены исследования пределов воспламенения при построении детальных кинетических схем по окислению метана с определением характерных времен задержек воспламенения и их зависимости от конкретных кинетических цепей и начальных условий [13, 14].

В 2016 г. был предложен вариант процесса окислительной конверсии метана в синтез-газ, а именно, конверсия в реакторе с обращаемым потоком без предварительного смешения [15]. Основная идея заключалась в достижении более высокой температуры реакции за счет эффективной рекуперации тепла в инертной пористой матрице в сочетании с отсроченным смешиванием реагентов. Первоначально один из них, обладающий большей теплоемкостью, сильно разогревается за счет теплообмена с пористой матрицей, и далее осуществляются перемешивание и реакция. Термодинамические расчеты, проведенные для реакционной системы метан–кислород/воздух, показали, что предлагаемый тип реактора дает принципиальную возможность достижения

высокой температуры горения и при этом низкого теплового эффекта брутто-реакции, что обеспечит высокую эффективность конверсии метана [16–18].

В одном из вариантов этого процесса [19] поток газа-окислителя (паровоздушной смеси) поступал через предварительно нагретую пористую матрицу, а горючее (углеводородный газ) подавали в центр реактора. Синтез-газ выводился через пористую матрицу в другой половине реактора и при этом отдавал матрице часть тепла. По мере того как пористое твердое вещество охлаждалось на одном конце реактора и нагревалось в противоположной половине реактора, направление потока менялось на противоположное. Таким образом, процесс протекал с постоянным подогревом газа-окислителя. Теоретическое рассмотрение, приведенное в работах [14, 16], показывает, что сверхadiaбатическое ФГ в реакторе с пористым слоем теплоносителя с обращаемым потоком без предварительного смешения реагентов обеспечивает возможность высокоэффективного преобразования углеводородов в синтез-газ.

В работе [20] теоретически исследована возможность конверсии низкокалорийных топлив в синтез-газ в режиме фильтрационного горения при их парциальном окислении в подвижном пористом слое гранулированного теплоносителя. Показано, что такая схема позволяет проводить конверсию низкокалорийного топлива при температурах выше 1500 К с КПД более 90%. В работе [21] реактор ФГ с реверсом и предварительно смешанным или отдельным потоком метана и воздуха (с добавлением и без добавления пара) был экспериментально исследован для оценки его эффективности в производстве водорода и синтез-газа. Проанализированы тепловые профили, скорости распространения волны горения и образование H_2 и CO для богатых смесей метана. При отдельной подаче реагентов в зоне подачи метана достигалась более высокая температура газа, при этом интегрально тепловыделение было выше, чем для предварительно перемешанной смеси метана и воздуха. Отдельная подача реагентов позволяла получать синтез-газ с более высоким соотношением H_2/CO , чем в случае с предварительным смешением. При отдельной подаче реагентов также наблюдалось меньшее влияние пара на глубину конверсии метана.

В настоящей работе проведено численное моделирование окисления метана кислородом в присутствии паров воды в реакторе ФГ с обращаемым потоком по схеме, предложенной в работах [16, 17]: смесь метана и пара подается попеременно с противоположных торцов реактора ФГ, а кислород непрерывно подается в центр. Ранее в работе [19] нами изучен альтернативный вариант схемы – паровоздушная смесь, подаваемая с торцов реактора и метан, подаваемый в центре. Рассматриваемый в настоящей работе вариант, согласно предварительным термодинамическим оценкам [16, 17], предполагает более высокую энергетическую эффективность.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для проведения моделирования использовалась оригинальная программа, позволяющая описать распространение одномерной волны горения в реакторе ФГ с отдельной подачей реагентов с учетом детальной кинетической модели. Принцип работы программы подробно описан в работе [19]. Кинетическая модель включала в себя 27 компонентов и 93 реакции. При подаче кислорода вместо воздуха окисление метана происходит быстрее. Одной из проблем при проведении конверсии метана в синтез-газ является образование сажи. Как показано в работе [19], хотя в процессе и образуется большое количество сажи, она не накапливается в реакторе: после переключения направления подачи воздушно-паровой смеси сажа реагирует с паром и кислородом при высокой температуре, т. е. она является промежуточным продуктом, играющим важную роль в процессе. При этом кинетические данные для ключевой реакции образования прекурсора сажи C_4H_4 в литературе сильно различаются. Для того чтобы оценить влияние этой неопределенности на общую картину процесса, в работе проведены расчеты с разными ведущими реакциями образования C_4H_4 . Кроме того, исследовалось влияние начальных условий – теплового импульса, который запускал процесс, – и условий для переключения направления потока на формирование установившегося циклического процесса.

Расчеты были проведены для соотношения мольных расходов реагентов: расход кислорода, подаваемого в центре реактора, к расходу метана составлял 0.47, а объемное отношение пара и метана в метанопаровой смеси – 0.5. Указанные

соотношения расходов отвечают тем значениям, которые согласно термодинамическим оценкам [16, 17], близки к предельно низким относительным расходам кислорода, при которых в исследуемом процессе возможна высокотемпературная конверсия. Естественно, вблизи границы параметрической области сильнее проявляется влияние на общую картину процесса кинетических ограничений, которые мы исследуем.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Модель, ранее подробно описанная в работе [19], включает уравнения сохранения для всех реагирующих веществ (с учетом детальной кинетики), уравнения сохранения энергии для газовой смеси и твердого компонента, с учетом межфазного теплообмена, и уравнение состояния идеального газа. Физически это соответствует реактору, который представляет собой теплоизолированную трубу, заполненную проницаемой пористой матрицей из химически инертного твердого вещества. Газовая фаза и пористое вещество рассматриваются как взаимопроникающие континуумы, имеющие каждый собственную температуру. Предполагаем также, что падение давления в реакторе, связанное с вязким сопротивлением газового потока, намного меньше, чем величина самого давления.

Скорость потока находится из условия постоянства массового расхода газа в сечении реактора. Уравнение состояния учитывается для согласования средней плотности газовой смеси с результатом ее расчета по уравнениям для концентраций реагентов.

Задачу решали в одномерном приближении – вдоль оси реактора.

С учетом вышеперечисленных допущений система уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon \sum_i c_i \rho_i \frac{\partial T_g}{\partial t} &= \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \\ &+ \alpha (T_s - T_g) + \varepsilon \sum_{j_{\text{газ}}} Q_j W_j - \varepsilon \frac{\partial (T_g G)}{\partial x}, \\ (1 - \varepsilon) c_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} &= (1 - \varepsilon) \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) + \\ &+ \alpha (T_g - T_s) + (1 - \varepsilon) \sum_{j_{\text{тв}}} Q_j W_j, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \right) + \sum_{j_{\text{газ}}} (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j - \frac{\partial (\rho_j v_g)}{\partial x},$$

$$p = \sum_i p_i = RT_g \sum_i \rho_i, \text{ где } G = v_g \sum_i c_i \rho_i.$$

Граничные условия записаны в виде

$$\text{при } x=0, \quad \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0, \quad T_g = T_g^0, \quad \rho_i - \frac{D_i}{v_g} \frac{\partial \rho_i}{\partial x} = \rho_i^0,$$

$$\text{при } x=L, \quad \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial x} = 0,$$

где c_i, c_s – удельные теплоемкости i -го газового компонента и пористого материала, T_s и T_g – температуры твердого пористого материала и газа соответственно, α – коэффициент межфазного теплообмена, $\lambda_s(T_s), \lambda_g(T_g)$ – коэффициенты теплопроводности твердого пористого материала и газа, $D_i = D_j(T_g)$ – коэффициент диффузии для i -го компонента, α_{ij}, β_{ij} – стехиометрические коэффициенты, W_j – скорость химической реакции, Q_j – тепловой эффект j -той реакции ($Q_j = -\sum_i (\alpha_{ij} - \beta_{ij}) \Delta h_i$, Δh_i – энтальпия образования i -го вещества), ρ_i – концентрация i -го компонента, v_g – скорость газа, p – давление, x – координата вдоль оси реактора, t – время, ε – пористость, ρ_i^0 – начальная концентрация i -го компонента, T_g^0 – начальная температура подаваемого газа.

Система уравнений решалась по неявной разностной схеме первого порядка с переменным шагом по времени и постоянным шагом по пространству. На каждом временном шаге применяли метод Ньютона с линеаризацией на каждой итерации и решением соответствующей линейной системы методом матричной прогонки, который реализует устойчивый способ решения соответствующей граничной задачи. При переходе к следующему шагу по времени проверяли заданный критерий для распределения температуры газа вдоль оси реактора. При выполнении этого критерия производилось обращение подачи газовой смеси на другой конец реактора. Далее расчет продолжался при противоположном направлении газового потока. Выбор материальных и кинетических параметров описан в работе [19].

В отличие от нашей предыдущей работы [19], где рассматривался процесс конверсии метана в реакторе ФГ с отдельной подачей метана и смеси пар–воздух (в центр реактора подавался метан), в данном исследовании рассматривается

процесс, в котором в центр реактора подавался кислород, а смесь метана с паром поступала попеременно с концов реактора через слой пористого твердого инертного материала (засыпки).

В проведенных расчетах использованы следующие параметры и условия: соотношения мольных расходов реагентов $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ и O_2/CH_4 составляют 0.5 и 0.47 соответственно; процесс протекает при атмосферном давлении; скорость подачи газовой смеси с торца реактора составляет 0.15 м/с; температура окружающей среды и начальная температура подаваемых в реактор реагентов во всех расчетах полагалась равной 400 К (что позволяло не рассматривать эффектов, связанных с испарением и конденсацией воды); длина реактора $L = 0.6$ м.

Чтобы выяснить роль условий инициирования процесса и их влияния на глубину конверсии метана, рассматривались варианты с разными инициирующими тепловыми импульсами (в качестве начальных условий задавалось ступенчатое распределение – постоянное значение начальной температуры твердой засыпки T_s на конечной длине, ($T_s(x,0) = T_s$ для $x_1 < x < x_2$ и $T_s(x) = 400$ К вне отрезка (x_1, x_2)). Для оценки роли сажи (Cz) в процессе конверсии метана и влияния неопределенности кинетических параметров реакций, приводящих к сажеобразованию, были проведены расчеты с различными кинетическими реакциями образования C_4H_4 – прекурсора сажи: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$, $K_0 = 2 \cdot 10^{12}$ м³/моль/с, $E = 10$ ккал/моль, $n = -1.67$ [22]; или $2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$, $K_0 = 5.5 \cdot 10^6$ м³/моль/с, $E = 37$ ккал/моль, $n = 0$ [23]. Константы скорости реакции рассчитывались по уравнению Аррениуса: $k = K_0 T^n \times \exp(-E/RT)$, где K_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, n – показатель степени.

Варианты проведенных расчетов приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Варианты 1.1 и 1.2 численного эксперимента из табл. 1 соответствуют расчетам с практически одним и тем же инициированием реакции. В качестве начальных условий задавалась температура твердой засыпки $T_s(x,0) = 2000$ К для $0.02 < x < 0.575$ м для варианта 1.1. и $0.01 < x < 0.59$ м для варианта 1.2. В остальной части реактора

Таблица 1. Характеристики вариантов расчета

Номера вариантов	Начальные условия	Реакция	Условия обращения
1.1	$T_s(x,0) = 2000 \text{ К}$ $0.02 < x < 0.575 \text{ м}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	$T_g(x=0.05) < 1250 \text{ К}$
1.2	$T_s(x,0) = 2000 \text{ К}$ $0.01 < x < 0.59 \text{ м}$	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$T_g(x=0.05) < 1250 \text{ К}$
1.3	$T_s(x,0) = 2000 \text{ К}$ $0.2 < x < 0.35 \text{ м}$	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$T_g(x=0.5) > 1250 \text{ К}$
2.1	$T_s(x,0) = 1800 \text{ К}$ $0.2 < x < 0.35 \text{ м}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	$T_g(x=0.4) > 1200 \text{ К}$
2.2	$T_s(x,0) = 1800 \text{ К}$ $0.2 < x < 0.35 \text{ м}$	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$T_g(x=0.4) > 1200 \text{ К}$
3.1	$T_s(x,0) = 1500 \text{ К}$ $0.02 < x < 0.57 \text{ м}$	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$T_g(x=0.05) < 1250 \text{ К}$
3.2	$T_s(x,450) \quad T_g(x,450) \quad G_i(x,450)$ для варианта 3.1	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$T_g(x=0.1) < 1250 \text{ К}$

$T_s(x,0) = T_0 = 400 \text{ К}$. Отличались оба варианта расчета главным образом различными реакциями образования C_4H_4 – прекурсора сажи.

Целью этих расчетов было выяснить, как сажеобразование влияет на кинетику конверсии метана. Переключение направления потока газа произошло в обоих вариантах при условии, что температура газа T_g на расстоянии $x = 0.05 \text{ м}$ от конца реактора, куда подается свежая смесь, становилась ниже 1250 К вследствие охлаждения пористого материала подаваемой метанопаровой смесью. На рис. 1а и 1б (для варианта 1.1 – слева, 1.2 – справа) параллельно представлены результаты моделирования: распределение температуры газа вдоль оси реактора в разные моменты времени, концентрации сажи и потоков основных реагентов CH_4 , O_2 , H_2O и продуктов H_2 , CO , C_2H_2 в близкие моменты времени второго полуцикла обращения потока¹⁾. Несмотря на то, что профили температуры изменяются со временем похожим образом, количество образовавшейся сажи отличается в вариантах 1.1 и 1.2 на несколько порядков, что влияет на реакции сажи с паром, дальнейшие реакции окисления метана и процесс в целом.

Как видно из рис. 1б, входящий поток газа постепенно охлаждает ту часть реактора, в кото-

рую он поступает. За счет быстрого теплообмена между горячим твердым материалом и газом при достижении достаточно высокой температуры начинается пиролиз метана и образование сажи, которая затем частично реагирует с паром. Отметим, что, если содержание пара в метанопаровой смеси недостаточно для полной паровой конверсии метана, водяной пар в подаваемой смеси расходуется практически полностью и происходит накопление сажи, что в итоге выглядит как растущая волна концентрации сажи, распространяющаяся по потоку. Кислород поступает в центр реактора, где уже практически нет метана и пара, но есть много водорода, и реагирует с последним с выделением тепла и образованием пара. Далее по газовому потоку в области высоких температур пар взаимодействует с накопленными в предыдущем полуцикле сажевыми отложениями. Реакция идет с образованием монооксида углерода и водорода вплоть до исчерпания сажевых отложений.

Таким образом, при высокотемпературном инициировании целевые продукты реакции образуются в сильно эндотермических реакциях в той части реактора, где еще нет кислорода. В центре реактора, куда подается холодный окислитель (кислород), происходит некоторое охлаждение входящего газового потока, а затем разогрев за счет экзотермических реакций окисления остатков метана и образовавшегося водорода. После нескольких переключений подачи газа температурная “ступенька” сглаживается, принимая

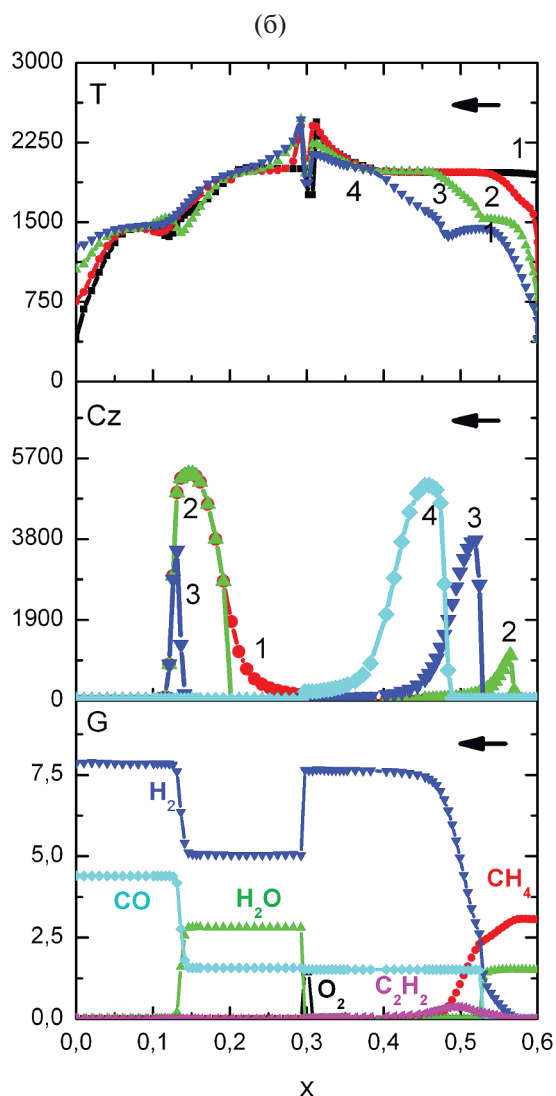
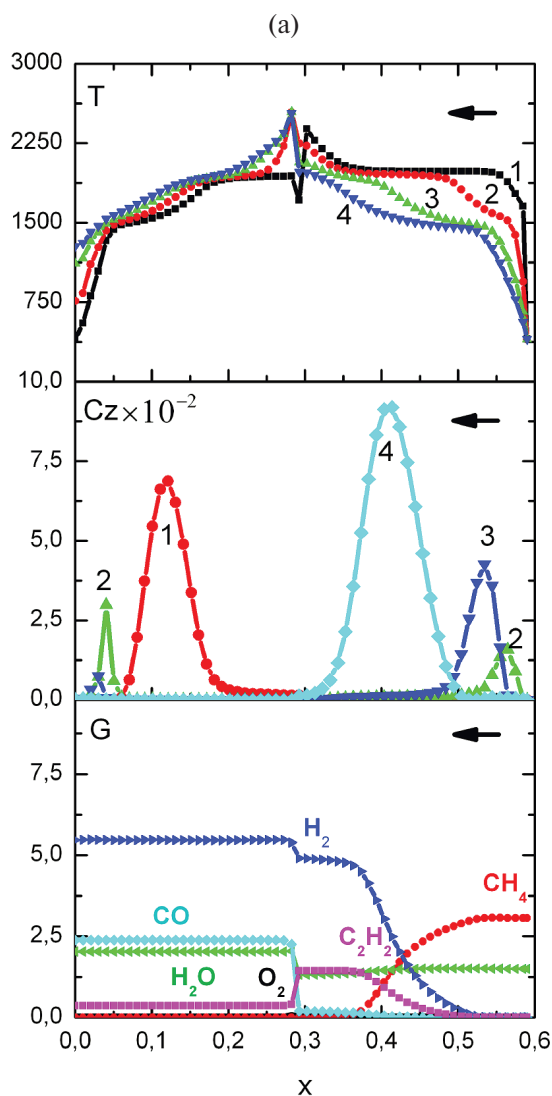
1) Полный цикл – время, за которое «спутная» волна горения прошла от одного торца реактора до другого и после переключения направления подачи газа вернулась обратно в первоначальное положение. Полуцикл обращения потока – время, за которое волна горения прошла только в одном направлении.

форму “волны”, и максимальная температура в реакторе уменьшается, что влияет на глубину конверсии метана в последующих циклах переключения направления потока газа. По мере охлаждения засыпки и снижения температуры газа, активное разложение метана прекращается, и процесс переходит преимущественно в режим образования водорода и оксида углерода в результате окисления метана в средней части реактора, куда поступает кислород.

Из рис. 1а видно, что в варианте 1.1 метан также распадается в области высоких температур до точки подачи кислорода, но доля накопившейся в этой области сажи на несколько порядков меньше, чем в варианте 1.2 (рис. 1б) из-за разницы в скоростях реакций образования C_4H_4 . Согласно результатам расчета по варианту 1.2, метан расходуется полностью уже в начале реактора, а по ва-

рианту 1.1 — ближе к центру. Поток ацетилена по варианту 1.1 (рис. 1а) — на порядок меньше, чем по варианту 1.2 (рис. 1б). Видно, что разница в концентрациях сажи более чем на порядок определяет (при одном и том же времени) различие в кинетике образования продуктов. Так, потоки H_2 и CO на выходе из реактора для вариантов 1.1 и 1.2 различаются: для H_2 в 1.5 раза и CO в 2 раза. С каждым последующим циклом переключения направления газового потока область высоких температур в реакторе уменьшалась, и концентрация сажи, образовавшейся в результате высокотемпературного распада метана, тоже уменьшалась.

На рис. 1в представлены профили температуры газа, рассчитанные для варианта 1.3 с теми же кинетическими параметрами, что и для варианта 1.2, но с начальным импульсом $T|_{t=0} = 2000$ К на отрезке $0.1 < x < 0.35$ м, и другим условием на



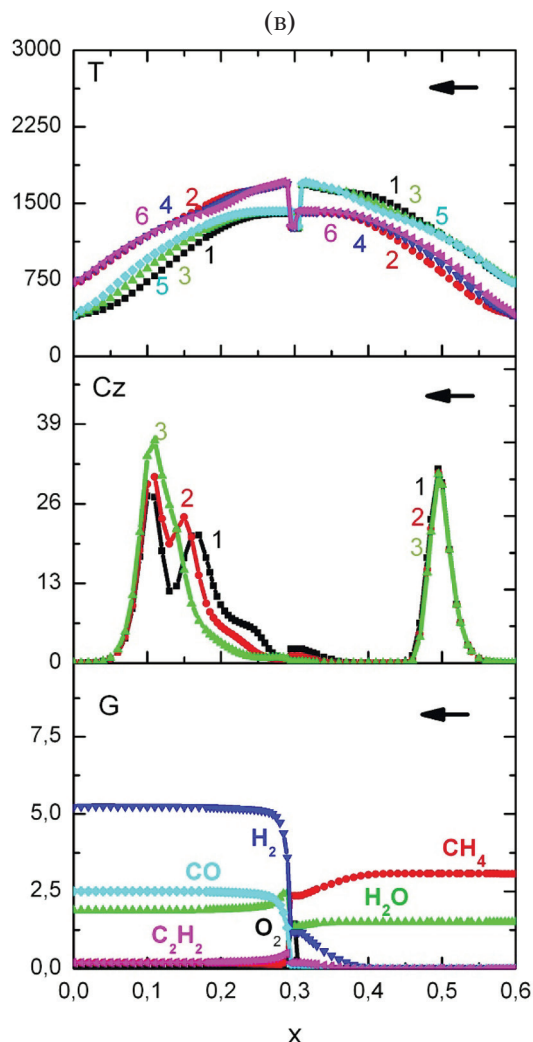


Рис. 1. Распределение температуры газа (К), концентрации сажи (моль/м³) и пространственное распределение вдоль оси реактора x (м) потоков G_i (моль/м²/с) основных реагентов (CH₄, O₂, H₂O) и продуктов (H₂, CO, C₂H₂). Стрелка показывает направление потока газа.

а – Вариант 1.1 во 2-ом полуцикле обращения потока. Кривые на двух верхних графиках приведены в различные моменты времени: 1 – 158, 2 – 163, 3 – 213, 4 – 412 с; на нижнем графике – потоки в момент времени 373 с.

б – Вариант 1.2 во 2-ом полуцикле обращения потока. Кривые на двух верхних графиках в различные моменты времени: 1 – 254, 2 – 274, 3 – 374, 4 – 506 с; потоки на нижнем графике в момент времени 374 с.

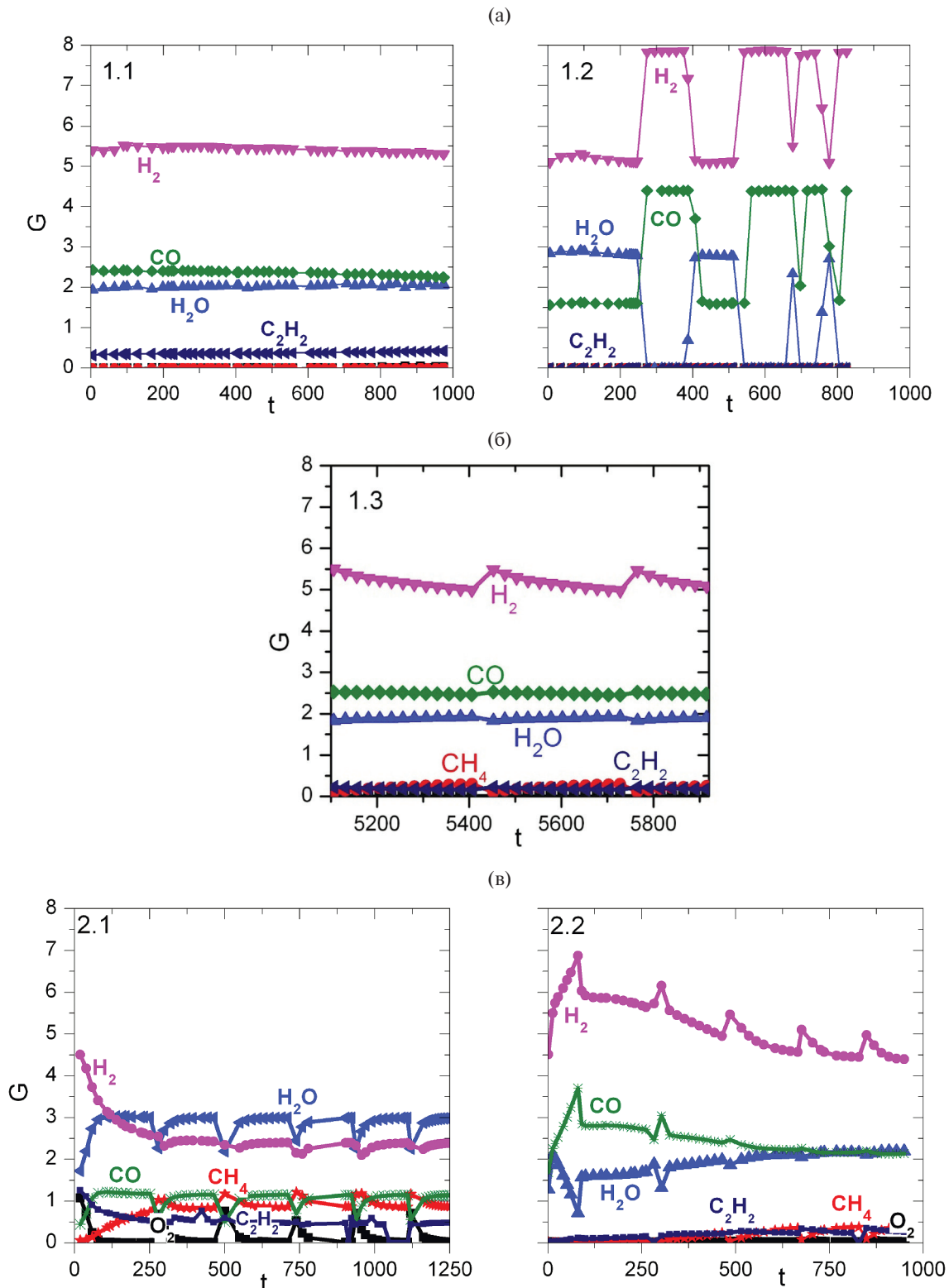
в – Вариант 1.3. Кривые на двух верхних графиках в различные моменты времени перед переключением направления потока газа: 1 – 3761, 2 – 4236, 3 – 4693, 4 – 5069, 5 – 5427, 6 – 5727 с; концентрация сажи в моменты времени: 1 – 5527, 2 – 5700, 3 – 5727 с. Потоки на нижнем графике в момент времени 5527 с.

переключение направления подачи газа: $T_g(x = 0.5) > 1250$ К. Это условие сильно увеличивает период времени между переключениями потока газа. Поэтому результат представлен для времен, когда режим можно считать относительно установившимся. Из рис. 1в видно, что три профиля температуры газа (1, 3, 5) соответствуют подаче газа слева направо, а профили температуры (2, 4, 6) – в противоположном направлении. Видно, что профили температуры приблизительно повторяют друг друга.

На рис. 1в также представлены кривые распределения расходов основных реагентов (O₂, CH₄, H₂O) и целевых продуктов (H₂, CO, C₂H₂) в одном полуцикле в момент времени перед переключением направления потока газа и распределения концентрации сажи, Cz, в течение одного полуцикла. Особенности, связанные с большим количеством сажи, образующейся на начальном этапе процесса в результате распада метана и полного расходования пара, подаваемого в метанопаровой смеси, отмеченные для варианта 1.2, имеют место

и в этом случае, приблизительно на тех же временах процесса, но пространственное положение зоны сажеобразования смещено по длине реактора. Постепенное уменьшение максимальной температуры приводит к сокращению количества образующейся сажи и снижению ее влияния на

процесс, а в центре реактора устанавливается режим окисления метана с отношением концентраций H_2/CO , равным ~ 2 в продуктах. Как видно из рис. 1в, на выходе из реактора получается столько же водорода, что и для варианта 1.1 (рис. 1а).



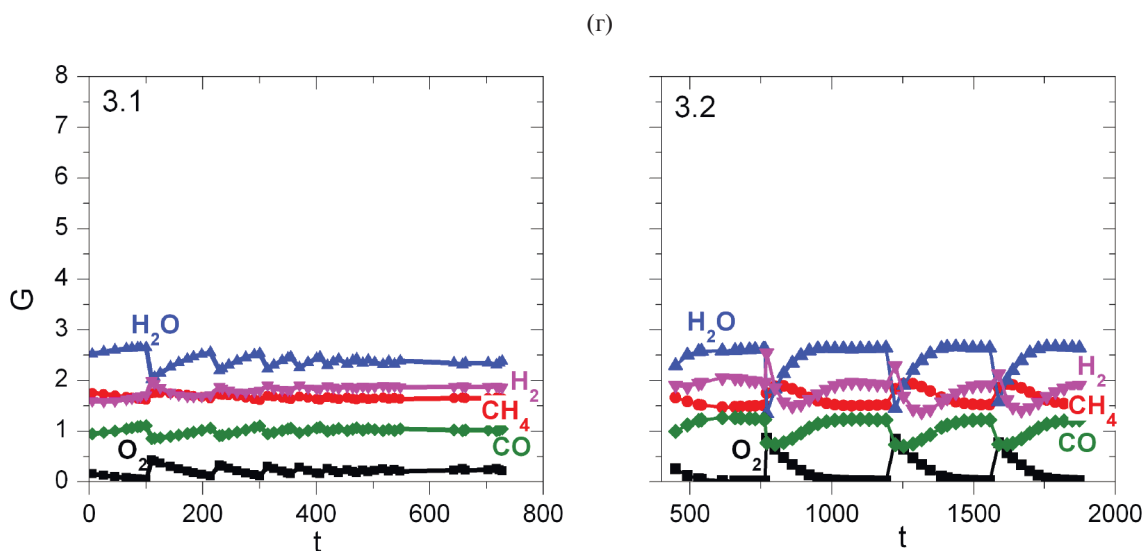


Рис. 2. Зависимости изменения со временем t (с) потоков G_i (моль/м²/с) на выходе из реактора для реагентов CH_4 , O_2 , H_2O и продуктов H_2 , CO , C_2H_2 для различных вариантов расчета: 1.1 и 1.2 (а), 1.3 (б), 2.1 и 2.2 (в), 3.1 и 3.2 (г) – в течение нескольких циклов.

На рис. 2 представлены кривые зависимостей выходящих из реактора потоков неизрасходованных реагентов CH_4 , O_2 , H_2O и основных продуктов реакции H_2 , CO , C_2H_2 в течение нескольких полуциклов обращения потока газа для различных вариантов расчетов.

На рис. 2а показаны результаты моделирования для сравнения вариантов 1.1 (слева) и 1.2 (справа), которые различаются реакцией образования прекурсора сажи C_4H_4 . Из него видно, что для варианта 1.1 потоки газа на выходе из реактора практически не меняются со временем, тогда как для варианта 1.2 они сильно изменяются и установление такого режима идет медленнее. По мере того как область полного расходования пара, связанная с накоплением сажи и образованием продуктов распада метана, постепенно уменьшается, уменьшаются и колебания величин потоков основных газовых продуктов на выходе из реактора. Для варианта 1.3, представленного на рис. 2б, соответствующая зависимость подтверждает установившийся режим, при котором поток водорода на выходе из реактора, а также соотношение H_2/CO , хотя и меняется в течение каждого полуцикла, но с хорошей точностью воспроизводится в каждом цикле и близко по своей величине к значениям, полученным для варианта 1.1 (рис. 2а).

На рис. 2в изображены кривые, характеризующие потоки CH_4 , O_2 , H_2O , H_2 , CO , C_2H_2 на выходе из реактора для другого начального теплового импульса и двух описанных выше реакций обра-

зования прекурсора сажи C_4H_4 (варианты 2.1 и 2.2). Для варианта 2.2 доля водорода на выходе из реактора выше, чем для варианта 2.1. Но при этом видно, что в отличие от последнего, в варианте 2.2 в течение времени расчета не удалось достигнуть относительно установившегося цикла, воспроизводящего в последующих циклах обращения потока выход продукта, а длительность самих циклов была бы приблизительно постоянной.

Для того чтобы показать, как влияют условия переключения направления потока газа на глубину конверсии метана, были проведены расчеты с двумя разными условиями на переключение. На рис. 2г представлены кривые, характеризующие потоки CH_4 , O_2 , H_2O , H_2 , CO , C_2H_2 на выходе из реактора для вариантов 3.1 (слева) и 3.2 (справа). Реакция, определяющая образование прекурсора сажи C_4H_4 , одинакова для обоих вариантов. В качестве начальных условий для варианта 3.2 были заданы распределения концентраций химических веществ и температур в реакторе, полученные для варианта 3.1 на момент времени $t = 450$ с. Для варианта 3.2 продолжили моделирование распространения волны горения, но изменили условие на переключение направления потока газа на $T_{g|x=0.1} < 1250$ К.

Из рис. 2г видно, что для варианта 3.1 со временем периоды между переключениями направления потока газа сокращаются, и устанавливается время полупериода, которое составляет ~ 20 с. Для варианта 3.2 период между переключениями по-

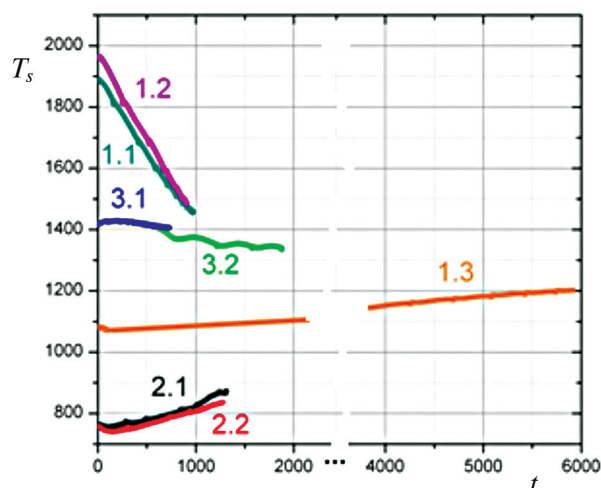


Рис. 3. Зависимость изменения среднего значения T_s (К) со временем (с) для различных вариантов расчета. Цифры у кривых – варианты расчета в табл. 1.

тока газа (после изменения условия на переключение) увеличился до ~ 300 с, и затем стал немного сокращаться с каждым последующим переключением. Согласно расчетам для варианта 3.2, значение максимальной температуры газа в волне горения $T_{g,max}$ выросло примерно на 100 К по сравнению с вариантом 3.1 и составило в трех последовательных полуциклах приблизительно 1710 К. Выход водорода остался в среднем на том же уровне, что и для варианта 3.1, а глубина конверсии метана увеличилась с 45 до 50%. Потоки G_{H_2O} и G_{CO} выросли на 9–10% и 15% соответственно. Отношение H_2/CO на выходе из реактора при изменении условий на переключение уменьшилось с 1.81 до 1.56. Для варианта 3.1, например, 15% от подаваемого в реактор O_2 в момент времени $t = 687$ с оставалось непрореагировавшим на выходе из реактора. Для варианта 3.2 на выходе из реактора непрореагировавшим оставалось $\sim 1.5\%$ кислорода.

Во всех проведенных расчетах значительную часть времени в цикле занимают переходные процессы, протекающие каждый раз при переключении направления подачи газа. После нескольких таких переключений достигается достаточно устойчивая картина, которая повторяется с каждым последующим полуциклом. Процесс окисления метана в случае инициирования низкой температурной “ступенькой” происходит не очень глубоко (не более 50%) вследствие недостаточно высокой температуры реакции. Сравнение вариантов 3.1 и 3.2 показывает, что вариант 3.1 вследствие частого

переключения потока по существу состоит из переходных процессов формирования высокотемпературной зоны после переключения. Эти процессы в случае варианта 3.2 успевают развиваться и выйти на установившийся в пределах цикла режим с практически полным расходом кислорода и неполной конверсией метана. В случае инициирования окисления метана большим тепловым импульсом (2000 К, варианты 1.1 и 1.2) метан практически полностью расходуется.

Остается существенным вопрос о том, в какой мере установившимся является циклический процесс обращения потока. На рис. 3 изображены кривые изменения с течением времени средних значений температуры T_s в реакторе для различных вариантов расчета (среднее значение $(T_s - T_0)$ пропорционально общему количеству тепла, запасенного в твердой матрице теплоносителя, и является наиболее консервативной величиной в наших расчетах.) При большом начальном тепловом импульсе (варианты 1.1 и 1.2) среднее значение T_s резко падает в течение начальных циклов переключения потока за счет эндотермических реакций распада метана и охлаждения потоком поступающего, относительно холодного газа. Для вариантов 2.1 и 2.2 начальный импульс был не такой большой и в процессе преобладают все-таки экзотермические реакции окисления метана и величина средней температуры T_s медленно увеличивается. Для вариантов 3.1, 3.2 эндотермические превращения метана сравнимы по тепловому эффекту с экзотермическими реакциями и среднее значение температуры T_s на временах проведенного численного эксперимента слабо изменялось.

Отметим, что средняя температура T_s для вариантов 1.1, 1.2, 2.1 и 2.2 за время численного эксперимента не достигла стационарного значения, а продолжала падать для вариантов 1.1, 1.2 и расти для вариантов 2.1 и 2.2. В варианте 1.3 (иницирование узкой высокотемпературной “ступенькой”) происходит первоначально быстрое снижение средней температуры: максимальная температура падает за счет эндотермических реакций разложения метана и реакций сажи с паром, протекающих при высокой температуре, которое сменяется переходом к медленному росту по мере того, как расширяется прогретая высокотемпературная зона.

Проведем сравнение температуры горения и состава продуктов с предсказанными по модели установившегося термодинамического равновесия [16] для рассматриваемого соотношения реагентов (температура горения – 1100 К, состав продуктов по отношению к величине потока подаваемого метана: H_2 – 2.186, CO – 0.874, CO_2 – 0.126, H_2O – 0.314).

Для сравнения рассмотрим результаты моделирования для установившегося периодического режима варианта 1.3 в момент времени 5600 с: температура горения – 1755 К; состав продуктов: H_2 – 1.67, CO – 0.813, CO_2 – 0.01, H_2O – 0.62, CH_4 – 0.08, C_2H_2 – 0.058. В течение одного полуцикла максимальная температура газа в волне горения изменялась от 1852 К (при $t = 5452$ с) до 1710 К (при $t = 5727$ с). Соответственно, изменялся и состав продуктов горения: от H_2 – 1.79, CO – 0.826, CO_2 – 0.01, H_2O – 0.6, CH_4 – 0.034, C_2H_2 – 0.07 (в начале полуцикла) до H_2 – 1.63, CO – 0.8, CO_2 – 0.013, H_2O – 0.628, CH_4 – 0.098, C_2H_2 – 0.054 (в конце). Сравнение показывает, что как температура горения, так и состав продуктов существенно отличаются от предсказанных по модели термодинамического равновесия – температура горения значительно выше предсказанной, при этом состав продуктов характеризуется неполным превращением метана и наличием заметного количества ацетилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное численное моделирование позволяет сделать некоторые выводы о влиянии рассмотренных параметров на процесс окисления метана кислородом и паром в реакторе ФГ с раздельной подачей реагентов и периодическим переключением направления потока газа.

При достаточно высокой температуре иницирования ($T_s \sim 1800$ – 2000 К) после распада метана существенную роль в образовании целевых продуктов H_2 и CO играют реакции образования C_4H_4 – прекурсора сажи – и последующего сажеобразования, два варианта которой были рассмотрены. Различия в кинетике этой реакции проявляются в значительном изменении количества образующейся сажи, причем увеличение сажеобразования приводит к росту выхода H_2 и CO , как следствие реакции сажи с паром. Влияние сажеобразования наблюдается и для варианта 1.3, а также при сравнении вариантов 2.1 и 2.2. Однако в последних расчетах этот эффект был не так ярко

выражен из-за меньшей области высоких температур при начальном иницировании реакции.

Реакция образования сажи и величина задаваемого теплового импульса сильно влияют на процесс конверсии метана на начальном этапе иницирования процесса и не так существенны при уже установившемся режиме. Проведенные расчеты показали, что в случаях с практически одинаковым иницированием степень конверсии метана в синтез-газ выше (более чем 90%ный расход исходных реагентов) в случае, когда в кинетической модели используется реакция $2C_2H_2 \rightarrow C_4H_4$ чем, когда используется реакция $C_2H_2 + C_2H_3 \rightarrow C_4H_4 + H$ (~75%-ный расход метана). При иницировании горения широкой “ступенькой” нагретого твердого пористого компонента с более низкой температурой (1500 К), степень превращения метана не превышает 50%.

Существенную роль в процессе конверсии метана в реакторе ФГ играет условие переключения потока входящего газа, определяющее период, глубину конверсии метана и время установления циклического процесса. Так, для варианта 1.3 изменение условия на переключение, по сравнению с вариантами 1.1 и 1.2, увеличило этот период более чем на порядок и определило выход на установившийся режим. В результате протекания эндотермических реакций максимальная температура газа в волне горения постепенно снижается. Поэтому вклад в процесс образования синтез-газа от реакции сажи с паром уменьшается, и устанавливается режим, в котором основным процессом образования водорода становится окисление метана кислородом. Время выхода на установившийся режим существенно зависит от температуры начального импульса иницирования, и от скорости реакции пара с сажей.

Проведенные расчеты показывают, что в рассмотренной параметрической области (отметим, для очень малого относительного расхода кислорода) возможно осуществление процесса окислительной конверсии метана в реакторе с обратным потоком. Кинетические ограничения сильно влияют на картину процесса. Температура горения значительно превышает предсказанную по равновесной модели, при этом состав продуктов не является равновесным – конверсия метана оказывается неполной, в продуктах присутствует заметная концентрация ацетилена. Сажеобразова-

ние в рассмотренных условиях существенной роли не играет.

Проведенные расчеты относятся к единственному значению относительного расхода кислорода. Тем не менее они позволяют сделать заключение о том, каким будет режим процесса при большем относительном расходе кислорода и, соответственно, более высокой температуре горения. При всей неопределенности имеющихся данных о кинетике разложения метана, приводящего к сажеобразованию, можно заключить, что при высокой температуре качественная картина процесса будет подобной начальным циклам вариантов 1.1 и 1.2 – конверсия через образование сажи с последующим окислением части водорода и окончательным формированием состава продуктов при реакции, накопленной в предыдущем полцикле сажи с водяным паром.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер ЦИТиС АААА-А19-119022690098-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макарян И.А., Седов И.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. // Научный журнал Российского газового общества. 2020. № (1)24. С. 50.
2. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Фокин И.Г. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 46.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21050034>
3. Zagoruiko A.N. // Curr. Top. Catal. 2012. V. 10. P. 113.
4. Arutyunov V. // Rev. Chem. Eng. 2021. V. 37. № 1. P. 99.
<https://doi.org/10.1515/revce-2018-0057>
5. Mujeebi M.A. // Appl. Energy. 2016. V. 173. P. 210.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.018>
6. Футько С.И., Жданок С.А. Химия фильтрационного горения газов. Минск: Беларус. навука, 2004.
7. Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E. et al. CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics. SAND-96-8216 Report. Livermore, US: Sandia National Lab (SNL-CA), 1996.
8. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M. GRI-Mech 3.0. Chicago, US: Gas Research Institute.
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech
9. Goodwin D., Moffat H.K., Speth R.L. Cantera: an Object-Oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes. Version 2.5.0, 2019. www.cantera.org.
10. Konnov A.A. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>
11. Hughes K.J., Turanyi T., Clague A.R., Pilling M.J. // Intern. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. P. 513.
<https://doi.org/10.1002/kin.1048>
12. Fotovat F., Rahimpour M. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 37. P. 19312.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.098>
13. Карнаух А.А., Иванова А.Н. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 9. С. 13.
14. Костенко С.С., Полианчик Е.В., Карнаух А.А., Иванова А.Н., Манелис Г.Б. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 5. С. 43.
15. Дорофеенко С.О., Журнов А.А., Полианчик Е.В., Салганский Е.А. Способ получения синтез-газа из водородсодержащего сырья в реакторе с обрабатываемым потоком и реактор для его осуществления: Патент РФ 2574464 // Б.И. 2016. № 4.
16. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 183.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
17. Polianczyk E.V., Dorofeenko S.O. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 8. P. 4079.
18. Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 14.
19. Kostenko S.S., Ivanova A.N., Karnaukh A.A., Polianczyk E.V. // Chem. Eng. Process.: Process Intensif. 2017. V. 122. P. 473;
<https://doi.org/10.1016/j.ccep.2017.05.014>
20. Дорофеенко С.О., Полианчик Е.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 29;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030049>
21. Fierro M., Requena P., Salgansky E., Toledo M. // Chem. Eng. J. 2021. V. 425. № 12. P. 130178;
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130178>
22. Sung C.J., Li B., Law C.K. // 27th Symp. (Intern.) on Combust. 1998. V. 27. № 1. P. 1523;
<https://www.princeton.edu/~cklaw/kinetics/slw001/>
23. Mallard W.G., Westley F., Herron J.T., Hampson R.F. NIST Chemical Kinetics Database. Gaithersburg, US: NIST, 1994.

NUMERICAL SIMULATION OF OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS IN A REVERSED FLOW REACTOR

S. S. Kostenko*, A. N. Ivanova, A. A. Karnaukh, E. V. Polianczyk

*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Science, Chernogolovka, Russia*

*E-mail: kostsv@icp.ac.ru

A numerical model for the POX steam-oxygen conversion of methane to synthesis gas in a reversed flow non-premixed filtration combustion reactor with a reversed flow of steam-methane mixture and a continuous supply of oxygen to the reactor center is considered. The calculation was carried out for the oxygen/methane molar ratio 0.47 and steam/methane 0.5, i.e., in the parametric region close to the limit for the feasibility of the scheme. Various modes of initiation and control of flow reverse are considered, and dependences of the combustion temperature and the composition of products on the characteristics of the process are obtained. Comparison of the established cyclic mode of conversion with the predictions of the equilibrium model shows that kinetic constraints lead to a higher combustion temperature and incomplete conversion of methane. At high temperatures, the conversion proceeds via initial soot formation during the pyrolysis of methane and the subsequent reaction of soot with steam.

Keywords: partial oxidation, methane conversion, synthesis gas, process initiation, filtration combustion, kinetic modeling

REFERENCES

1. I.A. Makaryan, I.V. Sedov, A.V. Nikitin, V.S. Arutyunov, *Nauchnyy zhurnal RGO* **24**(1), 50 (2020) (in Russian).
2. S.M. Aldoshin, V.S. Arutyunov, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, A.V. Nikitin, I. G. Fokin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**(3), 498–505 (2021).
<https://doi.org/10.31857>
3. A.N. Zagoruiko *Current Topics in Catalysis*. **10**, 113 (2012).
4. V. Arutyunov, *Reviews in Chemical Engineering* **37**(1), 99 (2021). <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0057>
5. M.A. Mujeebu, *Applied Energy*. **173**, 210 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.018>
6. S.I. Futko, S.A. Zhdanok, *Chemistry of filtration combustion of gases*. Belaruskaya Navuka, Minsk (2004) (in Russian).
7. R.J. Kee, F.M. Rupley, E. Meeks, & J.A. Miller, *CHEMKIN-III: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics* № SAND-96-8216 // 1996. Sandia National Lab(SNL-CA). Livermore. CA (United States).
8. G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Morarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, GRI3.0 mesh. Gas Research Institute, Chicago, IL. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
9. D. Goodwin, H.K. Moffat, R.L. Speth, *Cantera: an Object-Oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*, 2019. Version 2.5.0. www.cantera.org.
10. A.A. Konnov, <http://hornepages.vub.ac.be/akonnov>.
11. K.J. Hughes, T. Turanyi, A.R. Clague, M.J. Pilling, *Int. J. Chem. Kinet.* **33**, 513(2001).
<https://doi.org/10.1002/kin.1048>
12. F. Fotovat, M. Rahimpour, *Inter. J. of Hydrogen Energy*, **46**(37), 19312(2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.098>
13. A.A. Karnaukh, A.N. Ivanova, *Khim. Fiz.* **23**(9), 13 (2004) (in Russian).
14. S.S. Kostenko, E.V. Polianczyk, A.A. Karnaukh, A.N. Ivanova, G.B. Manelis, *Khiin. Fiz.* **25**(5), 53 (2006) (in Russian).
15. S.O. Dorofeenko, A.A. Zhirnov, E.V. Polianczyk, E.A. Salgansky, Patent № RU 2574464 (2016).
16. S.O. Dorofeenko, E.V. Polianczyk, *Chem. Eng. J.* **292**, 183 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
17. E.V. Polianczyk, S.O. Dorofeenko, *Inter. J. of Hydrogen Energy*, **44**(8), 4079 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.117>
18. E.A. Salgansky, M.V. Tsvetkov, A.Yu. Zaichenko, D.N. Podlesniy, I.V. Sedov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**(6), 969–976 (2021).
19. S.S. Kostenko, A.N. Ivanova, A.A. Karnaukh, E.V. Polianczyk, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **122**, 473 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.014>
20. S.O. Dorofeenko, E.V. Polianczyk, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**(2), 242–252 (2022).
21. M. Fierro, P. Requena, E. Salgansky, M. Toledo, *Chem. Engineering J.*, **425**, 1385 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130178>
22. C.J. Sung, B. Li, and C.K. Law, *Proc. 27-th Symposium (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute*, 1523 (1998).
<https://www.princeton.edu/~cklaw/kinetics/sl1w001/>
23. F. Westky, J.T. Herron, R.F. Hampson, W.G. Mallard, *MD NIST Standard Reference Gaithersburg: Database* 17. 1994.

УДК 534.222.2

МЕТАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕСЕЙ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ КИСЛОРОДНЫМ БАЛАНСОМ

© 2024 г. М. Н. Махов^{1*}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: mmn13makhov@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.01.2024

После доработки 12.02.2024

Принята в печать 20.02.2024

Проанализированы возможности повышения метательной способности (МС) энергетических материалов за счет создания смесей взрывчатых веществ (ВВ), обладающих положительным и отрицательным кислородным балансом. Для расчетов в качестве ВВ-окислителей были выбраны относительно новые соединения: 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразол; 4,4'5,5'-тетранитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2Н,2'Н-3,3'-бипиразол; 2-динитрометил-5-нитротетразол. Функцию ВВ-горючего выполняли вещества октоген и CL-20. Из расчетов следует, что МС октогена заметно возрастает при добавлении к нему указанных окислителей, а введение окислителей в состав с веществом CL-20 приведет лишь к незначительному повышению МС.

Ключевые слова: взрывчатое вещество, алюминий, кислородный баланс, метательная способность, теплота взрыва.

DOI: 10.31857/S0207401X24080076

1. ВВЕДЕНИЕ

Метательная способность (МС) является одной из важнейших характеристик взрывчатого вещества (ВВ). Измерения этого параметра позволяют не только сопоставлять ВВ по метательному действию, но и изучать процесс расширения продуктов взрыва (ПВ). Лабораторные методы исследования МС в основном подразделяются на два типа: разлет цилиндрических оболочек и метание металлических пластин с торца заряда. К первому типу относится методика Т-20 [1, 2], которая отличается от прототипа – метода “Цилиндр-тест”, разработанного в США [3, 4], несколько меньшим размером и способом регистрации движения оболочки.

Результаты исследований по методике расширения оболочек служат как для сравнения взрывчатых веществ по МС, так и для построения уравнения состояния ПВ (например, в форме JWL (Jones–Wilkins–Lee) с эмпирическими константами для каждого ВВ [5]). Кроме того, эти данные часто используются для нахождения энергии Гарни (названа в честь разработчика модели),

которая рассчитывается на основе допущения об однородности плотности ПВ на каждой стадии расширения [3, 6–9].

Базовым методом, принадлежащим ко второму типу, является известная отечественная методика М-40 (аналог М-60 и М-20), в которой исследуется процесс ускорения стальной пластины толщиной 4 мм, метаемой с торца цилиндрического заряда длиной и диаметром 40 мм в канале толстостенной стальной оболочки [1]. Мерой МС обычно служит скорость пластины (как правило, в относительных единицах), а в качестве стандартной базы измерений принимается расстояние в 40 мм от торца заряда.

Результаты выполненных ранее исследований МС свидетельствуют о том, что в настоящее время дисперсный алюминий (Al) является одним из перспективных материалов для использования в качестве горючей добавки в составах метательного действия [10–13]. При изучении алюминизированных ВВ особое внимание исследователей всегда уделялось взрывчатым композициям с нанодисперсным Al. В частности, с использованием

методики М-20 определена МС структурированных на наноуровне композитов, содержащих нанодисперсный алюминий и октоген (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан) [13]. Вопреки ожиданиям оказалось, что композиты с равномерным распределением наночастиц алюминия в матрице октогена по МС не обладают преимуществом перед составами, содержащими Al с размером частиц порядка нескольких микрон. Однако в дальнейшем было показано, что композиты с наночастицами Al могут по МС превосходить смеси с микроразмерными частицами Al при резко отрицательном кислородном балансе (КБ) основного ВВ [14], который рассчитывается (в %) по формуле $800(2c - b - 4a)/M$ для молекулы $C_aH_bO_cN_d$, где M – молекулярный вес.

Полуэмпирический метод расчета МС индивидуальных и алюминизированных ВВ был разработан ранее с использованием экспериментального массива данных и предположения о зависимости коэффициента трансформации химической энергии в кинетическую от объемного числа молей газообразных ПВ [15]. В усовершенствованном методе, основанном на модели Гарни, используется выражение для активной массы ВВ в случае как радиального, так и торцевого метания [16]. Полуэмпирические соотношения позволяют рассчитывать скорости медной оболочки и стальной пластины в условиях методик Т-20 и М-40 соответственно. Расчет МС для индивидуальных ВВ осуществляется на основе калориметрических значений теплоты взрыва (ТВ). При отсутствии экспериментальных данных ТВ индивидуальных ВВ рассчитывается по методу, предложенному в работе [17]. В случае алюминийсодержащих композиций оцениваются эффективная полнота окисления Al, тепловой эффект и состав ПВ для рассматриваемых стадий расширения [15, 16].

Ранее было показано, что выводы, полученные при исследовании МС с применением методик М-40 и Т-20, во многом совпадают [14, 15, 18]. В связи с этим в предлагаемой работе рассматриваются данные, соответствующие условиям испытаний по методу М-40.

Традиционным способом повышения мощности взрывчатых материалов является синтез новых ВВ, превосходящих по параметрам имеющиеся аналоги. Известно, что наибольшей величиной МС обладают сбалансированные по содержанию горючих и окислительных элементов

высокоплотные энергоемкие ВВ. К сожалению, тенденция к повышению чувствительности к внешним воздействиям с увеличением энерго-содержания ВВ препятствует практическому использованию многих веществ. Примером такого соединения служит 4,4'-динитро-3,3'-диазенофуросан (ДДФ). По оценке, выполненной с использованием метода работы [16], это взрывчатое вещество по МС (М-40) должно превосходить октоген на рекордную величину в 10%. Однако чрезвычайно высокая чувствительность ДДФ к механическим воздействиям резко ограничивает возможность практического использования данного ВВ [19].

Следует отметить, что при рассмотрении возможностей применения взрывчатого вещества необходимо наличие информации по широкому спектру его параметров. К таким параметрам, в частности, относится чувствительность к внешним воздействиям. Наиболее распространенным видом несанкционированного воздействия является механическое (удар, трение). Современные представления о чувствительности энергетических материалов и методах ее определения отражены, в частности, в публикациях А.В. Дубовика [20–22]. Важные результаты получены авторами работы [23], которые проанализировали влияние скорости реакции термического разложения и ТВ на чувствительность ВВ и установили корреляционную связь критической температуры самовоспламенения ВВ с критическим давлением инициирования взрыва.

В предлагаемой работе анализируются результаты расчета МС, выполненного по методу работы [16]. Рассмотрение других характеристик не входило в задачу исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из причин недостаточно высокой мощности многих ВВ является дефицит кислорода в молекуле. Объединение ВВ-окислителя (положительный КБ) и ВВ-горючего (отрицательный КБ) может способствовать созданию системы, превосходящей по МС каждое из составляющих смесь веществ. Полученные ранее экспериментальные и расчетные результаты исследования МС свидетельствуют о перспективности разработки взрывчатых систем типа ВВ-окислитель/ВВ-горючее [16, 24]. Так, из полученных данных следует, что композиция, содержащая в качестве

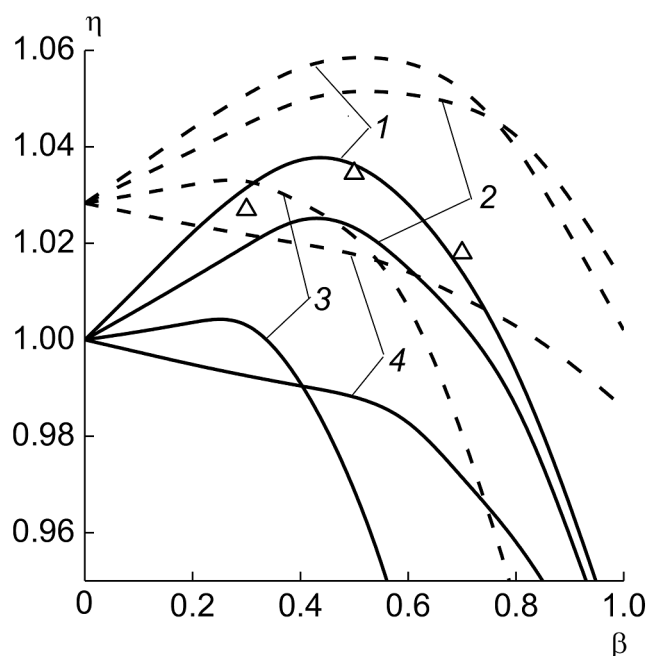


Рис. 1. Относительная скорость пластины (η) в зависимости от массовой доли ВВ-окислителя в бинарной композиции с октогеном (β); сплошные линии – бинарные смеси, штриховые – составы с добавкой 12.5% Al. ВВ-окислители: 1 – БТНЭН, 2 – ГНФ, 3 – АДНА, 4 – ДНГ. Символы – экспериментальные значения для состава БТНЭН/октоген.

ВВ-окислителя бис-(2,2,2-тринитроэтил)нитрамин (БТНЭН), а в качестве ВВ-горючего – октоген, превосходит по МС каждое из отдельно рассматриваемых веществ. Однако не всегда добавка ВВ с положительным КБ будет способствовать повышению МС вещества с отрицательным КБ.

Расчетные кривые, представленные на рис. 1, отражают влияние концентрации ВВ-окислителя в композициях с октогеном на относительную скорость пластины. Следует отметить, что в настоящее время октоген является одним из наиболее распространенных веществ, используемых в составах бризантного действия. Некоторые исходные данные для октогена приведены в табл. 1, где ΔH_f° – стандартная энтальпия образования. В качестве ВВ с положительным КБ (указан в скобках) рассматривались следующие соединения: БТНЭН (+16.5%), ГНФ (гидразиниевая соль нитроформа, +13.1%), АДНА (аммониевая соль динитрамида, +25.8%), ДНГ (1,2-динитрогуанидин, +5.4%). Расчет выполнен для брутто-формулы и максимальной плотности бинарной композиции. Для проведения экспериментов составы БТНЭН/октоген готовились при длительном смешении

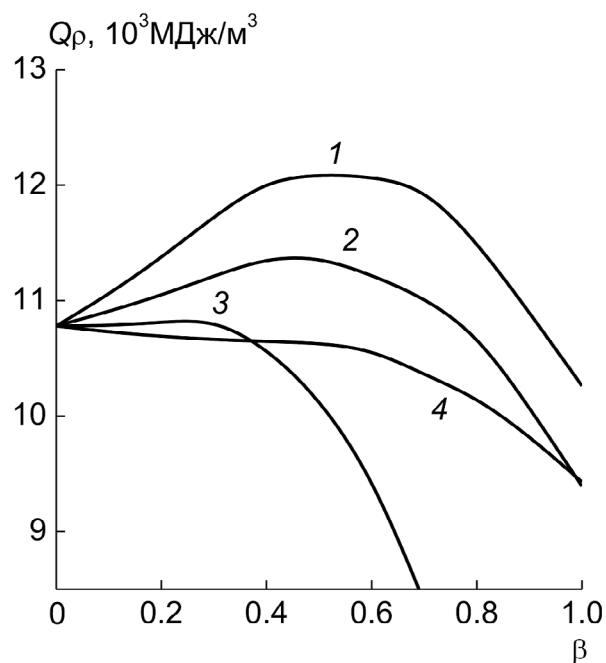


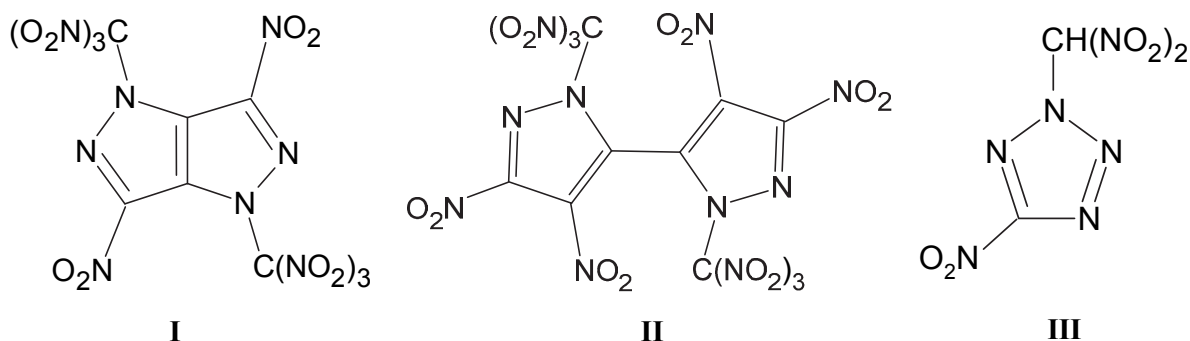
Рис. 2. Объемное значение ТВ (Q_p) в зависимости от массовой доли ВВ-окислителя в бинарной композиции с октогеном (β); цифровые обозначения те же, что и на рис. 1.

компонентов на рольгангах в емкости с фарфоровыми шарами под слоем инертной жидкости [24].

Как следует из рис. 1, добавление БТНЭН к октогену повышает МС. Удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных значений МС свидетельствует о том, что в условиях, соответствующих методике М-40, осуществляется активное взаимодействие продуктов разложения веществ, входящих в данную смесь. Добавка ГНФ, хотя и в меньшей степени, но также увеличивает МС октогена. Введение вещества АДНА не создает заметного эффекта. Использование ДНГ в составе с октогеном следует признать нецелесообразным, так как с повышением содержания этого вещества МС композиции снижается.

В экспериментах по методике М-40 объем заряда остается постоянным. С учетом этого в качестве важного параметра, влияющего на МС взрывчатого материала, следует рассматривать запас энергии в единице объема. На рис. 2 представлены расчетные зависимости, отражающие влияние концентрации ВВ-окислителя на объемные значения ТВ бинарных композиций с октогеном. Сравнение указывает на соответствие кривых на рис. 1 и 2.

Схема 1.



На рис. 1 приведены также зависимости для тройных композиций, содержащих 12.5% Al с размером частиц 7 мкм. Количество алюминиевой добавки выбрано из тех соображений, что концентрация Al, соответствующая максимальному повышению МС, лежит в диапазоне 10–15% [12, 14, 18]. Необходимо заметить, что в случае алюминизированных композиций взрывчатое вещество, даже обладая отрицательным КБ, играет роль окислителя металла, так как Al активно взаимодействует с ПВ этого взрывчатого вещества. Как видно из рис. 1, добавка Al повышает МС рассматриваемых составов.

На основе анализа данных можно выделить основные требования, которые следует предъявлять к ВВ-окислителю при выборе его в качестве возможного компонента для составов метательного действия. К таким требованиям относятся: высокий КБ, высокая плотность монокристалла и, желательно, положительная энтальпия образования.

Характер влияния окислителя зависит и от параметров ВВ-горючего. Одним из наиболее мощных в ряду известных к настоящему времени ВВ является CL-20 (2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан). Это ВВ обладает слабо отрицательным КБ, положительной энтальпией образования и высокой плотностью монокристалла. (см. табл. 1).

Рисунок 3 иллюстрирует влияние концентрации вещества АДНА на МС смесей с тремя ВВ-горючими. В качестве последних рассматривались CL-20, октоген и 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ). Из рис. 3 следует, что добавление АДНА к CL-20 снижает МС. Само вещество CL-20 обладает высокой МС и существенно превосходит по этому параметру октоген. Как уже отмечалось, введение АДНА в состав с октогеном не дает за-

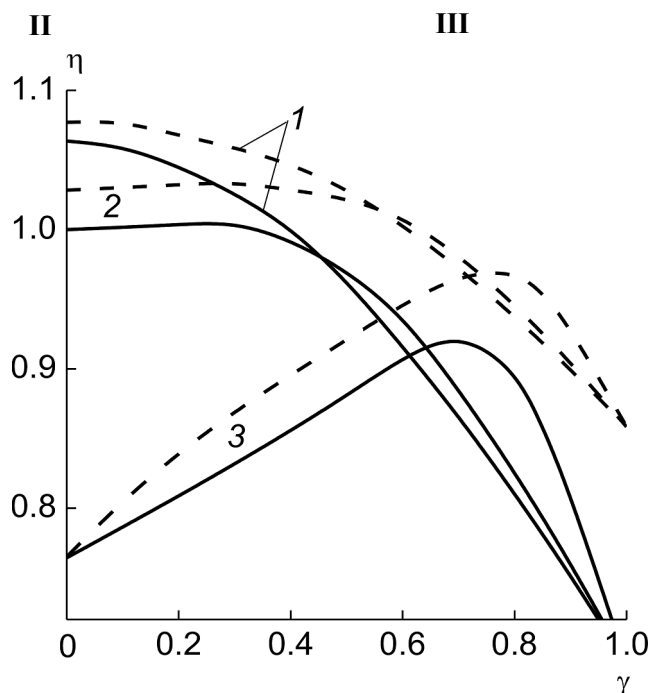


Рис. 3. Относительная скорость пластины (η) в зависимости от массовой доли вещества АДНА в бинарной композиции с ВВ (γ); ВВ: 1 – CL-20, 2 – октоген, 3 – ТНТ; сплошные линии – бинарные смеси, штриховые – составы с добавкой 12.5% Al.

метного эффекта. Однако добавление АДНА к ТНТ, обладающему резко отрицательным КБ (–74%) и умеренной мощностью, повышает метательную способность ТНТ (несмотря на это, композиция с ТНТ по МС уступает не только CL-20, но и октогену).

В последние годы синтезированы и активно исследуются ВВ с положительным КБ. Ниже представлены расчетные результаты, характеризующие влияние трех выбранных ВВ-окислителей на МС композиций, содержащих в качестве ВВ-горючего октоген и CL-20. Рассматривались следующие ВВ-окислители: 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразол (I) [28, 29]; 4,4'5,5'-тетранитро-2,2'-

Таблица 1. Исходные параметры ВВ

ВВ	Формула	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	КБ, %
Октоген	$C_4H_8O_8N_8$	1.902 [25]	85.8 [27]	-21.6
CL-20	$C_6H_6O_{12}N_{12}$	2.044 [26]	374.9 [27]	-11.0
I	$C_6O_{16}N_{12}$	1.997	580.3	+12.9
II	$C_8O_{20}N_{14}$	2.021	522.5	+10.5
III	$C_2HO_6N_7$	1.970	311.4	+11.0

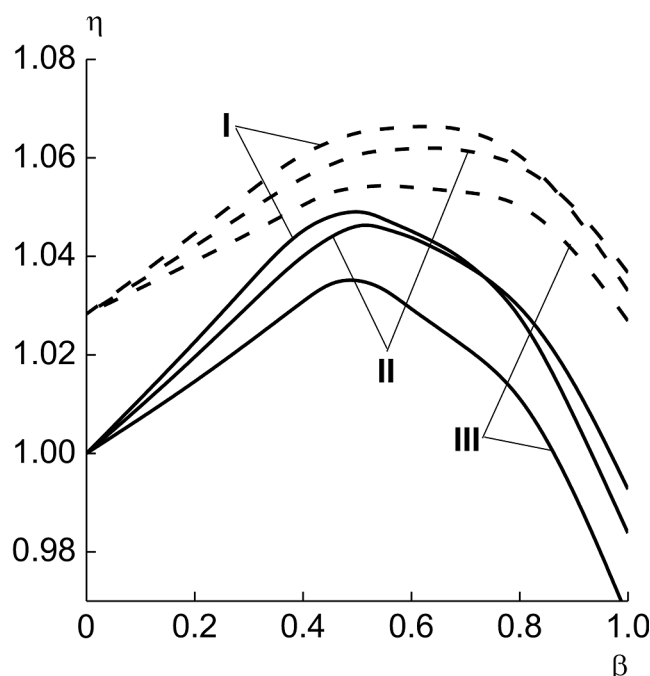


Рис. 4. Относительная скорость пластины (η) в зависимости от массовой доли ВВ-окислителя в бинарной композиции с октогеном (β); сплошные линии — бинарные смеси, штриховые — составы с добавкой 12.5% Al. Римские цифры соответствуют различным ВВ-окислителям (обозначения см. в тексте).

бис(тринитрометил)-2Н,2'Н-3,3'-бипиразол (II) [29, 30]; 2-динитрометил-5-нитротетразол (III) [31, 32].

Результаты расчетов, представленные в работах [29, 32], свидетельствуют о высоком потенциале указанных ВВ как возможных компонентов твердых ракетных топлив. Авторы этих публикаций использовали экспериментальные значения плотностей и расчетные величины энтальпий образования веществ I–III. Эти данные и внесены в табл. 1. На *Схеме 1* приведены структурные формулы соединений.

Следует подчеркнуть, что выбранные ВВ-окислители обладают высокой плотностью и относительно высокой энтальпией образования. Результаты расчетов МС композиций с октогеном иллюстрирует рис. 4, из которого следует, что

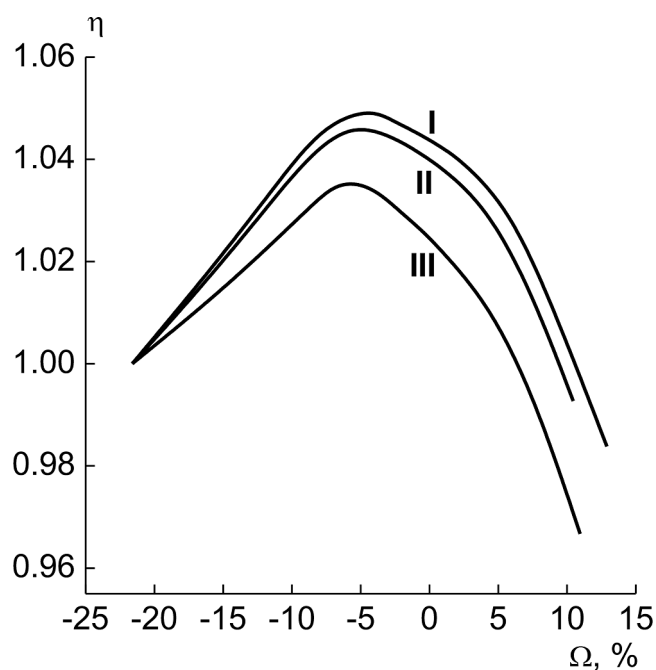


Рис. 5. Относительная скорость пластины (η) в зависимости от КБ бинарной композиции с октогеном (Ω). Цифровые обозначения те же, что и на рис. 4.

добавление ВВ-окислителей повышает метательную способность октогена. Наибольший прирост соответствует веществу I (на ~5% по скорости пластины при оптимальном соотношении концентраций ВВ). Такая смесь по МС превосходит состав БТНЭН/октоген (см. рис. 1). На рис. 5 представлены зависимости МС от КБ бинарных смесей с октогеном. Обращает на себя внимание тот факт, что оптимальное содержание компонентов соответствует небольшому по абсолютной величине отрицательному КБ.

Как уже отмечалось, CL-20 обладает слабо отрицательным КБ и положительной энтальпией образования. По плотности монокристалла это вещество даже несколько превосходит рассматриваемые ВВ-окислители (см. табл. 1). Из зависимостей, представленных на рис. 6, следует, что прирост МС при добавлении ВВ-окислителей к CL-20 не превышает 1%. Добавка Al к составам

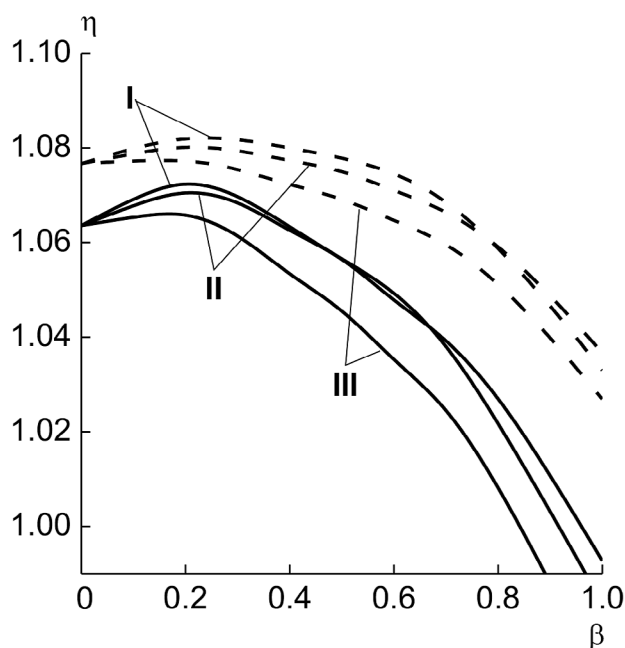


Рис. 6. Относительная скорость пластины (η) в зависимости от массовой доли ВВ-окислителя в бинарной композиции с CL-20 (β); сплошные линии – бинарные смеси, штриховые – составы с добавкой 12.5% Al. Цифровые обозначения те же, что и на рис. 4 и 5.

на основе октогена и CL-20 обеспечивает дополнительное увеличение МС (см. рис. 4, 6). Однако в случае октогена даже смесь с веществом I и алюминием по МС лишь достигает уровня CL-20.

Таким образом, МС композиции, объединяющей в своем составе ВВ с положительным и отрицательным КБ, зависит от сочетания свойств этих взрывчатых веществ. Выбранные три относительно новых ВВ-окислителя по величине энтальпии образования и плотности монокристалла превосходят октоген. Введение этих окислителей в состав с октогеном повышает МС. Однако добавление ВВ-окислителей к CL-20 создает лишь незначительный эффект. Полученные результаты подтверждают также возможность дополнительного повышения МС за счет введения порошкообразного алюминия во взрывчатый состав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев С.Г., Бабкин А.В., Баум Ф.А. и др. Физика взрыва. В 2-х т. / Под ред. Орленко Л.П. Т. 1. М.: Физматлит, 2002.
2. Методы исследования свойств материалов при интенсивных динамических нагрузках / Под ред. Жерноклетова М.В. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003.
3. Hardesty D.R., Kennedy J.E. // Combust. and Flame. 1977. V. 28. № 1. P. 45.

4. Hornberg H. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1986. V. 11. P. 23.
5. Finger M., Lee E., Helm F. H. et al. // Proc. 6th Sympos. (Intern.) on Detonation. Arlington: ONR ACR-221, 1976. P. 710.
6. Gurney R.W. // Report BRL 405. Army Ballistic Research Laboratories, Aberdeen Proving Ground, MD, USA, 1943.
7. Kamlet M.J., Finger M. // Combust. and Flame. 1979. V. 34. P. 213.
8. Koch A., Arnold N., Estermann M. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2002. V. 27. № 6. P. 365. <https://doi.org/10.1002/prep.200290007>
9. Danel J.-F., Kazandjian L. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29. № 5. P. 314. <https://doi.org/10.1002/prep.200400060>
10. Махов М.Н. // Горение и взрыв / Под. ред. Фролова С.М. М: Торус Пресс, 2008. Вып. 1. С. 93.
11. Махов М.Н. // Горение и взрыв. 2015. Т. 8. № 2. С. 256.
12. Давыдов В.Ю., Губин А.С. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 6. С. 49.
13. Гоголя М.Ф., Махов М.Н., Бражников М.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 2. С. 85.
14. Махов М.Н. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 51. <https://doi.org/10.7868/S0207401X18040064>
15. Махов М.Н., Архипов В.И. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 8. С. 36.
16. Махов М.Н. // Горение и взрыв. 2023. Т. 16. № 2. С. 110. <https://doi.org/10.30826/CE23160209>
17. Махов М.Н., Архипов В.И. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. № 3. С. 87.
18. Махов М.Н., Гоголя М.Ф., Долгобородов А.Ю. и др. // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. № 4. С. 96.
19. Акимова Л.Н., Афанасьев Г.Т., Шетинин В.Г., Пенекин В.И. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 3. С. 93.
20. Дубовик А.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 76. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21080021>
21. Дубовик А.В. // Хим. физика, 2022. Т. 41. № 3. С. 49. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030050>
22. Дубовик А.В. // Хим. физика, 2023. Т. 42. № 3. С. 11. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23030056>
23. Назин Г.М., Корсунский Б.Л., Казаков А.И., Набатова А.В., Самойленко Н.Г. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 49. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23030123>
24. Архипов В.И., Махов М.Н., Пенекин В.И. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 12. С. 1640.
25. Энергетические конденсированные системы. 3-е изд. / Под ред. Жукова Б.П. М.: Янус-К, 2000.
26. Simpson R.L., Urtiew P.A., Ornellas D.L. et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1997. V. 22. № 5. P. 249.

27. Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Махов М.Н., Воробьев А.Б., Матюшин Ю.Н. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 39.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21120074>
28. Mohammad K., Thaltiri V., Kommu N., Vargeese A.A. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 85. P. 12945.
<https://doi.org/10.1039/D0CC05704E>
29. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 45.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2209014X>
30. Dalinger I.L., Suponitsky K.Yu., Shkineva T.K., Lempert D.B., Sheremetev A.B. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 30. P. 14780.
<https://doi.org/10.1039/C8TA05179H>
31. Zhao X.X., Li S.H., Wang Y. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 15. P. 5495.
<https://doi.org/10.1039/C6TA01501H>
32. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>

ACCELERATION ABILITY OF THE MIXTURES OF EXPLOSIVES WITH POSITIVE AND NEGATIVE OXYGEN BALANCE

M. N. Makhov

Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: mnm13makhov@yandex.ru

The possibilities of increasing the acceleration ability (AA) of energetic materials due to creation of compositions combining high explosives (HE) with positive and negative oxygen balance are analyzed. For calculations, three relatively new compounds were selected as HE-oxidizers: 3,6-dinitro-1,4-bis(trinitromethyl)-1,4-dihydropyrazolo[4,3-c]pyrazole; 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bis(trinitromethyl)-2H,2'H-3,3'-bipyrazole; 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazole. HMX and CL-20 performed the function of HE-fuel. From the calculations it follows that the AA of HMX increases markedly with the addition of mentioned oxidizers, and the introduction of oxidizers into the composition with CL-20 leads to a slight increase in AA.

Keywords: high explosive, aluminum, oxygen balance, acceleration ability, heat of explosion

REFERENCES

1. S.G. Andreev, A.V. Babkin, F.A. Baum, et al., *Physics of Explosion*, Ed. by L.P. Orlenko (Fizmatlit, Moscow, 2002), Vol. 1 [in Russian].
2. *Methods for studying the properties of materials under intense dynamic loads*. Ed. by M.V. Zhernokletov (RFNC-VNIIF, Sarov, 2003) [in Russian].
3. D.R. Hardesty and J. E. Kennedy, *Combust. Flame* **28**, 45 (1977).
4. H. Hornberg, *Propell. Explos. Pyrotech.* **11**, 23 (1986).
5. M. Finger., E. Lee., F.H. Helm, et al., in *Proceedings of the 6th International Symposium on Detonation*, ONR ACR-221 (Office of Naval Res., Arlington, 1976), p. 710.
6. R.W. Gurney, Report BRL 405, Army Ballistic Research Laboratories (Aberdeen Proving Ground, MD, USA, 1943).
7. M.J. Kamlet and M. Finger, *Combust. Flame* **34**, 213 (1979).
8. A. Koch, N. Arnold, and M. Estermann, *Propell., Explos., Pyrotech.* **27** (6), 365 (2002).
<https://doi.org/10.1002/prep.200290007>
9. J.-F. Danel and L. Kazandjian, *Propell., Explos., Pyrotech.* **29** (5), 314 (2004).
<https://doi.org/10.1002/prep.200400060>
10. M.N. Makhov, in *Combustion and Explosion*, Ed. S.M. Frolov (Torus Press, Moscow, 2008), No. 1, p. 93 [in Russian].
11. M.N. Makhov, *Gorenie Vzryv* **8** (2), 256 (2015).
12. V.Yu. Davydov and A. S. Gubin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **5** (3), 491 (2011).
<https://doi.org/10.1134/S1990793111030183>
13. M.F. Gogulya, M.N. Makhov, M.A. Brazhnikov, et al., *Combust., Explos., Shock Waves* **44**, 198 (2008).
14. M.N. Makhov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **12** (2), 258 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S1990793118020203>
15. M.N. Makhov and V.I. Arkhipov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **2** (4), 602 (2008).
16. M.N. Makhov, *Gorenie Vzryv* **16** (2), 110 (2023).
<https://doi.org/10.30826/CE23160209>
17. M.N. Makhov and V.I. Arkhipov, *Fiz. Goreniya Vzryva* **25** (3), 87 (1989).
18. M.N. Makhov, M.F. Gogulya, A.Yu. Dolgoborodov, et al., *Fiz. Goreniya Vzryva* **40** (4), 96 (2004).
19. L.N. Akimova, G.T. Afanashev, V.G. Shchetinin, and V.I. Pepekin, *Khim. Fizika*. **21** (3), 93 (2002).
20. A.V. Dubovik, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (4), 696 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040151>
21. A.V. Dubovik, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (2), 260 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020051>
22. A.V. Dubovik, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**(2), 369 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020057>
23. G.M. Nazin, B.L. Korsunskiy, A.I. Kazakov, A.V. Nabatova, and N.G. Samoylenko, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (2), 406 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020124>
24. V.I. Arkhipov, M.N. Makhov, and V.I. Pepekin, *Khim. Fizika*. **12** (12), 1640 (1993).
25. *Energy condensed systems*, 3rd ed. Ed. by B.P. Zhukov (Yanus-K, Moscow, 2000) [in Russian].
26. R.L. Simpson, P.A. Urtiew, D.L. Ornellas, et al., *Propell., Explos., Pyrotech.* **22** (5), 249 (1997).
27. Ya.O. Inozemtsev, A.V. Inozemtsev, M.N. Makhov, A.B. Vorobeev, and Yu.N. Matyushin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **54** (6), 1005 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121060178>
28. K. Mohammad, V. Thaltiri, N. Kommu, and A.A. Vargeese, *Chem. Commun.* **56**, 12945 (2020).
<https://doi.org/10.1039/D0CC05704E>
29. I.N. Zyuzin, I.Yu. Gudkova, and D.A. Lempert, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (5), 902 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060240>
30. I.L. Dalinger, K.Yu. Suponitsky, T.K. Shkineva, D.B. Lempert, and A.B. Sheremetev, *J. Mater. Chem. A* **6** (30), 14780 (2018).
<https://doi.org/10.1039/C8TA05179H>
31. X.X. Zhao, S.H. Li, Y. Wang, et al., *J. Mater. Chem. A* **4** (15), 5495 (2016).
<https://doi.org/10.1039/C6TA01501H>
32. I.N. Zyuzin, I.Yu. Gudkova, and D.A. Lempert, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14** (5), 804 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120050140>

УДК 661.961

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ПИРОЛИЗЕ АММИАКА В РЕАКТОРЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ С ПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

© 2024 г. Е. А. Салганский^{1*}, М. В. Салганская¹, И. В. Седов¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: sea@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 10.01.2024

После доработки 04.02.2024

Принята в печать 20.02.2024

Предложено использовать процесс пиролиза аммиака в реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем теплоносителя с целью получения водорода. Процесс может быть реализован в реакторах с рекуперацией энергии при раздельной подаче реагентов (в том числе в реакторах типа Swiss Roll и др.). Рассчитан массово-энергетический баланс процесса. Анализ продуктов пиролиза проводился при условии термодинамического равновесия с варьированием температуры (300–1100 К) и давления (1–10 бар). Показано, что при атмосферном давлении пиролиз аммиака заканчивается до температуры 620 К. Повышение давления в системе приводило к небольшому увеличению температуры полного термического разложения аммиака. Доля сжигаемого водорода, необходимого для покрытия энергетических затрат на нагрев и пиролиз исходного аммиака в случае адиабатического реактора, составила 0.13. Из одного моля аммиака можно получить 1.31 моля водорода.

Ключевые слова: аммиак, конверсия, рекуперация тепла, водород, термодинамика.

DOI: 10.31857/S0207401X24080088

ВВЕДЕНИЕ

Принятое в 2015 г. Парижское соглашение направлено на снижение выбросов парниковых газов для борьбы с изменением климата. Наличие парниковых газов в атмосфере приводит к глобальному потеплению, что влечет за собой повышение уровня мирового океана, а также изменение погодных условий. Изменение климата затрагивает все страны и влияет на мировую экономику и уровень жизни людей [1–3].

Основные способы снижения антропогенных выбросов парниковых газов – использование возобновляемых источников энергии и переход на низкоуглеродное топливо [4]. В настоящее время аммиак рассматривается в качестве безуглеродного топлива и как носитель водорода [5, 6]. В мире налажено широкое производство аммиака для различных целей [7, 8]. Как носитель водорода аммиак удобен в транспортировке и хранении, также он удовлетворяет требованиям пожарной безопасности. Аммиак может быть использован непосредственно в качестве топлива в различных энергетических устройствах [9]. Однако помимо

упомянутых достоинств аммиак имеет и недостатки. По сравнению с углеводородными топливами у аммиака – низкая скорость горения [10, 11], узкие концентрационные пределы воспламенения [12] и высокая тепловая мощность зажигания [13]. При горении аммиака в продуктах сгорания отсутствуют оксиды углерода, но возможно образование токсических оксидов азота. Содержание последних регламентируется законодательством РФ, причем требования постоянно ужесточаются. Российский норматив удельных выбросов загрязняющих веществ по ГОСТ Р 50831-95 на содержание оксидов азота (в пересчете на диоксид азота) в дымовых газах для газовых котельных установок составляет 125 мг/куб. м.

Проводятся интенсивные исследования параметров горения аммиака. Изучаются механизмы горения, скорости различных стадий процесса [14]. Исследуются закономерности горения смесей аммиака с различными топливами: метаном [15], водородом [16], диэтиловым эфиром [17], этанолом [18], биомассой [19] и др. Добавление к аммиаку традиционных видов топлива позволяет

улучшить характеристики горения, однако приводит к дополнительным выбросам оксидов углерода.

Чтобы использовать аммиак в качестве носителя водорода, требуется выделить водород путем разложения аммиака. Известны работы по горению аммиака с предварительным пиролизом [20–22], протекающим с выделением водорода, что значительно улучшает характеристики горения. Так, в работе [23] показано, что предварительный пиролиз аммиака с конверсией в 10% значительно улучшает стабильность горения получаемой смеси в двигателе внутреннего сгорания.

В настоящей работе предложено использовать процесс пиролиза аммиака в реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем теплоносителя с целью получения водорода. Процесс может быть реализован в реакторах с рекуперацией энергии при отдельной подаче реагентов, в том числе в реакторах типа Swiss Roll и др. [24–26]. Аммиак и окислитель (кислород или воздух) подаются в реактор отдельно. За счет движения твердого теплоносителя происходит нагрев аммиака и разложение его на водород и азот. Часть водорода сгорает в зоне горения для поддержания процесса. Для обоснования и оптимизации предложенного способа получения водорода необходимо провести моделирование указанного процесса. Цель работы – термодинамическая оценка оптимальных условий получения водорода при пиролизе аммиака в реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем теплоносителя.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Термодинамический анализ химических систем широко применяется в научных исследованиях [27, 28]. Процесс установления фазового и химического равновесия в каждой системе является необратимым и характеризуется увеличением энтропии в соответствии со вторым законом термодинамики. Таким образом, для вычисления равновесных параметров изолированных многокомпонентных реагирующих систем необходимо определить максимум энтропии такой системы. Расчет термодинамического равновесия также можно осуществить путем поиска минимума свободной энергии Гиббса системы [20, 29].

Для определения температурных режимов пиролиза аммиака и состава равновесных продуктов

проведен термодинамический анализ с помощью программы расчета высокотемпературных термодинамических равновесий TERRA [27] с варьированием температуры (300–1100 К) и давления (1–10 бар). Такие значения параметров характерны для процессов горения и пиролиза. Известно, что скорость химической реакции сильно зависит от температуры, и при низких значениях температуры термодинамическое равновесие устанавливается довольно долго [30, 31]. Чтобы оценить время достижения термодинамического равновесия, необходимо провести расчеты с учетом скоростей химических реакций [32]. Для оценки эффективности получения водорода в процессе пиролиза аммиака рассчитывали долю сжигаемого водорода, необходимого для покрытия энергетических затрат на нагрев и пиролиз исходного аммиака.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена схема реактора фильтрационного горения с подвижным слоем теплоносителя при отдельной подаче реагентов [33]. Реактор заполнен твердыми частицами теплоносителя. Снизу в реактор поступает аммиак, окислитель (кислород) подается в центральную часть реактора. Зона горения стабилизируется в центре реактора напротив ввода окислителя. Высокотемпературные продукты горения фильтруются через теплоноситель вверх по реактору. За счет межфазного теплообмена происходит прогрев частиц теплоносителя. Газообразные продукты выводятся через верхний торец реактора. В реакторе осуществляется выгрузка теплоносителя через нижний торец. При этом происходит перемещение прогретых частиц теплоносителя из верхней части реактора в нижнюю. Аммиак фильтруется через прогретый теплоноситель, вследствие чего его температура повышается. Таким образом, происходит рекуперация тепла от продуктов горения к исходным реагентам [34]. Такой процесс приводит к температурам горения смеси выше адиабатической [35, 36]. При высокой температуре теплоносителя за счет теплообмена процесс пиролиза аммиака может проходить по следующей реакции:



Продукты пиролиза аммиака поступают в центр реактора, где, смешиваясь с окислителем,

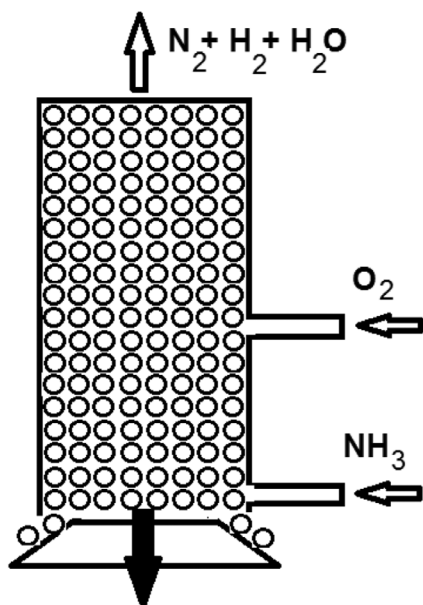
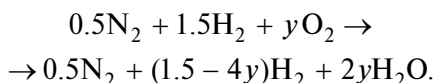


Рис. 1. Схема реактора фильтрационного горения с подвижным слоем теплоносителя при раздельной подаче реагентов.

часть водорода сгорает с выделением тепла для поддержания процесса пиролиза:



Таким образом, реализуется процесс пиролиза аммиака с получением водорода.

Для оценки температурных режимов пиролиза аммиака проведены термодинамические расчеты. На рис. 2 представлены температурные зависимости объемного содержания газообразных продуктов пиролиза аммиака при различных давлениях (1–10 бар). При атмосферном давлении пиролиз аммиака практически заканчивается (содержание аммиака в продуктах менее 1 об.%) до температуры 620 К (рис. 2а). Был определен равновесный состав продуктов – водород (75 об.%) и азот (25 об.%). Увеличение давления до 5 бар приводит к повышению температуры завершения пиролиза аммиака до 740 К (рис. 2б). Равновесный состав продуктов пиролиза аммиака не меняется с ростом давления. Дальнейшее увеличение давления до 10 бар приводит к повышению температуры завершения пиролиза аммиака до значения 800 К (рис. 2в).

На рис. 2 представлены кривые, характеризующие состав газообразных продуктов пиролиза аммиака в условиях термодинамического равновесия. Однако при низких значениях температуры

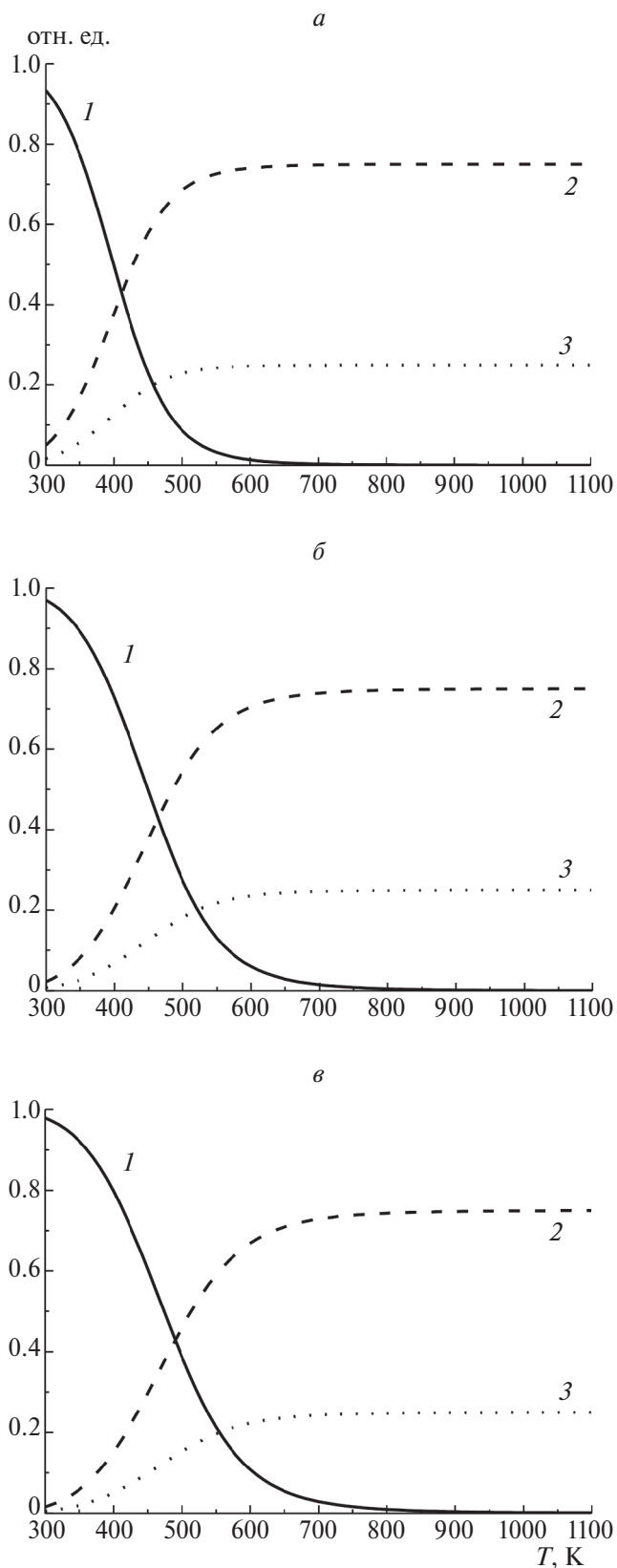
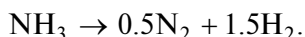


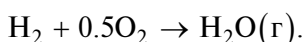
Рис. 2. Зависимости объемного содержания газообразных продуктов пиролиза аммиака (1 – NH_3 , 2 – H_2 , 3 – N_2) от температуры при различных давлениях: а – 1, б – 5, в – 10 бар.

термодинамическое равновесие может устанавливаться очень долго. Для ускорения реакции можно использовать катализаторы, если нанести их на теплоноситель (или заменить теплоноситель на катализатор) [37]. Как правило, это железные или никелевые катализаторы.

Проведем оценку доли водорода, который необходимо сжечь в процессе, представленном на рис. 1, в расчете на 1 моль аммиака. Пиролиз аммиака проходит по следующей реакции:



Согласно закону Гесса для проведения этой реакции в стандартных условиях необходимо затратить 46.2 кДж на моль аммиака. Из одного моля аммиака получится полтора моля водорода. Часть этого водорода будет окисляться в зоне горения с выделением тепла на проведение процесса. Окисление водорода проходит согласно реакции:



При окислении одного моля водорода выделится 241.8 кДж тепла. Для покрытия энергетических затрат на пиролиз одного моля аммиака необходимо окислить (46.2 кДж/241.8 кДж) 0.19 моль водорода. Следовательно, доля сжигаемого водорода, необходимого для покрытия энергетических затрат на нагрев и пиролиз одного моля аммиака составляет (0.19 моль/1.5 моль) 0.13. Из одного моля аммиака можно получить 1.31 моля водорода. Таким образом, выход водорода при пиролизе аммиака в адиабатическом реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем теплоносителя составит 87%.

На рис. 3 представлена зависимость температуры полного пиролиза аммиака от давления. Под температурой полного пиролиза аммиака подразумевается температура, при которой содержание аммиака в продуктах составляет менее 1% объемного. Видно, что при увеличении давления в системе с 1 до 10 бар температура полного пиролиза аммиака монотонно увеличивается с 620 до 800 К. С увеличением давления равновесие смещается в сторону исходного реагента (аммиака), поэтому происходит увеличение температуры. Также можно отметить, что скорость подъема температуры пиролиза замедляется с ростом давления. Увеличение давления повышает температуру полного пиролиза аммиака, но также приводит к кратному росту производительности установки.

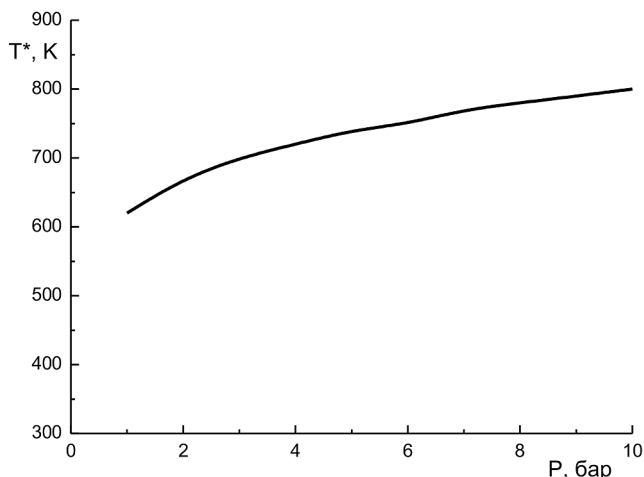


Рис. 3. Зависимость температуры полного пиролиза аммиака (T*) от давления (P).

Полученные результаты представляют собой «оценку сверху». В промышленных реакторах теплотери неизбежны, что приведет к снижению эффективности процесса. Однако, можно надеяться, что снижение эффективности будет небольшим, вследствие низких общих потерь современных реакторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен процесс пиролиза аммиака в реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем теплоносителя с целью получения водорода. Процесс может быть реализован в реакторах с рекуперацией энергии при отдельной подаче реагентов. Проведена термодинамическая оценка оптимальных условий получения водорода указанным способом. Рассчитан массово-энергетический баланс процесса. Анализ продуктов пиролиза проводился при условии термодинамического равновесия с варьированием температуры и давления. Давление в системе варьировалось от 1 до 10 бар. Рассматривался температурный интервал от 300 до 1100 К. Показано, что при атмосферном давлении пиролиз аммиака практически заканчивается (содержание аммиака в продуктах менее 1% об.) до температуры 620 К. Равновесные продукты состоят из водорода (75% об.) и азота (25% об.). При увеличении давления в системе от 1 до 10 бар температура полного пиролиза аммиака монотонно увеличивается с 620 до 800 К. Однако при низких значениях температуры термодинамическое равновесие может устанавливаться очень долго. Для ускорения реакции можно ис-

пользовать катализаторы, путем нанесения их на теплоноситель (или замены теплоносителя на катализатор).

Показано, что доля сжигаемого водорода, необходимого для покрытия энергетических затрат на нагрев и пиролиз одного моля аммиака составляет 0.13. Из одного моля аммиака можно получить 1.31 моля водорода. Таким образом, выход водорода при пиролизе аммиака в адиабатическом реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем теплоносителя составляет 87%.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FFSG-2024-0016. Номер государственной регистрации И124011100153-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Romanello M., Napoli C., Green C., et al.* // *The Lancet*. 2023. V. 402. N 10419. P. 2346.
[https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(23\)01859-7](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(23)01859-7)
2. *Крауклит Г.В., Агаева К.С.* // *Sciences of Europe*. 2023. N 110. P. 77.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.7618453>
3. *Mohammadi M., Jafari H., Etemadi M., et al.* // *Disaster medicine and public health preparedness*. 2023. V. 17. P. 558.
<https://doi.org/10.1017/dmp.2023.225>
4. *Lobus N.V., Knyazeva M.A., Popova A.F., et al.* // *C-Journal of Carbon*. 2023. V. 9. N 4. Article 120.
<https://doi.org/10.3390/c9040120>
5. *Lianwei K., Weiguo P., Jaikai Z., et al.* // *Fuel*. 2023. V. 332. Article 126150.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126150>
6. *Tao C., Dan Z., Ephraim G.* // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 458. Article 141391.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141391>
7. *Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В. и др.* // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 5. С. 75.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23050084>
8. *Юнусов С.М., Калюжная Е.С., Мороз Б.Л. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 9. С. 1811.
9. *Nithya S., Chinnathambi A., Ali Alharbi S., et al.* // *Fuel*. 2024. V. 361. Article 130628.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130628>
10. *Заказнов В.Ф., Куршева Л.А., Федина З.И.* // *ФГВ*. 1978. Т. 14. № 6. С. 22.
11. *Lhuillier C., Brequigny P., Lamoureux N., et al.* // *Fuel*. 2020. V. 263. Article 116653.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116653>
12. *Калинчук В.В., Черненко А.С., Калугин В.В. и др.* // *Хим. физика*. 2016. Т. 35. № 2. С. 61.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16020060>
13. *Tang Y., Xie D., Shi B. et al.* // *Fuel*. 2022. V. 313. Article 122674.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122674>
14. *Valera-Medina A., Viguera-Zuniga M.O., Shi H. et al.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. V. 49. P. 1597.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.241>
15. *Kovaleva M., Hayakawa A., Colson S. et al.* // *Fuel Commun.* 2022. V. 10. Article 100054.
<https://doi.org/10.1016/j.fueco.2022.100054>
16. *Alfazazi A., Es-sebbar E., Zhang X. et al.* // *Appl. Energy Combust. Sci.* 2022. V. 12. Article 100099.
<https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100099>
17. *Shrestha K.P., Giri B.R., Elbaz A.M. et al.* // *Fuel Commun.* 2022. V. 10. Article 100051.
<https://doi.org/10.1016/j.fueco.2022.100051>
18. *Ronan P., Pierre B., Christine M.R. et al.* // *Fuel Commun.* 2022. V. 10. Article 100052.
<https://doi.org/10.1016/j.fueco.2022.100052>
19. *Cardoso J.S., Silva V., Chavando J.A.M. et al.* // *Fuel Commun.* 2022. V. 10. Article 100055.
<https://doi.org/10.1016/j.fueco.2022.100055>
20. *Mei B., Zhang J., Shi X. et al.* // *Combust. Flame*. 2021. V. 231. Article 111472.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111472>
21. *Ryu K., Zacharakis-Jutz G.E., Kong S.C.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2014. V. 39. N 5. P. 2390.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.11.098
22. *Gill S.S., Chatha G.S., Tsolakis A. et al.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2012. V. 37. N 7. P. 6074.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.137>
23. *Mercier A., Mounaïm-Rousselle C., Brequigny P., et al.* // *Fuel Commun.* 2022. V. 11. Article 100058.
<https://doi.org/10.1016/j.fueco.2022.100058>
24. *Rabinovich O.S., Malinowski A.I., Kislov V.M., et al.* // *Combust. Theor. Model.* 2016. V. 20. N 5. P. 877.
<https://doi.org/10.1080/13647830.2016.1190034>
25. *Jiaxin L., Guangyao Y., Shixuan W. et al.* // *Fuel*. 2023. V. 349. Article 128740.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128740>
26. *Mujeeb M.A.* // *Appl. Energy*. 2016. V. 173. P. 210.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.018>
27. *Трусов Б.Г.* // XIV Междунар. конф. по хим. термодинамике. Спб: НИИХ СПбГУ, 2002. С. 483.
28. *Петров В.В., Варзарев Ю.Н., Старникова А.П., Абдуллин Х.А.* // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 2. С. 37.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20020089>
29. *Tabrizi F.F., Mousavi S.A.H.S., Atashi H.* // *Energy Convers. Manag.* 2015. V. 103. P. 1065.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005>
30. *Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N.* // *Acta Astronaut.* 2020. V. 176. P. 653.
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.03.045>
31. *Тереза А.М., Андержанов Э.К.* // *Хим. физика*. 2019. Т. 38. № 8. С. 58.
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19080120>
32. *Tereza A.M., Kozlov P.V., Gerasimov G.Y. et al.* // *Acta Astronaut.* 2023. V. 204. P. 705.
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
33. *Salgansky E.A., Zaichenko A.Yu., Podlesniy D.N. et al.* // *Fuel*. 2017. V. 210. P. 491.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.103>

34. Toledo M., Arriagada A., Ripoll N. et al. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2023. V. 177. Article 113213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113213>
35. Салганская М.В., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 27.
36. Цветков М.В., Салганский Е.А. // ЖПХ. 2018. Т. 91. N. 7. С. 988. <https://doi.org/10.1134/S0044461818070095>
37. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 74. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18090066>

THERMODYNAMIC EVALUATION OF HYDROGEN PRODUCTION MODES DURING PYROLYSIS OF AMMONIA IN A FILTRATION COMBUSTION MOVING BED REACTOR

E. A. Salgansky*, M. V. Salganskaya, I. V. Sedov

FRC Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

*E-mail: sea@icp.ac.ru

A new process has been proposed for pyrolysis of ammonia in a filtration combustion moving bed reactor to produce hydrogen. The process can be implemented in reactors with energy recovery with separate supply of reagents (including swiss-roll reactor, etc.). The mass-energy balance of the process was calculated. The analysis of pyrolysis products was carried out under the condition of thermodynamic equilibrium with varying temperature and pressure. The system pressure varied from 1 to 10 bar. The temperature range from 300 to 1100 K was considered. It has been shown that ammonia pyrolysis ends at a temperature of 620 K at atmospheric pressure. An increase in pressure in the system led to a slight increase in the temperature of ammonia pyrolysis. The portion of hydrogen that needs to be burned to cover the energy for heating and pyrolysis of the initial ammonia in the case of an adiabatic reactor was 0.13. From one mole of ammonia it is possible to obtain 1.31 moles of hydrogen.

Keywords: ammonia, conversion, heat recovery, hydrogen, thermodynamics

REFERENCES

1. M. Romanello, C. Napoli, C. Green et al., *The Lancet*. **402**, 10419 (2023).
[https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(23\)01859-7](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(23)01859-7)
2. G. Krauklit, and K. Aghayeva, *Sciences of Europe*. **110**, 77 (2023).
<https://doi.org/10.5281/zenodo.7618453>
3. M. Mohammadi, H. Jafari, M. Etemadi, et al., *Disaster medicine and public health preparedness*. **17**, 558 (2023).
<https://doi.org/10.1017/dmp.2023.225>
4. N.V. Lobus, M.A. Knyazeva, A.F. Popova, et al., *C-Journal of Carbon*. **9** (4), 120 (2023).
<https://doi.org/10.3390/c9040120>
5. K. Lianwei, P. Weiguo, Z. Jaikai, et al., *Fuel*. **332**, 126150 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126150>
6. C. Tao, Z. Dan, and G. Ephraim, *Chem. Eng. J.* **458**, 141391 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141391>
7. Yu.V. Maksimov, V.K. Imshennik, S.V. Novichikhin, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 620 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030089>
8. S.M. Yunusov, E.S. Kalyuzhnaya, V.B. Shura, et al., *Russ. Chem. Bull.* **60** (9), 1842 (2011).
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0278-5>
9. S. Nithya, A. Chinnathambi, S. Ali Alharbi, et al., *Fuel*. **361**, 130628 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130628>
10. V.F. Zakaznov, L.A. Kursheva, and Z.I. Fedina, *Combust. Explos. Shock Waves*. **14** (6), 710 (1978).
<https://doi.org/10.1007/BF00786097>
11. C. Lhuillier, P. Brequigny, N. Lamoureux, et al., *Fuel*. **263**, 116653 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116653>
12. V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko, V.V. Kulagin, et al., *Khimicheskaya fizika*. **35** (2), 61 (2016).
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16020060>
13. Y. Tang, D. Xie, B. Shi, et al., *Fuel*. **313**, 122674 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122674>
14. A. Valera-Medina, M.O. Viguera-Zuniga, H. Shi, et al., *Int. J. Hydrog. Energy*. **49**, 1597 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.241>
15. M. Kovaleva, A. Hayakawa, S. Colson, et al., *Fuel Commun.* **10**, 100054 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fueeco.2022.100054>
16. A. Alfazazi, E. Es-sebbar, X. Zhang, et al., *Appl. Energy Combust. Sci.* **12**, 100099 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100099>
17. K.P. Shrestha, B.R. Giri, A.M. Elbaz, et al., *Fuel Commun.* **10**, 100051 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fueeco.2022.100051>
18. P. Ronan, B. Pierre, M.R. Christine, et al., *Fuel Commun.* **10**, 100052 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fueeco.2022.100052>
19. J.S. Cardoso, V. Silva, J.A.M. Chavando, et al., *Fuel Commun.* **10**, 100055 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fueeco.2022.100055>
20. B. Mei, J. Zhang, X. Shi, et al., *Combust. Flame*. **231**, 111472 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111472>
21. K. Ryu, G.E. Zacharakis-Jutz, and S.C. Kong, *Int. J. Hydrog. Energy*. **39** (5), 2390 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.098>
22. S.S. Gill, G.S. Chatha, A. Tsolakis, et al., *Int. J. Hydrog. Energy*. **37** (7), 6074 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.137>
23. A. Mercier, C. Mounaïm-Rousselle, P. Brequigny, et al., *Fuel Commun.* **11**, 100058 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fueeco.2022.100058>

24. O.S. Rabinovich, A.I. Malinouski, V.M. Kislov, et al., *Combust. Theor. Model.* **20** (5), 877 (2016).
<https://doi.org/10.1080/13647830.2016.1190034>
25. L. Jiaxin, Y. Guangyao, W. Shixuan, et al., *Fuel.* **349**, 128740 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128740>
26. M.A. Mujeebu, *Appl. Energy.* **173**, 210 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.018>
27. B.G. Trusov, *Proceedings of the 14th International Conference on Chemical Thermodynamics (NIIKh SPbGU, St. Petersburg).* **483** (2002).
28. V.V. Petrov, Y.N. Varzarev, A.P. Starnikova, and Kh.A. Abdullin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 117 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S199079312001025X>
29. F.F. Tabrizi, S. Mousavi, and H. Atashi, *Energy Convers. Manag.* **103**, 1065 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005>
30. A.M. Tereza, S.P. Medvedev, and V.N. Smirnov, *Acta Astronaut.* **176**, 653 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.03.045>
31. A.M. Tereza, and E.K. Anderzhanov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **13**, 626 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S1990793119040262>
32. A.M. Tereza, P.V. Kozlov, G.Y. Gerasimov, et al., *Acta Astronaut.* **204**, 705 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
33. E.A. Salgansky, A.Yu. Zaichenko, D.N. Podlesniy, et al., *Fuel.* **210**, 491 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.103>
34. M. Toledo, A. Arriagada, N. Ripoll, et al., *Renewable Sustainable Energy Rev.* **177**, 113213 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113213>
35. M.V. Salganskaya, S.V. Glazov, E.A. Salganskii, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **2** (1), 71 (2008).
<https://doi.org/10.1134/S1990793108010119>
36. M.V. Tsvetkov, and E.A. Salganskii, *Russ. J. Appl. Chem.* **91** (7), 1129 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S1070427218070108>
37. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.G. Slutsky, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **12**, 937 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S1990793118050068>

УДК 544.45

РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ПРЯМОЙ ПОДАЧЕ ЕГО В КАМЕРУ СГОРАНИЯ ДВС

© 2024 г. А. Е. Смыгалина^{1*}, А. Д. Киверин¹,¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: smygalina-anna@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.01.2024

После доработки 06.02.2024

Принята в печать 20.02.2024

Работа посвящена анализу процессов в камере сгорания двигателя с искровым зажиганием при прямой струйной подаче водорода на такте сжатия. Методами численного моделирования исследуются особенности перемешивания водорода с воздухом и его горения после воспламенения от искры в момент достижения поршнем верхней мертвой точки (ВМТ). Рассмотрены режимы горения при варьировании давления впрыска от 20 до 140 атм и времени начала впрыска от 180° до 45° поворота коленчатого вала (п.к.в.) до ВМТ. Во всех случаях при впрыске в камеру сгорания подается масса водорода, необходимая для образования стехиометрической смеси с воздухом. Получено, что наиболее однородная смесь на момент поджига образуется при ранней подаче (180°–135° п.к.в. до ВМТ) под относительно невысоким давлением (20–60 атм). Поджиг однородной смеси в рассматриваемых условиях приводит к детонационному режиму сгорания. Меньшая степень однородности смеси соответствует медленному, дефлаграционному, режиму горения. Важно отметить, что неоднородность смеси определяет неоднозначность формирования того или иного режима горения в зависимости от локального состава смеси в области искры. При этом наиболее медленный режим горения обеспечивает максимальное недогорание водорода: до 8.2%. В целом, рассмотренные диапазоны давления и времени начала подачи соответствуют удовлетворительным значениям недогорания водорода, не превышающим 4%.

Ключевые слова: водород, двигатель с искровым зажиганием, прямой впрыск, перемешивание, недогорание, численное моделирование.

DOI: 10.31857/S0207401X24080097

ВВЕДЕНИЕ

Водород является перспективным топливом, а горение водорода – перспективным процессом для энергетики, поскольку продукты горения водорода не содержат CO₂ и загрязняющих веществ, характерных для процесса сжигания углеводородных топлив, широко использующихся в настоящее время. При этом процесс горения является высокоэффективным, так как обеспечивает получение большого количества энергии [1–3]. Так, удельная теплота сгорания водорода примерно в 2.5 раза выше аналогичного значения для метана и в 2.7 раза выше аналогичного значения для бензина. В качестве устройств по преобразованию энергии горения в механическую работу могут служить двигатели внутреннего сгорания, на протяжении длительного времени зарекомендовавшие себя как надежные и долговечные устройства. Использование водорода как основного топлива

в настоящее время исследуется в применении как к двигателям с искровым зажиганием [4–11], так и к двигателям с воспламенением от сжатия [12]. Следует отметить, что ключевыми процессами, которые требуют детальных и всесторонних исследований, являются подача водорода в цилиндр двигателя, его перемешивание с воздухом и последующее сгорание. Эти процессы необходимо оптимизировать во избежание нештатных явлений, для достижения минимального недогорания водорода, а также для протекания горения наиболее эффективным образом и, как следствие, получения как можно более высокого КПД.

В настоящее время показано, что прямой впрыск водорода в цилиндр [4–12] является наилучшим методом подачи водорода в отличие от распределенного впрыска и карбюраторной системы, поскольку обеспечивает отсутствие нештатных процессов, таких как преждевременное

воспламенение и обратная вспышка [4–6, 8, 11]. Однако не до конца исследовано влияние таких параметров, как давление впрыска и время начала впрыска (start of injection), на эффективность последующего перемешивания водорода с воздухом и его сгорание. При этом оказывается важным исследовать влияние указанных параметров при работе двигателей в различных условиях. Рассмотрим работы, посвященные таким исследованиям [4–12].

В экспериментальной работе [4] используются давления впрыска в 50–150 атм. Время начала впрыска при этом варьируется в диапазоне, соответствующем 50° – 300° поворота коленчатого вала (п.к.в.) до верхней мертвой точки (ВМТ), впрыск осуществляется через один инжектор. Получено, что поздний впрыск приводит к более высокому термическому КПД, что во многом зависит от теплопотерь в стенки, т.е. поздний впрыск водорода приводит к сокращению этих теплопотерь. Кроме того, при использовании более высоких давлений впрыска имеет место большая чувствительность термического эффективного КПД к времени начала впрыска. Показано, что, оптимизируя время начала впрыска при давлении впрыска 50 атм, можно повысить термический эффективный КПД на 0.5%, а при 150 атм – на 2.3%.

В экспериментах, проведенных в работе [5], давление впрыска составляло 100 атм. Получено, что время начала впрыска существенно влияет на скорость сгорания. При этом скорость сгорания снижается, а затем повышается при все большем опережении времени начала впрыска от 80° до 160° п.к.в. до ВМТ. Максимальное время сгорания в режимах работы двигателя на 1500–2500 об/мин наблюдается, когда впрыск реализуется в момент времени, соответствующий 120° п.к.в. до ВМТ.

Экспериментальная работа [6] посвящена определению влияния времени и давления впрыска на производительность двигателя. Используются давления впрыска 50 и 70 атм и времена впрыска от 350° п.к.в. до ВМТ и вплоть до ВМТ. Получено, что крутящий момент и КПД повышаются при запаздывающем впрыске, однако степень запаздывания ограничена, так как на длительность впрыска топлива влияет давление внутри цилиндра. При повышении давления впрыска крутящий момент может быть незначительно увеличен при еще большем запаздывании

времени впрыска либо увеличении длительности впрыска, что, однако, приводит к снижению КПД.

В рамках численного моделирования [7] получены поля распределения эквивалентного соотношения и мольной доли водорода при использовании различных времен окончания впрыска: 180° , 110° , 50° и 40° п.к.в. до ВМТ. Давление впрыска составляло 50 и 100 атм, а состав смеси предполагался ультрабедным. Сделан вывод о том, что по мере повышения задержки впрыска концентрация смеси вблизи искры, скорость горения, а также максимальный термический КПД постепенно увеличиваются.

В работе [8] проведено численное моделирование впрыска водорода под давлением 20 атм и последующего его сгорания; представлены соответствующие поля концентрации и температуры. Варьировались времена начала впрыска: 190° , 290° , 350° п.к.в. до ВМТ. Показано, что при разных временах начала впрыска распространение горения включает как распространение фронта пламени, инициированного искрой, так и независимое самовоспламенение. Поздний впрыск приводит к слабому перемешиванию и более медленному горению ввиду формирования смеси бедного состава вблизи искры, что, в свою очередь, приводит к наиболее низкому термическому КПД при варьировании времени начала впрыска.

В работе [9] проведено экспериментальное исследование влияния различных параметров на стук. Так, показано, что запаздывание впрыска приводит к нелинейному изменению интенсивности детонации. Отмечено, что наиболее существенно на стук влияет эквивалентное соотношение смеси. Также делается вывод о том, что повышение давления впрыска может сказываться на уменьшении интенсивности стука.

В работе [10] проведенные одно- и трехмерные расчеты направлены на изучение принципиальной возможности перехода бензинового двигателя на водород. При этом в качестве топливно-воздушных смесей рассматриваются бедные смеси. Получено, что производительность можно повысить при запаздывании времени впрыска.

В расчетно-теоретической работе [11] целью стало повышение производительности двигателя, работа которого обеспечивает почти нулевые выбросы NO_x , за счет оптимизации впрыска. Авторами обнаружено, что для достижения указанного

результата необходимо зафиксировать момент окончания впрыска на значении 80° п.к.в. до ВМТ. При этом при варьировании времени начала впрыска наблюдается нерегулярное распределение производительности двигателя. Максимальное давление впрыска составляло 140 атм.

Наконец, стоит отдельно отметить работы по исследованию перемешивания и горения в двигателях с воспламенением от сжатия с прямым впрыском водорода [12].

Необходимо отметить, что на процессы впрыска и перемешивания влияет способ подачи водорода. Так, в большинстве работ используется один инжектор, установленный центрально [4, 5, 8].

В настоящей работе проводится численное моделирование прямого впрыска водорода в цилиндр, заполненный воздухом, на такте сжатия, последующего перемешивания водорода с воздухом и сгорания при воспламенении от искры. Поскольку к наиболее эффективному процессу сгорания приводят стехиометрический состав, впрыск водорода осуществляется до тех пор, пока в цилиндр не поступит масса водорода, необходимая для образования такого состава с находящимся в цилиндре воздухом. Безусловно, на эффективность сгорания влияет также степень однородности смеси. Этот фактор в настоящей работе анализируется посредством варьирования давления впрыска от 20 до 140 атм, а также момента начала впрыска от 0° до 135° п.к.в. (0° п.к.в. соответствует началу такта сжатия). Последующий поджиг осуществляется при нахождении поршня в верхней мертвой точке, что соответствует 180° п.к.в. Анализируется также влияние указанных параметров на скорость перемешивания, на степень однородности смеси в момент поджига и на последующее горение, т.е. на его скорость и полноту.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Решение задачи, представленной выше, проводится методами численного моделирования в двумерной осесимметричной постановке. В качестве математической модели используется система уравнений газодинамики Навье–Стокса с учетом процессов молекулярного переноса: диффузии, вязкости, теплопроводности, а также процесса химического превращения при горении водорода. Последнее описывается с использова-

нием детального механизма химической кинетики [13], состоящего из 21 элементарной реакции между восемью компонентами: H_2 , O_2 , H_2O , H , O , OH , HO_2 , H_2O_2 . Молекулярный азот участвует в реакциях лишь как третье тело, его окисление не рассматривается.

Численное решение системы уравнений газодинамики осуществляется модифицированным эйлерово-лагранжевым методом “крупных частиц” [14], имеющим второй порядок точности по пространству и первый порядок точности по времени. Ранее этот метод использовался авторами для решения широкого класса задач газодинамики горения: от горения в газопоршневом двигателе [15–19] до перехода горения в детонацию [20, 21] и самовоспламенения водорода при его истечении под высоким давлением в окислитель [22].

Решение системы уравнений газодинамики проводится в двумерной постановке: в цилиндрических координатах с учетом аксиальной симметрии. Шаг расчетной сетки составляет 400 мкм. Отметим, что ранее в работах авторов [16, 17] было проведено моделирование процесса горения смесей на основе водорода в камере под поршнем с использованием аналогичной расчетной сетки. Было получено удовлетворительное согласие с экспериментами по индикаторным диаграммам. Расчетная область представлена на рис. 1. Левая граница области соответствует оси симметрии. Расчетная область состоит из цилиндра двигателя и камеры высокого давления (КВД), которые обозначены цифрами 3 и 4 соответственно. Эти области разделены стенкой 2 толщиной около 3 мм, имеющей щель шириной 1.6 мм, расположенной в центре радиального направления цилиндра (в трехмерном представлении щелевое пространство имеет вид кольца). При этом нижняя граница расчетной области соответствует положению поршня и является подвижной: проводится моделирование тактов сжатия и расширения.

Рассмотрим последовательность проведения отдельного расчета. В нулевой момент времени, соответствующий 0° п.к.в., начинается такт сжатия: поршень начинает движение вверх. При этом скорость движения определяется стандартным законом, описывающим движение поршня четырехтактного двигателя [23]. В начальный момент времени цилиндр заполнен воздухом при нормальных условиях (1 атм, 300 К), а КВД – водородом под давлением, варьируемым от 20 до

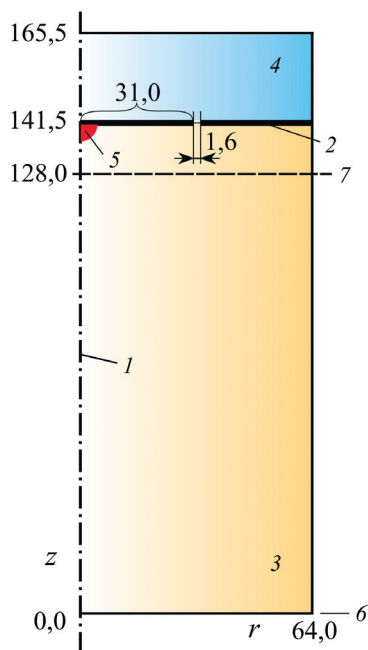


Рис. 1. Схема расчетной области: 1 – ось симметрии, 2 – стенка со щелью, 3 – цилиндр, 4 – камера высокого давления, 5 – положение искрового поджига, 6 – нижняя мертвая точка, 7 – верхняя мертвая точка.

140 атм, и при температуре 300 К. Открытие щели в верхней стенке, разделяющей цилиндр и КВД, происходит в моменты времени, соответствующие следующим углам п.к.в.: 0° , 45° , 90° либо 135° . Закрытие осуществляется по окончании впуска такой массы водорода, которая необходима для образования стехиометрической смеси с находящимся в цилиндре воздухом. Таким образом, впуск водорода осуществляется в процессе такта сжатия. Окончание такта сжатия соответствует достижению поршнем ВМТ, обозначенной на рис. 1 цифрой 7. Далее происходит такт расшире-

ния, т.е. поршень начинает движение вниз. При этом в начале такта расширения, при 180° п.к.в. происходит искровой поджиг топливно-воздушной смеси в камере сгорания. Положение искры обозначено на рис. 1 цифрой 5. Моделирование поджига осуществляется как вклад дополнительной энергии в ~ 1.5 Дж в полусферическую область радиусом 4 мм в центре цилиндра у его верхней стенки. Длительность подвода энергии – 12 мкс.

Отметим отдельно параметры моделируемого двигателя. Угловая скорость вращения коленчатого вала составляет 1500 об/мин, степень сжатия – 11.4, диаметр цилиндра и ход поршня – 128 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим процесс импульсной подачи водорода в цилиндр. Будем рассматривать четыре базовых варианта давлений впрыска: 20, 60, 100 и 140 атм, и четыре момента времени впрыска, соответствующие 0° , 45° , 90° и 135° п.к.в. или 0, 0.005, 0.01 и 0.015 с. Впрыск происходит через щелевое пространство, расположенное в середине радиального направления цилиндра в верхней его стенке, граничащей с КВД. Длительность впрыска определяется массой водорода, поступающей в цилиндр. Впрыск завершается, когда в цилиндр поступила масса, необходимая для образования стехиометрической смеси водорода с находящимся в нем воздухом. Массовая доля водорода в стехиометрической смеси составляет величину, равную 0.028863, что соответствует мольной доле, составляющей 0.295. На рис. 2 показана эволюция массовой доли водорода при впрыске под давлением 20, 60, 100 и 140 атм при начале впрыска при 90° п.к.в. (0.01 с).

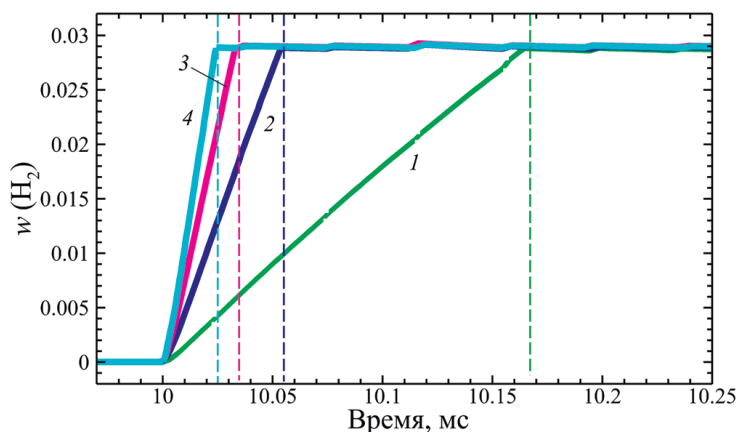


Рис. 2. Эволюция массовой доли водорода в цилиндре, $w(\text{H}_2)$, по мере впрыска H_2 под давлением 20, 60, 100 и 140 атм (кривые 1–4, соответственно). Время начала впрыска составляет 10 мс или 90° п.к.в.

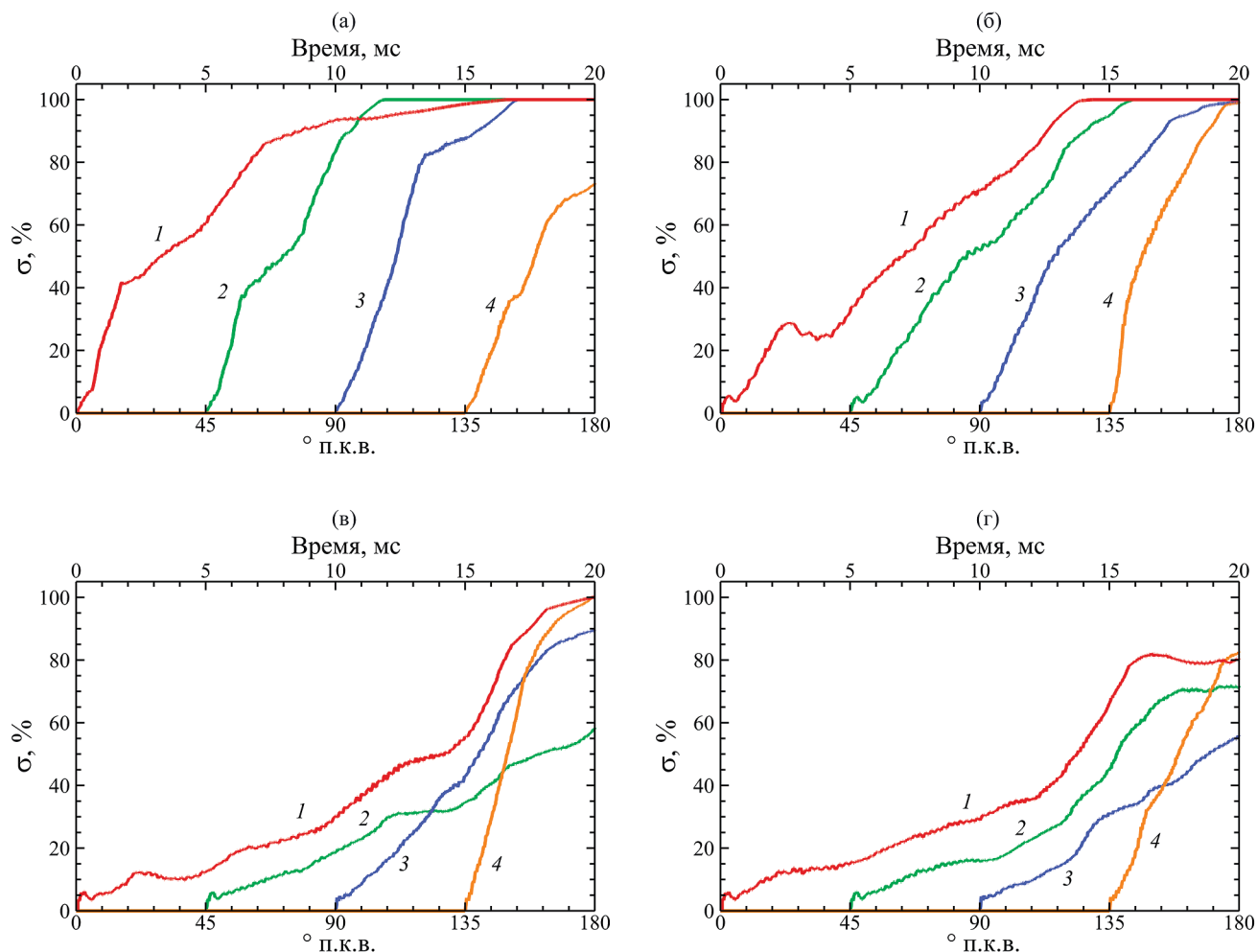


Рис. 3. Степень однородности смеси σ в зависимости от времени при впрыске водорода под давлением 20, 60, 100 и 140 атм (фрагменты *a–г*, соответственно) при временах начала впрыска 0°, 45°, 90° и 135° п.к.в. (кривые 1–4, соответственно, на каждом фрагменте).

Массовая доля растет и при закрытии клапана выходит на постоянную указанную выше величину. По мере повышения давления впрыска время впрыска существенно уменьшается. Как показали расчеты, при изменении времени впрыска не происходит заметного изменения его длительности. Таким образом, для давления в 20 атм длительность впрыска составляет 167 мкс, для 60 атм – 56 мкс, для 100 атм – 33 мкс, для 140 атм – 25 мкс. И только один из рассмотренных случаев заметно отличается: для давления в 20 атм при осуществлении начала впрыска при 135° п.к.в. длительность впрыска составила 181 мкс, что связано с существенным повышением внутрицилиндрового давления относительно давления в КВД на этот момент времени.

Рассмотрим далее процесс перемешивания водорода с находящимся в цилиндре воздухом при

разных давлениях и моментах начала впрыска. Для анализа степени однородности смеси водорода с воздухом введем величину σ , которая рассчитывается как доля расчетной области, приходящейся на цилиндр двигателя, в которой мольная доля водорода находится в диапазоне значений от 0.2 до 0.4, т.е. находится в окрестности стехиометрического значения (0.295).

На рис. 3 представлены зависимости степени однородности σ от времени. Наблюдается постепенный рост σ в каждом случае, и в ряде случаев к моменту достижения поршнем ВМТ она достигает 100%, что означает, что камера сгорания заполнена почти однородной окрестостехиометрической смесью. Отметим, что для более низких давлений подачи водорода, равных 20 и 60 атм, перемешивание происходит более интенсивно и соответствует наибольшему значению степени

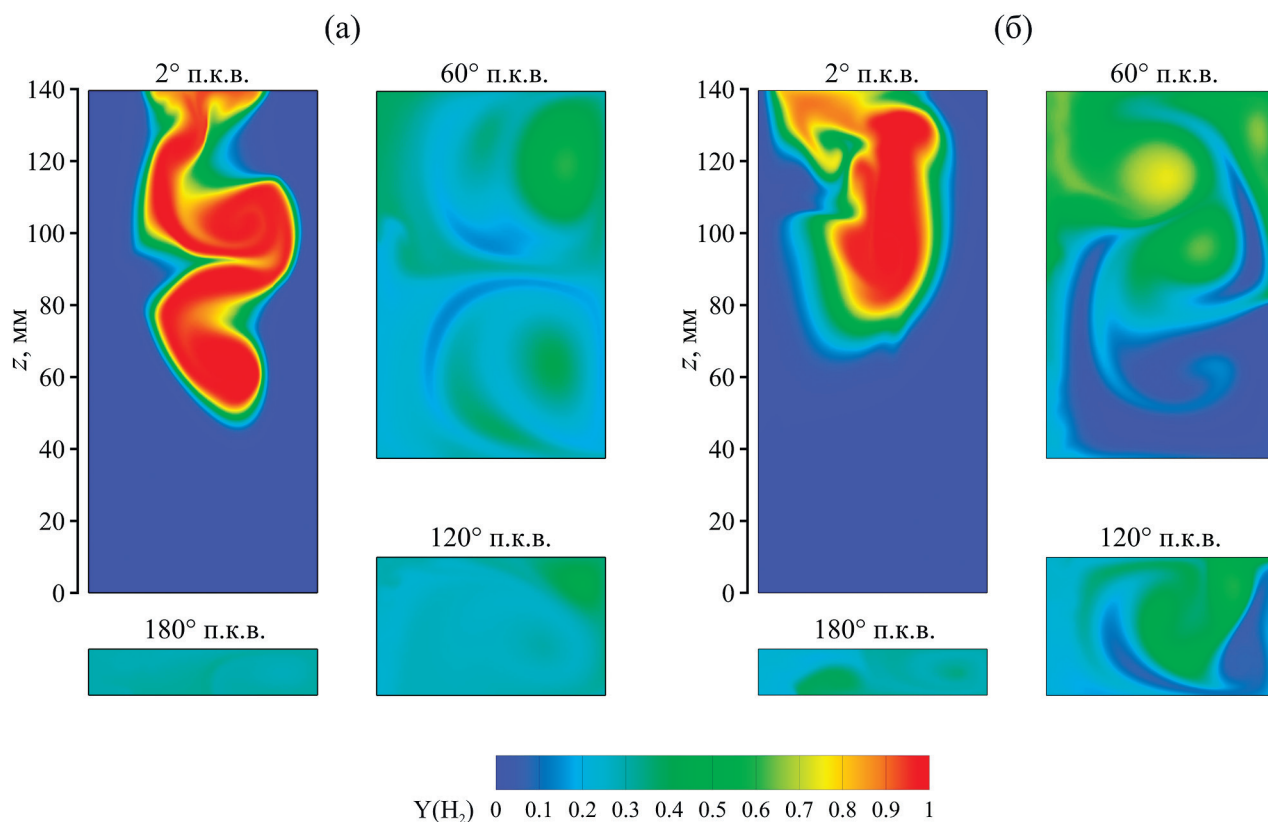


Рис. 4. Поля мольной доли водорода, $Y(H_2)$, на последовательные моменты времени при осуществлении впрыска под давлением 20 (а) и 100 атм (б) в момент, соответствующий 0° п.к.в.

однородности, чем в случае более высоких давлений: 100 и 140 атм. При этом для давления в 20 атм сильная задержка впрыска (135° п.к.в.) приводит к значительно более низкой степени однородности, чем более ранняя. Для высоких давлений результативность перемешивания имеет нерегулярную зависимость от времени начала впрыска: наилучшим оказывается впрыск либо при 0°, либо при 135° п.к.в.

Сопоставим динамику процессов перемешивания при разных давлениях. На рис. 4 показаны поля мольной доли водорода, начиная с 2° п.к.в., когда процесс впрыска завершен, для давлений впрыска 20 и 100 атм. Видно, что структуры струй существенно различаются уже при 2° п.к.в. При 60° п.к.в. в случае низкого давления перемешивание произошло существенно лучше, чем в случае высокого давления: расчетная область почти вся заполнена смесью, близкой по составу к стехиометрической, в то время как в случае высокого давления масса водорода сосредоточена в большей мере в верхней части цилиндра. Далее, при 120° п.к.в. при давлении впрыска 20 атм смесь почти однородна, тогда как при 100 атм все еще имеет

место достаточно высокий уровень неоднородности смеси. На заключительный перед поджигом момент времени, соответствующий 180° п.к.в., в обоих случаях $\sigma = 100\%$, однако в случае высокого давления распределение мольной доли водорода существенно более неоднородно.

Таким образом, получен неочевидный результат для случая ранней подачи водорода в цилиндр: чем меньше давление впрыска, тем интенсивнее происходит перемешивание. При этом стоит отметить, что давление впрыска может оказывать влияние на формирование струи только в течение времени впрыска. В настоящей работе время впрыска определяется массой впускаемого водорода, которая контролировалась таким образом, чтобы в камере сгорания полное содержание водорода соответствовало стехиометрическому составу водородно-воздушной смеси (в предельном случае состав смеси должен стать стехиометрическим). В связи с этим время впрыска однозначно связано с давлением в системе подачи водорода.

В случае подачи водорода под высоким давлением на момент остановки подачи вся масса во-

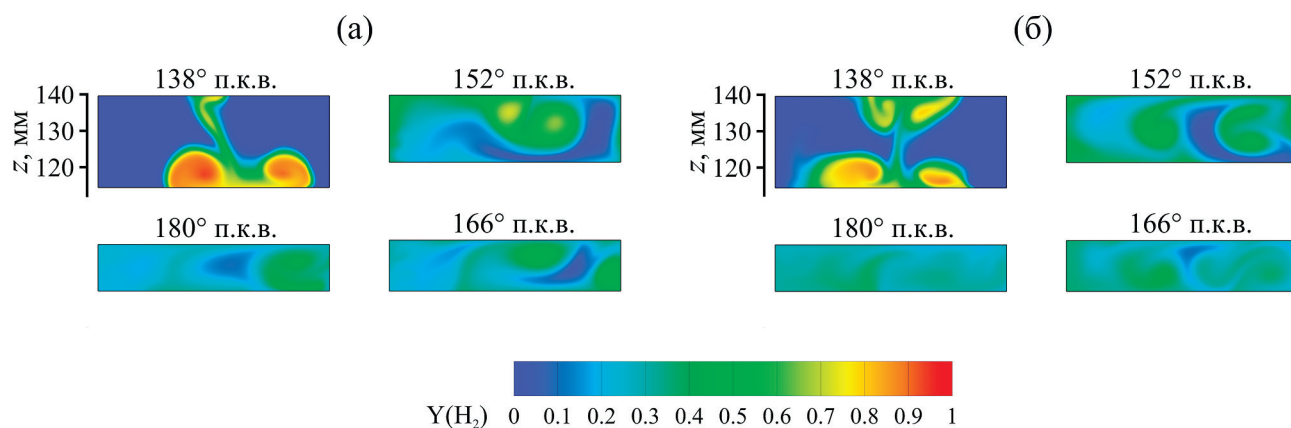


Рис. 5. Поля мольной доли водорода, $Y(H_2)$, на последовательные моменты времени при осуществлении впрыска под давлением 20 (а) и 100 атм (б) в момент, соответствующий 135° п.к.в.

дородо сосредоточена в меньшем объеме. При этом в камере сгорания формируются достаточно интенсивные газодинамические течения, индуцированные относительно сильной ударной волной, что, в свою очередь, тоже способствует локализации массы водорода. В частности, ударная волна, отраженная от поверхности поршня (нижней стенки), создает встречное по отношению к струе водорода течение, препятствующее дальнейшему распространению водорода. Так, сравнивая моменты времени, соответствующие 2° п.к.в., можно видеть, что при давлении подачи водорода 100 атм (рис. 4б) его масса оказывается фактически локализована в верхней части камеры сгорания, тогда как при меньшем давлении подачи в 20 атм (рис. 4а) струя водорода проникает дальше в направлении поршня (ввиду более долгого импульсного воздействия в этом направлении и меньшего противотока). В результате, несмотря на то, что далее имеет место довольно интенсивное перемешивание, происходящее по закону $\sigma \sim t^\alpha$, как представлено на рис. 3 (в случае высоких давлений $\alpha > 1$, тогда как при низких давлениях $\alpha < 1$), в течение определенного промежутка времени степень однородности смеси в случае низкого давления оказывается выше. В рассмотренной конкретной геометрии камеры сгорания это реализуется фактически до момента достижения поршнем верхней мертвой точки.

В случае более поздней подачи водорода в цилиндр ситуация изменяется, и главным образом это связано с тем, что давление внутри цилиндра повышается. В связи с этим, в случае высокого давления подачи водорода интенсивность струйного течения и генерируемых ударных волн за-

метно снижается, и, как следствие, наблюдается режим заполнения цилиндра, аналогичный тому, что наблюдался при раннем впрыске при низком давлении подачи (на рис. 3в с увеличением времени начала подачи показатель зависимости $\sigma \sim t^\alpha$ меняет знак, т.е. $\alpha < 1$). При низком давлении подачи интенсивность струйного течения снижается еще больше, а следовательно, снижается и интенсивность вихревых течений, обеспечивающих перемешивание водорода с воздухом, и степень однородности смеси не достигает значения в 100% в ВМТ.

Рисунок 5 иллюстрирует эволюцию течений в случаях подачи водорода под давлением 20 и 100 атм в момент, соответствующий 135° п.к.в., и, как можно видеть, в данном случае подача водорода под более высоким давлением обеспечивает большую степень однородности смеси в ВМТ. Стоит отметить, что в рассмотренной постановке задачи при давлении подачи водорода 140 атм высокой степени однородности смеси достичь не удастся даже при начале подачи при 135° п.к.в. (рис. 3з). Таким образом, можно заключить, что для каждой геометрии камеры сгорания должно существовать оптимальное соотношение давления и времени начала подачи водорода, обеспечивающее наилучшую степень однородности смеси на момент поджига.

Рассмотрим теперь процессы горения водородно-воздушных смесей в камере сгорания при осуществлении искрового поджига в момент времени, соответствующий 180° п.к.в., или ВМТ. Таким образом, определим, как условия впрыска водорода могут влиять на ключевой процесс в двигателе — сгорание. На рис. 6 представлены инди-

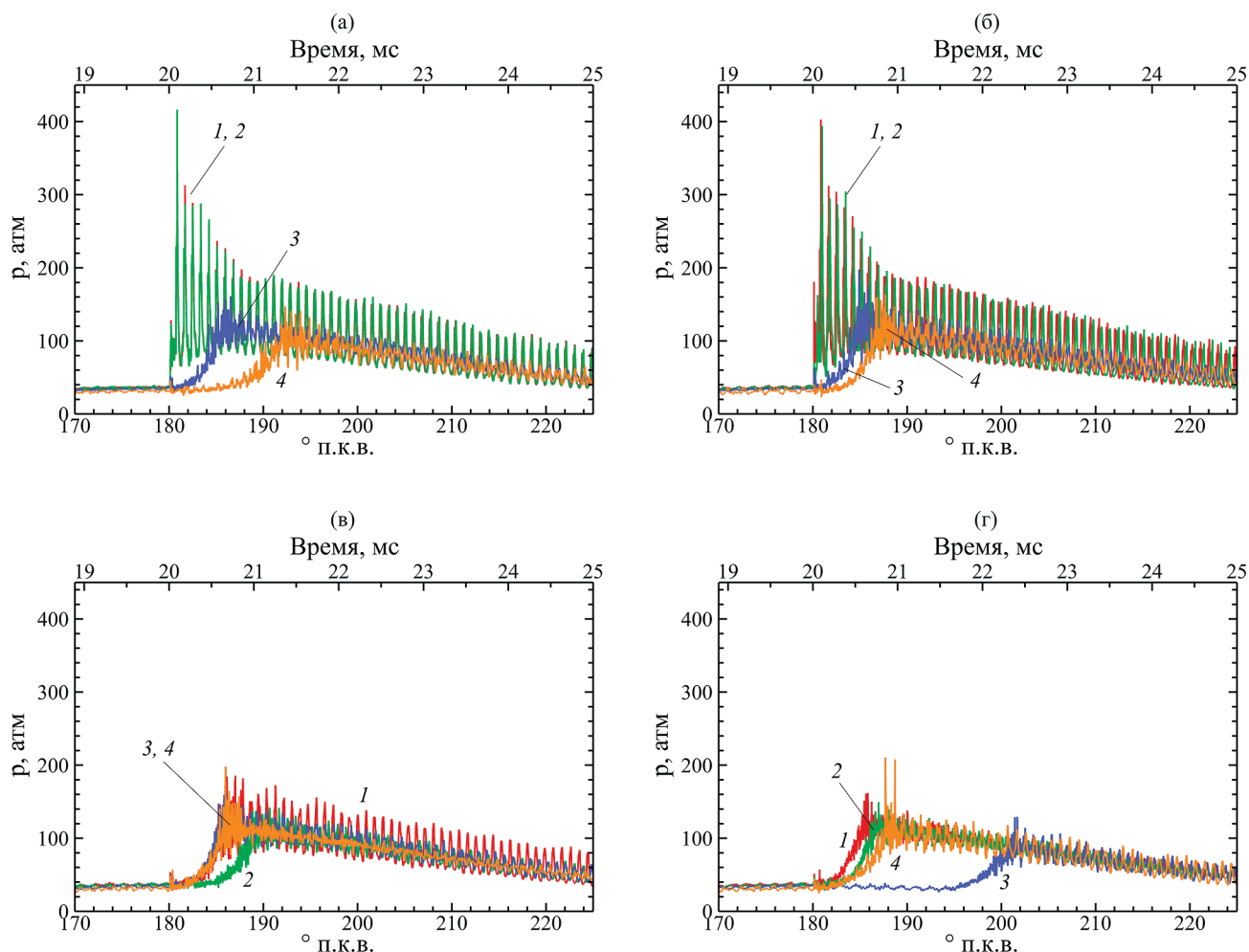


Рис. 6. Индикаторные диаграммы в случае поджига при 180° п.к.в. для следующих условий впрыска: под давлением 20, 60, 100 и 140 атм (фрагменты a – d) в моменты времени, соответствующие 0° , 45° , 90° и 135° п.к.в. (кривые 1–4, соответственно, на каждом фрагменте).

каторные диаграммы для разных давлений и моментов начала впрыска. По виду индикаторных диаграмм можно заключить, что существуют два режима горения: детонационный (кривые 1, 2 на фрагментах a и b) и дефлаграционный (остальные кривые). Детонационный режим горения характеризуется наличием резкого пика давления, формируемого непосредственно в результате искрового поджига. При этом сгорание всей смеси в объеме цилиндра происходит за крайне малое время (около 50 мкс). Последующие пики давления отвечают распространению волн давления, отраженных от стенок камеры сгорания. Детонационный режим имеет место при сгорании почти однородной оклостехиометрической смеси водорода с воздухом и был ранее отдельно рассмотрен в работах авторов [18, 19]. При дефлаграционном сгорании индикаторная диаграмма имеет вид постепенного нарастания давления.

Колебания давления около среднего значения после завершения сгорания основной массы смеси имеют место, но малы по сравнению с наблюдаемыми при реализации детонационного режима. Через некоторое время после поджига, составляющее примерно от 5 до 20° п.к.в., давление достигает своего максимума.

Отметим, что состав топливно-воздушной смеси перед искровым поджигом, который определяется давлением и моментом начала впрыска, существенно влияет на режим и длительность горения. Сопоставляя рис. 3 и 6, можно сделать вывод, что в менее однородной смеси горение происходит существенно медленнее — например, для следующих случаев давления и времени впрыска: 20 атм и 135° п.к.в.; 100 атм и 45° п.к.в.; 140 атм и 90° п.к.в. Также из сопоставления рис. 3 и 6 видно, что чем раньше смесь достигает 100%-ной степени одно-

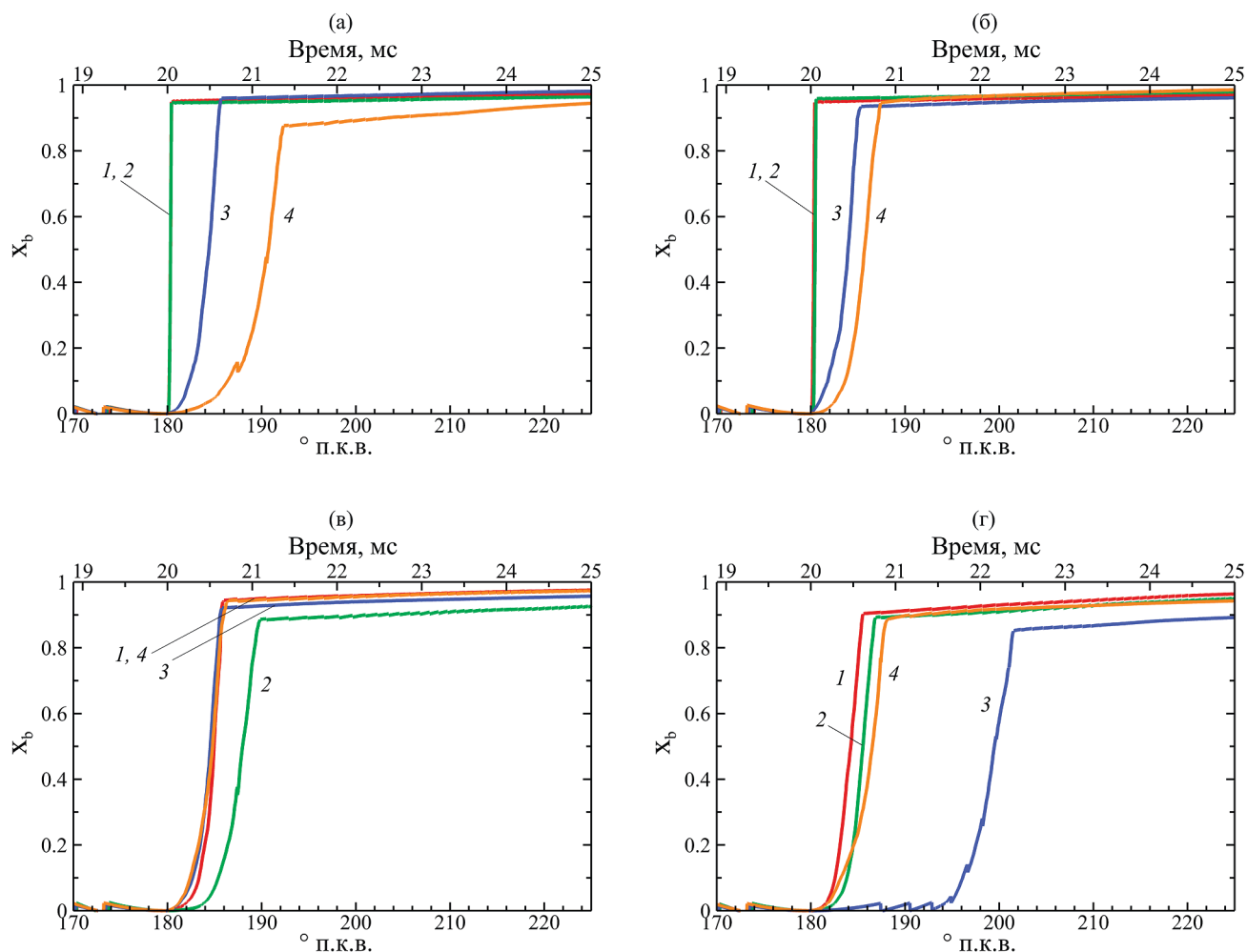


Рис. 7. Изменение во времени доли сгоревшего водорода по массе, x_b , в случае поджига при 180° п.к.в. для следующих условий впрыска: под давлением 20, 60, 100 и 140 атм (фрагменты *a–г*) в моменты времени, соответствующие 0° , 45° , 90° и 135° п.к.в. (кривые 1–4, соответственно, на каждом фрагменте).

родности, тем выше вероятность возникновения детонационного режима горения. Это относится к случаям впрыска под давлением 20 либо 60 атм и временам начала впрыска 0 или 45° п.к.в.

Крайне важно отметить, что на ход горения влияет не только “грубый” критерий степени однородности σ , но и локальное состояние смеси вблизи искры на момент поджига, которое указанный критерий не отражает. Так, дополнительный анализ показал, что для момента начала впрыска 0° п.к.в. и давлений впрыска 100 и 140 атм вблизи искры на момент достижения поршнем ВМТ смесь является более бедной и более богатой соответственно. Отклонение от стехиометрии по молярной доле при этом составляет около 10%. Этот факт объясняет различие режимов горения для указанных давлений впрыска и для давлений 20 и 60 атм: в первом случае он яв-

ляется дефлаграционным, во втором – детонационным.

Опишем теперь, каким является исход горения в каждом из рассматриваемых случаев: рассмотрим степень недогорания водорода. Общепринятой величиной, описывающей изменение количества топлива при сгорании, является доля сгоревшего водорода по массе (mass fraction burned, или x_b [23]). В настоящей работе эта величина определялась непосредственно по результатам моделирования процесса горения в камере сгорания: на некоторый момент времени определяется отношение текущей массы водорода в цилиндре к массе водорода на момент начала поджига, т.е. 180° п.к.в., или ВМТ. На рис. 7 представлена эволюция доли сгоревшего водорода по массе для всех рассматриваемых вариантов впрыска. Ход полученных кривых хорошо согласуется

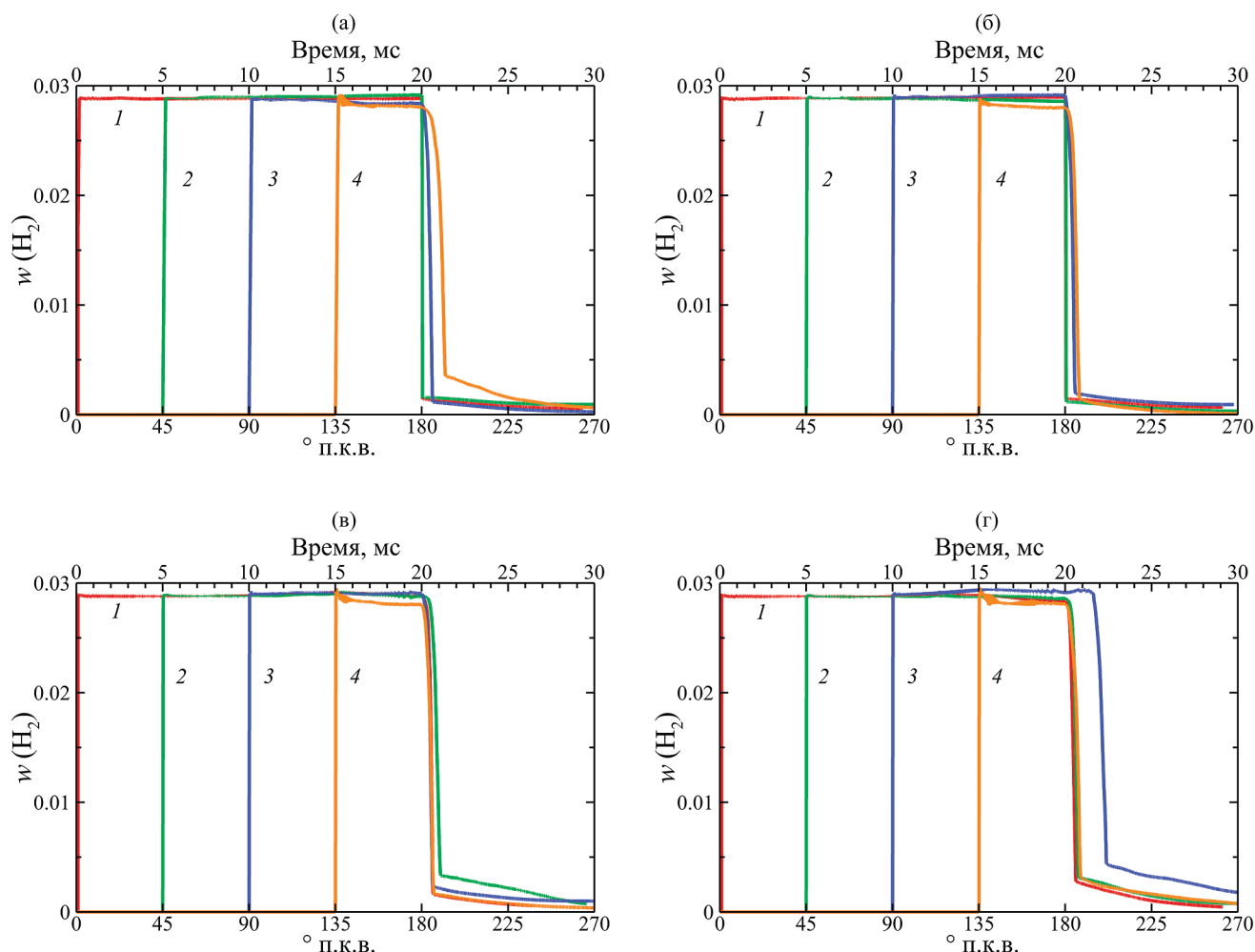


Рис. 8. Изменение во времени массовой доли водорода в цилиндре, $w(\text{H}_2)$, в случае поджига при 180° п.к.в. для следующих условий впрыска: под давлением 20, 60, 100 и 140 атм (фрагменты а–г) в моменты времени, соответствующие 0° , 45° , 90° и 135° п.к.в. (кривые 1–4, соответственно, на каждом фрагменте).

с ходом индикаторных диаграмм: в случае детонационного сгорания доля сгоревшего водорода изменяется практически скачкообразно, а для дефлаграционного горения изменение доли сгоревшего водорода происходит медленнее. Во втором случае ход кривой можно разделить на два участка, соответствующие двум режимам: рост доли сгоревшего водорода по массе с большой скоростью и очень медленный рост. Первый режим отвечает процессу сгорания при распространении фронта горения по камере сгорания и завершается достижением фронта ее стенок, а второй – процессу догорания водорода, содержащегося в продуктах, заполняющих камеру после прохождения фронта горения.

Для количественного определения доли несгоревшего водорода обратимся к кривым, отражающим изменение во времени массовой доли во-

дорода в цилиндре и представленным на рис. 8. Расчет массовой доли происходил так же, как это было сделано для рис. 2. Согласно рис. 8, массовая доля водорода при впрыске резко доходит до необходимого значения, соответствующего стехиометрическому составу смеси с воздухом в цилиндре. Далее, по мере перемешивания массовая доля водорода не изменяется, а после срабатывания искры она резко уменьшается и по мере протекания горения после достижения фронтом стенок камеры демонстрирует медленное снижение. Определим степень недогорания водорода как отношение массы водорода при 250° п.к.в. к массе водорода при 180° п.к.в. и обозначим ее как δ_m . Угол 250° п.к.в. при этом выбран произвольно и условно отражает окончание протекания горения, в особенности для случаев интенсивного протекания сгорания.

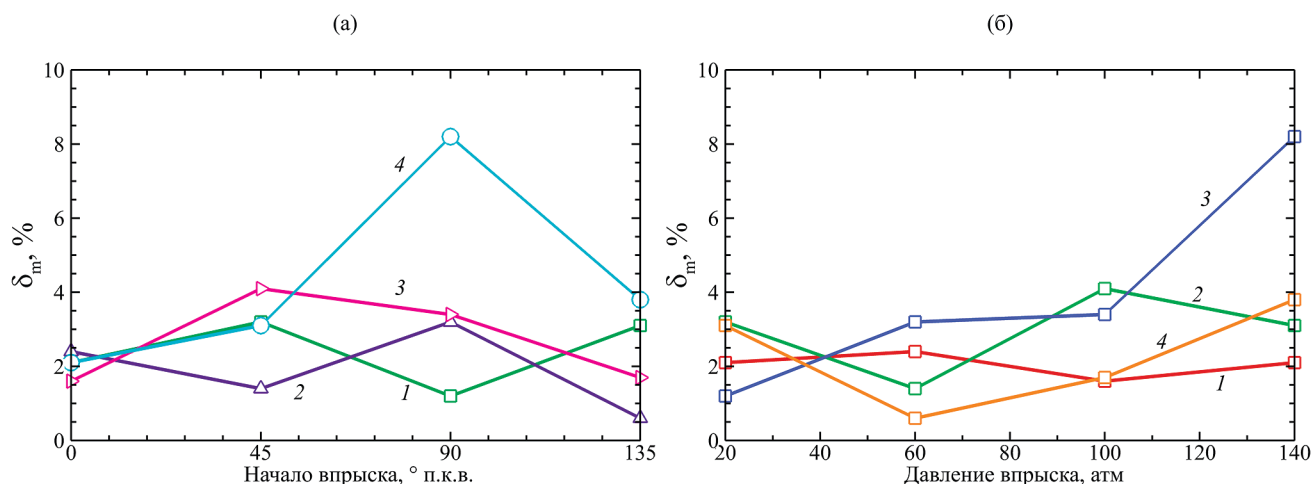


Рис. 9. Зависимость степени недогорания водорода по массе, δ_m , от времени начала впрыска (фрагмент а, кривые 1–4 соответствуют начальным давлениям 20, 60, 100 и 140 атм) и давления впрыска (фрагмент б, кривые 1–4 соответствуют временам начала впрыска 0°, 45°, 90° и 135° п.к.в.).

Отметим, что массовую долю водорода можно перевести в мольную согласно формуле [24] $Y_s = (w_s \mu_s) (\sum w_i / \mu_i)^{-1}$, где Y_s – мольная доля s -го компонента (водорода), μ_i – молярная масса i -го компонента смеси. При этом эволюция во времени объемной доли имеет схожий вид с ходом временной зависимости массовой доли (рис. 8). В результате впрыска значение мольной доли составляет около 0.3, т.е. соответствует стехиометрии. Как показали расчеты, определение недогорания водорода не по массовой, а по мольной доле не сильно отличается от первого варианта расчета.

На рис. 9 показаны результаты определения степени недогорания водорода по массе, δ_m . Видно, что почти во всех рассмотренных случаях при варьировании давления и времени начала впрыска в рассматриваемых диапазонах этих значений уровень недогорания не превышает 4%, что является удовлетворительным результатом. При этом соответствующие зависимости являются немонотонными и степень недогорания может изменяться по мере варьирования данных параметров впрыска. Максимальное недогорание, составляющее 8.2%, наблюдается для давления впрыска в 140 атм и времени начала впрыска 90° п.к.в. Отметим, что при рассмотрении рис. 3 (степень однородности), рис. 6 (индикаторные диаграммы), рис. 7 (доля сгоревшего топлива), рис. 8 (массовая доля водорода) и рис. 9 (степень недогорания) становится очевидной связь процесса перемешивания с окончательным результатом –

величиной степени недогорания. Так, эти рисунки показывают следующие варианты с хуже всего перемешанной смесью, наиболее медленным горением и в конечном счете с наибольшей степенью недогорания: 20 атм и 135° п.к.в. (оранжевые кривые на рис. 3, 6, 7, 8, 9б); 100 атм и 45° п.к.в. (зеленые кривые на тех же рисунках); 140 атм и 90° п.к.в. (синие кривые на тех же рисунках). При этом для всего рассмотренного диапазона времени начала импульсной подачи водорода наилучший уровень перемешанности и недогорания обеспечивается при давлении 60 атм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе рассмотрено влияние давления впрыска и времени начала впрыска водорода в камеру сгорания двигателя с искровым зажиганием на степень однородности смеси водорода с воздухом и уровень недогорания водорода. Показано, что степень однородности непосредственно влияет на уровень недогорания: чем меньше степень однородности на момент поджига, тем больше недогорание водорода. Кроме того, показано, что для обеспечения наиболее эффективного протекания горения (высокой скорости горения и малого недогорания) важно организовать процесс подготовки смеси таким образом, чтобы состав смеси вблизи искры был близок к стехиометрическому. Сделаны следующие важные выводы:

1. Для получения наиболее однородной смеси ранний впрыск (0°–90° п.к.в.) лучше осуществлять

под малым давлением (около 20 атм), а поздний впрыск (135° п.к.в.) — под высоким (100 атм).

2. Самое быстрое и интенсивное горение (детонационный режим) имеет место при малых давлениях впрыска (20–60 атм) и ранних временах впрыска 0° – 45° п.к.в.). Такой процесс происходит при горении однородно перемешанной смеси стехиометрического состава.

3. Меньшая степень однородности смеси на момент поджига приводит к более медленному горению.

4. Несмотря на то, что во всех рассмотренных режимах в камеру сгорания подается столько водорода, сколько необходимо для образования смеси с воздухом стехиометрического состава, горение протекает различным образом при разных давлениях и временах начала импульсной подачи водорода в камеру.

Полученные в работе результаты указывают на возможные пути оптимизации процесса сжигания водорода в камере сгорания двигателя с искровым зажиганием путем варьирования параметров, характеризующих прямую подачу водорода, а именно давления и момента времени начала подачи, оказывающих существенное влияние на степень однородности формируемой смеси, режим горения и недогорание.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ОИВТ РАН на выполнение госзадания (тема № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 66.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2208012X>
2. Медведев С.П., Максимова О.Г., Черепанова Т.Т. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 73.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22110085>
3. Фролов С.М., Иванов В.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 68.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21040075>
4. Wei H., Hu Z., Ma J. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 34. P. 12905.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.031>
5. Duan Y., Sun B., Li Q. et al. // Energy Convers. Manag. 2023. V. 291. № 117267.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117267>
6. Park C., Kim Y., Oh S. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 50. P. 21552.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.274>
7. Fu Z., Gao W., Li Y. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 51. P. 19700.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.041>
8. Yosri M., Palulli R., Talei M. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 46. P. 17689.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.228>
9. Lai F., Sun B., Wang X. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 20. P. 7488.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.091>
10. Anticaglia A., Balduzzi F., Ferrara G. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 83. P. 32553.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.339>
11. Zhao F., Sun B., Yuan S. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 49. Part B. P. 713.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.039>
12. Babayev R., Andersson A., Dalmau A.S., Im H.G., Johansson B. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 35. P. 18678.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.223>
13. Conaire M.O., Curran H.J., Simmie J.M., Pitz W.J., Westbrook C.K. // Intern. J. Chem. Kinet. 2004. V. 36. № 11. P. 603.
<https://doi.org/10.1002/kin.20036>
14. Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М. Метод крупных частиц в газовой динамике. М.: Наука, 1982.
15. Liberman M.A., Ivanov M.F., Valiev D.M., Eriksson L.E. // Combust. Sci. Technol. 2006. V. 178. № 9. P. 1613.
<https://doi.org/10.1080/00102200500536316>
16. Зайченко В.М., Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Цып-лаков А.И. // Изв. РАН. Энергетика. 2018. № 4. С. 87.
<https://doi.org/10.31857/S000233100002367-7>
17. Смыгалина А.Е., Киверин А.Д., Зайченко В.М., Цып-лаков А.И. // Инж.-физ. журн. 2022. Т. 95. № 1. С. 169.
<https://doi.org/10.1007/s10891-022-02478-y>
18. Smygalina A.E., Kiverin A.D. // J. Zhejiang Uni. Sci. A. 2022. V. 23. № 10. P. 838.
<https://doi.org/10.1631/jzus.A2200217>
19. Киверин А.Д., Смыгалина А.Е. // Теплофизика высоких температур. 2022. Т. 60. № 1. С. 103.
<https://doi.org/10.31857/S0040364422010197>
20. Ivanov M.F., Kiverin A.D., Yakovenko I.S., Liberman M.A. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 36. P. 16427.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.124>
21. Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Яковенко И.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 9.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2008004X>
22. Смыгалина А.Е., Киверин А.Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 63.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22110127>
23. Heywood J.B. Internal Combustion Engine Fundamentals. New York: McGraw-Hill, 1988.
24. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. М.: Физматлит, 2006.

COMBUSTION REGIMES OF HYDROGEN AT ITS DIRECT INJECTION INTO THE INTERNAL COMBUSTION ENGINE CHAMBER

A. E. Smygalina*, A. D. Kiverin

Joint institute for high temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**E-mail: smygalina-anna@yandex.ru*

The paper is dedicated to the analysis of processes in the combustion chamber of spark ignition engine under direct jet injection of hydrogen during compression stroke. By means of numerical modeling the features of hydrogen mixing with air and its combustion after the spark ignition at the instant when piston reaches top dead center (TDC) are investigated. Combustion regimes developing under the variation of injection pressure: from 20 to 140 atm, and start of injection, from 180° to 45° crank angle (CA) before TDC, are considered. In all cases the mass of hydrogen necessary for the formation of stoichiometric mixture with air during injection into the combustion chamber is supplied. It is received that the most uniform mixture by the instant of ignition is formed at advanced injection (180°–135° CA before TDC) under a relatively low pressure (20–60 atm). The ignition of uniform mixture in the conditions considered leads to detonation regime of combustion. Lower degree of mixture uniformity corresponds to slow, deflagration, regime of combustion. It is important to note that non-uniformity of mixture specifies the uncertainty of formation of a certain combustion regime depending on the local mixture composition in the vicinity of a spark. Herewith, the slowest combustion regime provides the maximum hydrogen combustion incompleteness, up to 8.2%. Generally, the considered ranges of injection pressure and start of injection lead to satisfactory levels of hydrogen combustion incompleteness, less than 4%.

Keywords: hydrogen, spark ignition engine, direct injection, mixing, combustion incompleteness, numerical modeling.

REFERENCES

1. A.M. Tereza, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov, A.S. Betev, S.P. Medvedev, and S.V. Khomik, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (4), 686 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040297>
2. S.P. Medvedev, O.G. Maximova, T.T. Cherepanova, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov, A.M. Tereza, and S.V. Khomik, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (6), 1112 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060082>
3. S.M. Frolov and V.S. Ivanov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (2), 318 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121020184>
4. H. Wei, Z. Hu, J. Ma, W. Ma, S. Yuan, Y. Hu, K. Hu, L. Zhou, and H. Wei, *Int. J. Hydrogen Energy* **48** (34), 12905 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.031>
5. Y. Duan, B. Sun, Q. Li, X. Wu, T. Hu, and Q. Luo, *Energy Convers. Manag.* **291**, 117267 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117267>
6. C. Park, Y. Kim, S. Oh, J. Oh, Y. Choi, H. Baek, S.W. Lee, and K. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy* **47** (50), 21552 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.274>
7. Z. Fu, W. Gao, Y. Li, X. Hua, J. Zou, and Y. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **48** (51), 19700 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.041>
8. M. Yosri, R. Palulli, M. Talei, J. Mortimer, F. Poursadegh, Y. Yang, and M. Brear, *Int. J. Hydrogen Energy* **48** (46), 17689 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.228>
9. F. Lai, B. Sun, X. Wang, D. Zhang, Q. Luo, and L. Bao, *Int. J. Hydrogen Energy* **48** (20), 7488 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.091>
10. A. Anticaglia, F. Balduzzi, G. Ferrara, M. De Luca, D. Carpentiero, A. Fabbri, and L. Fazzini, *Int. J. Hydrogen Energy* **48** (83), 32553 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.339>
11. F. Zhao, B. Sun, S. Yuan, L. Bao, H. Wei, and Q. Luo, *Int. J. Hydrogen Energy* **49**, Part B, 713 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.039>
12. R. Babayev, A. Andersson, A.S. Dalmau, H.G. Im, and B. Johansson, *Int. J. Hydrogen Energy* **46** (35), 18678 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.223>
13. M.O. Conaire, H.J. Curran, J.M. Simmie, W.J. Pitz, and C.K. Westbrook, *Int. J. Chem. Kinet.* **36** (11), 603 (2004).
<https://doi.org/10.1002/kin.20036>
14. O.M. Belotserkovskii and Yu.M. Davydov, *Large-Particle Method in Gas Dynamics* (Nauka, Moscow, 1982) [in Russian].
15. M.A. Liberman, M.F. Ivanov, D.M. Valiev, and L.E. Eriksson, *Combust. Sci. Technol.* **178** (9), 1613 (2006).
<https://doi.org/10.1080/00102200500536316>
16. V.M. Zaichenko, A.D. Kiverin, A.E. Smygalina, and A.I. Tsyplakov, *Thermal Engineering* **65** (13), 1009 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S0040601518130141>

17. A.E. Smygalina, A.D. Kiverin, V.M. Zaichenko, and A.I. Tsyplakov, *J. Eng. Phys. Thermophys.* **95** (1), 168 (2022).
<https://doi.org/10.1007/s10891-022-02478-y>
18. A. E. Smygalina and A. D. Kiverin, *Journal of Zhejiang University Science A* **23** (10), 838 (2022).
<https://doi.org/10.1631/jzus.A2200217>
19. A.D. Kiverin and A.E. Smygalina, *High Temperature* **60** (1), 94 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S0018151X22010138>
20. M.F. Ivanov, A.D. Kiverin, I.S. Yakovenko, and M.A. Liberman, *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (36), 16427 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.124>
21. A.D. Kiverin, A.E. Smygalina, and I.S. Yakovenko, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14** (4), 607 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040168>
22. A.E. Smygalina and A.D. Kiverin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (6), 1102 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060124>
23. J.B. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals* (McGraw-Hill, New York, 1988).
24. J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation* (Springer, Berlin, 2006).

УДК 535.71

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПОСЛОЙНОГО ГОРЕНИЯ В СМЕСЯХ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ С АЛЮМИНИЕМ И ЕГО ПЕРЕХОД В КОНВЕКТИВНОЕ

© 2024 г. В. Е. Храповский^{1*}, В. Г. Худавердиев^{1,2}, А. А. Сулимов¹,
П. В. Комиссаров¹, С. С. Басакина¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия²Институт радиационных проблем Министерства науки и образования Азербайджанской
Республики, Баку, Азербайджан

*E-mail: khrapovsky@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023

После доработки 14.11.2023

Принята в печать 20.11.2023

Изучалось возникновение послойного горения и переход его в конвективное в смесях аммиачной селитры с алюминием насыпной плотности. Эксперименты проводились в манометрической бомбе с регистрацией давления. Пористость образцов составляла 0.55–0.59, размер частиц селитры 20–40 и 250–630 мкм, содержание алюминия изменялось от 8% до 47%. Использовался алюминий двух марок: сферический АСД-4 и чешуйчатый ПАП-2. Показано, что поджигание смесей происходит при давлении воспламенителя, близком к пороговому (минимальному) значению или выше него. Измерены величины порогового давления при различных размерах частиц аммиачной селитры, для разных марок и концентраций алюминия. Определены значения давления и времени, при которых возникают послойный и конвективный режимы горения. Показано, что замена алюминия АСД-4 на ПАП-2 приводит к существенному (на порядок и более) уменьшению порогового давления и давлений, при которых начинаются послойный и конвективный режимы горения.

Ключевые слова: послойное горение, конвективное горение, аммиачная селитра, алюминий, пороговое давление воспламенителя.

DOI: 10.31857/S0207401X24080109

ВВЕДЕНИЕ

Длительное время считалось, что аммиачная селитра (АС) является безопасной при хранении. Однако многочисленные аварии при ее производстве и хранении, сопровождающиеся переходом горения во взрыв, начиная с 1916 г. в Нью-Джерси (США) и в последнее время – в 2020 г. в Бейруте (Ливан) и в 2022 г. в Уинстон Сейдем (США) [1, 2] – свидетельствуют об обратном. Известно [3], что начальной стадией развития взрыва в энергетических порошкообразных составах является переход послойного горения (ПГ) в конвективное (КГ). Интенсивные исследования этого процесса, результаты которых описаны в работах [3, 4], проводились в 1960–1970 гг. на инициирующем ВВ (гремучая ртуть), бризантных ВВ (тротил, тэн, гексоген и др.) и на смесевых составах на основе перхлоратов аммония и калия. Сжигание осуществлялась обычно в манометрических

бомбах. Размер используемых частиц варьировался от 5–20 до 500 мкм, удельная площадь поверхности – от 0.05–0.07 до 0.7–1 м²/г. Диаметр изучаемых образцов составлял 5–10 мм, высота – 40–70 мм, пористость изменялась от 3 до 50%, газопроницаемость – от 10⁻⁵ до 10⁻³ Дарси (1 Дарси ≈ 1 мкм²). Боковая поверхность и нижний торец образцов были забронированы. Воспламенение верхнего торца осуществлялось либо нихромовой проволокой, либо продуктами сгорания навески дымного ружейного пороха, создававшей небольшое начальное давление. Его регистрация проводилась с помощью пьезокварцевых или тензометрических датчиков давления обычно на шлейфовых осциллографах с частотой не более 15 кГц. В отдельных опытах одновременно с записью давления осуществлялась оптическая съемка процесса через прозрачные окна манометрической бомбы. На начальной стадии

заряды горели в послойном режиме. Скорость нарастания давления в бомбе составляла 0.01–1.0 МПа/мс. При переходе горения в конвективный режим она возрастала в несколько раз. В качестве основной характеристики, определяющей возникновение конвективного горения, была принята величина критического давления срыва послойного горения (P_c): значение давления на стадии послойного горения образца, при котором темп его нарастания начинал резко увеличиваться (в 3–7 и более раз). Установлено, что величина P_c зависит от состава, пористости, газопроницаемости, диаметра и длины заряда, а также от размера используемых частиц. Была проведена классификация различных ВВ по степени их устойчивости, выявлено влияние плавления и начального заполнения пор азотом на величину давления срыва.

В работе [5] показана возможность перехода послойного горения в конвективное при низких давлениях (0.5–0.7 МПа) на образцах, спрессованных из гранул семиканального пироксилинового пороха марки 5/7 с плотностью 1.34–1.47 г/см³ (пористостью 7–15%). Установлено, что покрытие гранул по боковой поверхности пленкой поливинилбутирала толщиной ~35 мкм приводит к увеличению длительности послойного горения и снижению величины P_c . Результаты исследований возникновения и развития конвективного режима горения и его перехода во взрывной процесс в смесях аммиачной селитры с углем и алюминием насыпной плотности описаны в работах [6–9]. Опыты проводились в манометрической бомбе и в щелевых оболочках с одновременной оптической регистрацией процесса и измерениями давления. Изучалось влияние величины давления, создаваемого воспламенителем, начальной высоты заряда, размера частиц и массовых долей окислителя и горючего на интенсивность подъема давления в смеси и скорость распространения процесса. Было введено понятие порогового давления воспламенителя (P_{ii}) как минимального, при котором осуществляется воспламенение смеси. Определены величины P_{ii} для смесей аммиачной селитры с углем. Построена его зависимость от концентрации угля при разных размерах частиц нитрата аммония: 20–40 и 250–630 мкм. Отмечено существование порогового давления для смесей аммиачной селитры с алюминием марки АСД-4, однако его значения не приводятся. В работе [10] приведены результаты

численного моделирования роста давления при переходе конвективного горения смесей на основе аммиачной селитры в детонацию. Полученные результаты сравнивались с экспериментальными данными. Строились пространственные профили давления и объемной доли к-фазы в разные моменты времени в зарядах различной длины.

Следует отметить, что в работах [6–10] основное внимание уделялось исследованию перехода конвективного горения в детонацию. Условия, при которых начинается послойное горение (до или после сгорания воспламенителя), значения величин давления и времени, при которых происходит его протекание, длительность его развития, интенсивность изменения давления не определялись. Также не определялись значения давления P_c и времени t_c срыва послойного горения. Однако вышеперечисленные параметры необходимо знать как для понимания критических условий, при которых происходит смена режима горения, так и для более точного моделирования обсуждаемых процессов.

Цель данной работы состояла в изучении закономерностей возникновения и развития послойного и конвективного горения в смесях аммиачной селитры с алюминием. Задача исследования заключалась в измерении кривых зависимости $P_c(t_c)$ в манометрической бомбе при горении смесей разных составов, их анализе, определении порогового давления воспламенителя, его влияния на значения давления и времени, при которых начинается послойное горение и происходит его переход в конвективное.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились в манометрической бомбе объемом ~100 см³, схема которой приведена на рис. 1. Использовалась аммиачная селитра производства французской фирмы Grande Paroisse Company, Total Fina Elf Group, при применении которой произошел аварийный взрыв на заводе AZF в г. Тулуза (2001 г.). Аммиачная селитра представляла собой пористые сферические гранулы со средним размером 1–2 мм. Ее гравиметрическая плотность составляла в среднем 700 кг/м³, а максимальная (ρ_{max}) – 1.725 кг/м³. Гранулы измельчались. Применялись две фракции селитры с размерами частиц (d_{AC}) 20–40 и 250–630 мкм. Величина удельной площади поверхности АС ($S_{уд AC}$), рассчитанная по формуле

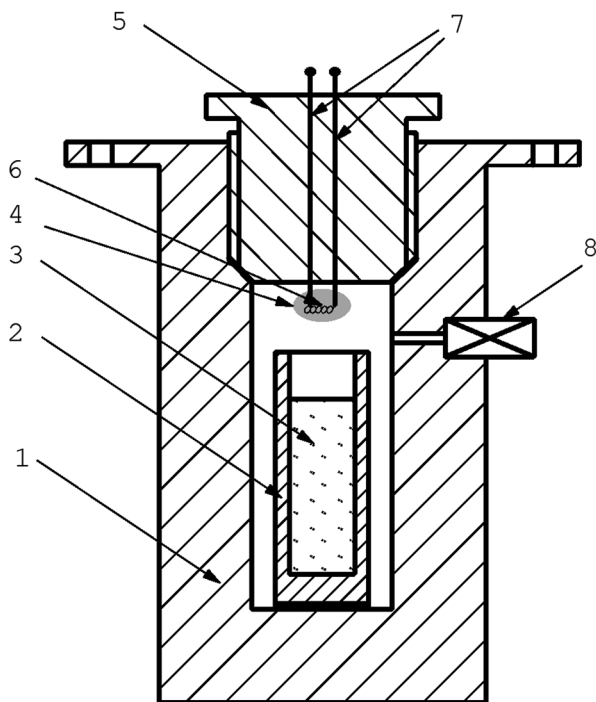


Рис. 1. Схема манометрической бомбы: 1 – стенки бомбы, 2 – металлический стаканчик, 3 – исследуемый состав, 4 – воспламенитель, 5 – крышка бомбы, 6 – нихромовая спираль, 7 – электрические вводы, 8 – датчик давления.

$$S_{\text{уд АС}} = 6/d_{\text{АС}} \rho_{\text{max}}, \quad (1)$$

составляла 0.09–0.17 и 0.006–0.014 м²/г соответственно. Перед смешиванием АС тщательно сушилась до прекращения потери веса.

Использовались следующие марки алюминия: АСД-4 со средним размером сферических частиц ~2–8 мкм и удельной поверхностью $S_{\text{уд АСД-4}} \sim 0.4$ –0.6 м²/г [11]; ПАП-2 с чешуйчатыми частицами толщиной свода ~0.12–0.16 мкм и линейными размерами от 10–20 до 50–100 мкм. Его удельная поверхность $S_{\text{уд ПАП-2}}$ составляла ~1 м²/г [12].

Селитра и алюминий тщательно перемешивались в нужной пропорции. Смесь порционно насыпалась в канал 2 (рис. 1) металлического стаканчика диаметром 16 мм и глубиной 65 мм. Высота смеси 3 составляла 48–50 мм, масса – 7.1 г, пористость – 55–59%. Стаканчик с образцом располагался внутри манометрической бомбе объемом ~100 см³.

Поджигание смеси осуществлялось воспламенителем 4 (рис. 1), расположенным на крышке бомбы 5. В качестве основного состава использовался измельченный дымный ружейный порох

(ДРП-3) с размером частиц меньше 50 мкм и весом 0.5 г. Порох поджигался нихромовой спиралью 6, подсоединенной к изолированным от крышки электрическим вводам 7, и создавал в объеме давление $P_i \sim 0.8$ МПа. Регулирование величины P_i осуществлялось за счет сжигания совместно с основным воспламенителем дополнительных навесок смеси пороха марки ДРП-3 с тонкосводным пироксилиновым порохом марки “Сокол” в равных долях. Зазоры между крышкой бомбы с ее стенками и с электрическими вводами тщательно уплотнялись для исключения протечек, образующихся в опытах продуктов сгорания. Регистрация изменения давления от времени осуществлялась пьезокварцевыми датчиками 8 марки Т-6000 с частотой дискретизации сигнала 200 кГц. Интервал времени от момента окончания приготовления смеси до проведения опыта составлял около 30 мин. Погрешность измерения давления не превышала 5–8%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследуемые составы начинали гореть в полслойном режиме, если давление воспламенителя равнялось или превышало некоторое пороговое значение P_{it} . После его достижения (точка I_{it} с координатами P_{it} , t_{it} , кривая 1 рис. 2) давление сначала снижалось из-за охлаждения продуктов сгорания воспламенителя стенками манометри-

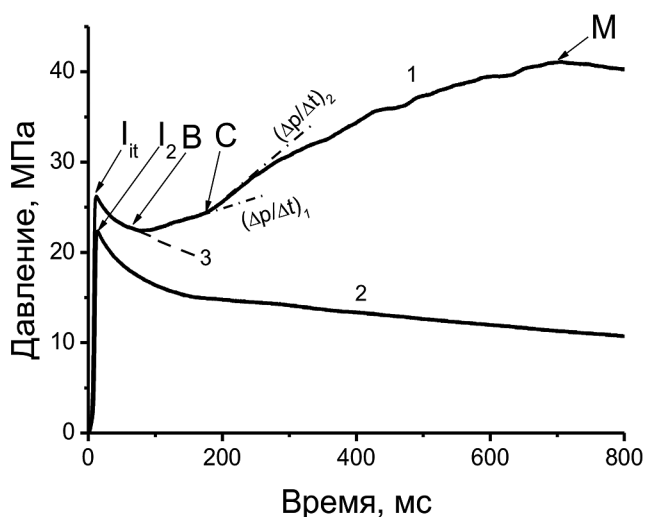


Рис. 2. Характерные записи изменения давления во времени в манометрической бомбе при горении смеси 92 вес.% NH_4NO_3 + 8 вес.% АСД-4 при давлении воспламенителя, близком к пороговому – кривая 1 (опыт № 695), ниже порогового – кривая 2 (опыт № 693); 3 – кривая, аппроксимирующая спад давления от сгорания воспламенителя.

Таблица 1. Значения давлений и времен возникновения послойного и конвективного горения в смесях нитрата аммония с алюминием разного состава

№ опыта	Марка алюминия	Размер частиц селитры d_{AC} , мкм	Состав смеси NH_4NO_3/Al , вес. %	P_{ii} , МПа	t_{ii} , мс	P_b , МПа	t_b , мс	P_c , МПа	t_c , мс	t_d , мс	$(\Delta p/\Delta t)_1$, МПа/мс	$(\Delta p/\Delta t)_2$, МПа/мс
695	АСД-4	20–40	92/8	26.2	12.2	24.7	57.1	24.7	187	130	0.024	0.060
661			82/18	11.4	9	8.6	206	9.4	320	114	0.02	0.053
669			53/47	1.6	10	0.59	375	1.4	2431	2056	0.0005	0.005
692		250–630	92/8	21.6	10.6	17.1	102	17.4	281	179	0.012	0.041
687			69/31	4.1	18	1.4	703	1.3	3250	2547	0.000	0.00013
690			53/47	1.5	20	0.97	120	1.6	1300	1189	0.00069	0.00024
711	ПАП-2	20–40	82/18	0.95	7	0.95	7	0.95	24	17	0.000	0.02

ческой бомбы и металлического стаканчика, а также их фильтрации в поры образца. Возникновение горения смеси приводило к изменению зависимости $p(t)$ от спадающей на возрастающую. Для определения значений давления P_b и времени t_b , при которых начиналось послойное горение, проводилась экстраполяция кривой снижения давления воспламенителя (штриховая кривая 3) до момента изменения темпа нарастания давления на кривой 1 (точка С). За возникновение ПГ принимался момент, соответствующий точке В с координатами P_b, t_b , после которого происходило отклонение реальной кривой от экстраполированной. Такое отклонение свидетельствует об увеличении давления за счет дополнительного поступления газов и тепла от горения смеси. После возникновения послойного горения давление в бомбе еще некоторое время снижалось до достижения локального минимума. Дальнейшее развитие ПГ происходило в условиях нарастающего давления с разными интенсивностями его подъема $(\Delta p/\Delta t)$. При анализе записей $p(t)$ измерялось среднее значение скорости его роста на начальной, $(\Delta p/\Delta t)_1$, и последующей стадиях, $(\Delta p/\Delta t)_2$. Согласно проведенным ранее исследованиям [3, 4], принималось, что повышение $\Delta p/\Delta t$ связано с переходом послойного горения в конвективное. Определялись значения давления P_c и времени t_c (точка С), при которых начиналось заметное (в 3 и более раза) увеличение интенсивности роста давления. По значениям времен начала послойного (t_b) и конвективного (t_c) горения рассчитывалась длительность протекания послойного горения (от точки В до точки С) как разница между ними: $t_d = t_c - t_b$.

За счет распространения конвективного режима и догорания образующейся взвеси давление

повышалось до максимального значения, после которого начинало снижаться из-за уменьшения поверхности горения и охлаждения образовавшихся продуктов. Определялись величина максимального давления P_m и время его достижения t_m (точка М).

При давлении воспламенителя ниже порогового (точка I_2 , кривая 2 рис. 2) послойного и конвективного горения не возникало. Давление только снижалось из-за охлаждения продуктов сгорания. Смесь уплотнялась и частично разлагалась.

В статье приводятся результаты определения P_{ii} , которые были получены для каждого состава в результате нескольких экспериментов с разными навесками воспламенителя. Исследовалось влияние концентрации алюминия, его марки, размера частиц аммиачной селитры на величину порогового давления воспламенителя P_{ii} , значения давлений P_b, P_c и времен t_b, t_c , при которых возникают послойный и конвективный режимы горения. Определялась интенсивность нарастания давления при их протекании, которая зависела от состава смеси. В отдельных случаях ее изменение при переходе послойного горения в конвективное происходит не так резко, как показано на рис. 2. Критерием для перехода ПГ в КГ служило увеличение отношения $(\Delta p/\Delta t)_2$ к $(\Delta p/\Delta t)_1$ в 2.5 и более раза.

Влияние содержания алюминия изучалось в смесях АСД-4 с обеими фракциями аммиачной селитры. Повышение концентрации алюминия с 8 до 47 вес. % позволило на порядок и более (с 26.2 до 1.6 МПа при $d_{AC} = 20-40$ мкм и с 21.6 до 1.5 МПа при $d_{AC} = 250-630$ мкм) снизить величину порогового давления воспламенителя (табл. 1). При этом понижались значения P_b , увеличивались величины t_b , при которых начиналось ПГ, уменьшалась интенсивность подъема давления $(\Delta p/\Delta t)_1$

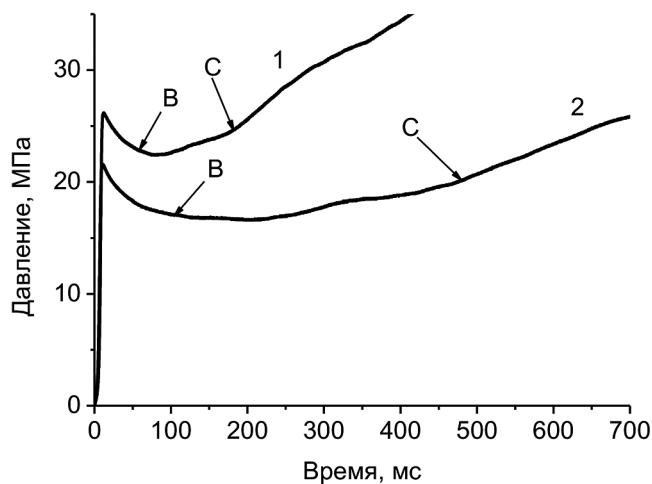


Рис. 3. Диаграммы “давление–время” в манометрической бомбе для смесей 92 вес.% АС + 8 вес.% АСД-4 при следующих размерах частиц АС: 1 – 20–40 мкм (опыт № 695); 2 – 250–630 мкм (опыт № 692).

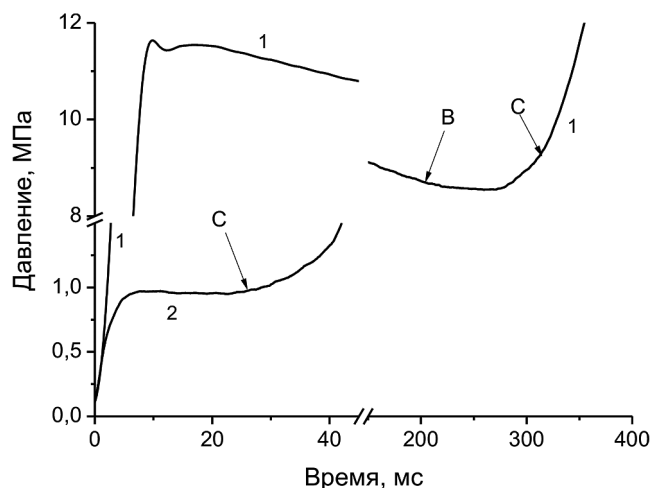


Рис. 5. Изменение зависимости давления от времени при сгорании смесей 18 вес.% АСД-4 + 82 вес.% АС (кривая 1, опыт № 661) и 18 вес.% ПАП-2 + 82 вес.% АС (кривая 2, опыт № 711).

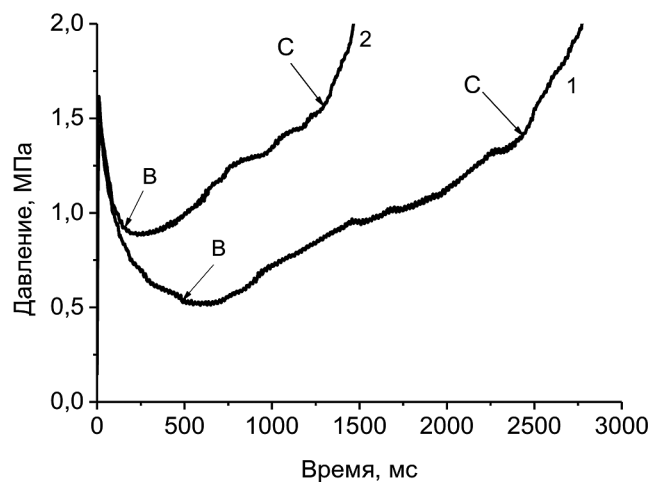


Рис. 4. Записи “давление–время” манометрической бомбе для смесей 47 вес.% АСД-4 + 53 вес.% АС с размерами частиц АС, равными 20–40 мкм (кривая 1, опыт № 669) и 250–630 мкм (кривая 2, опыт № 690).

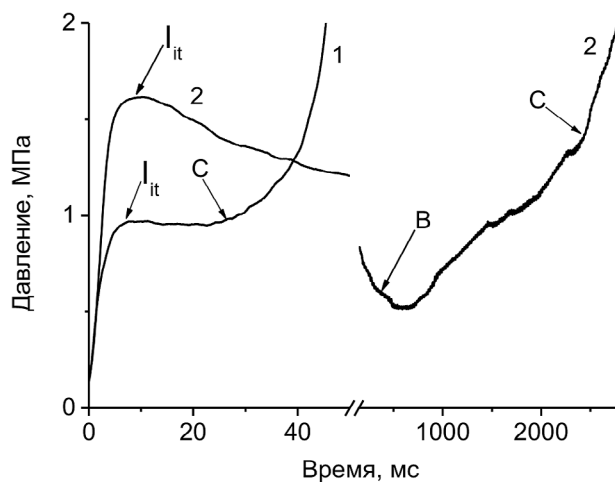


Рис. 6. Записи давления время в манометрической бомбе при сгорании смесей, содержащих 18 вес.% ПАП-2 + 82 вес.% АС (кривая 1, опыт № 711) и 47 вес.% АСД4 + 53 вес.% АС (кривая 2, опыт № 669). Размер частиц АС равен 20–40 мкм.

при его развитии. Конвективное горение началось при давлениях P_c , близких или превышающих значения P_b . Скорость нарастания давления $(\Delta p/\Delta t)_2$ в большинстве опытов снижалась. Отклонение от описанной выше тенденции наблюдалось для состава с размером частиц аммиачной селитры $d_{AC} = 250\text{--}630$ мкм и содержанием алюминия марки АСД-4, равным 31 вес.% (опыт № 687). В этом случае послойное горение протекало при давлении, близком к постоянному, и длительнее. Возможно, это связано с неустойчивым развитием процесса. В параллельном опыте с этой смесью и таким же значением P_{it} послойный и конвективный режимы горения не возникли.

Влияние размера частиц аммиачной селитры исследовалось для смесей с алюминием марки АСД-4. Увеличение размера частиц окислителя привело к снижению пороговых значений давления воспламенителя, что связано с повышением газопроницаемости образцов [3]. Однако условия, при которых начинаются послойное и конвективное горение, длительность протекания послойного горения, темп нарастания давления для смесей с разным размером частиц, зависели от содержания алюминия в смеси.

При концентрации АСД-4 8 вес.% использование крупных частиц селитры привело к сниже-

нию давления P_b , увеличению времени t_b , при котором началось послойное горение (точка B на кривой 2 рис. 3, табл. 1 – опыты № 695 и № 692), и повышению длительности t_d его протекания. Послойное горение развивалось с меньшей скоростью подъема ($\Delta p/\Delta t$)₁. Снизились давление P_c , при котором возникло конвективное горение (точка C), и интенсивность нарастания ($\Delta p/\Delta t$)₂ при его распространении.

При увеличенном до 47 вес.% содержании АСД-4 в образцах с крупными частицами АС послойное горение началось раньше при большем значении P_b (точка B на кривой 2 рис. 4, табл. 1 – опыты № 690 и № 669). Его развитие протекало быстрее и сопровождалось увеличенной скоростью подъема давления. Конвективное горение (точка C) возникло примерно при таком же давлении P_c , что для смеси с мелкими частицами, но при меньшем времени t_c .

Влияние марки алюминия на развитие горения изучалось при его концентрации в смеси 18 вес.% и размере гранул аммиачной селитры $d_{AC} = 20–40$ мкм. Замена сферического алюминия марки АСД-4 с размером частиц $\sim 2–8$ мкм на чешуйчатый марки ПАП-2 с меньшей толщиной свода и увеличенной удельной поверхностью позволила существенно снизить (с 11.4 до 0.95 МПа) величину порогового давления воспламенителя P_{it} (кривые 1 и 2 рис. 5, опыты № 661 и № 711 табл. 1). Послойное горение началось раньше ($t_b \approx 7$ мс) – при достижении воспламенителем максимального давления – и протекало при давлении, близком к постоянному значению, равному 0.95 МПа. Существенно сократились время t_c (с 320 до 24 мс) и величина давления P_c (с 9.4 до 0.95 МПа), при которых возник конвективный режим.

Значения P_{it} , P_b и P_c , определенные для смеси с содержанием 18 вес.% алюминия марки ПАП-2, близки аналогичным величинам для смеси с содержанием 47 вес.% алюминия марки АСД-4 (табл. 1 – опыты № 711, № 669). Однако при использовании чешуйчатого алюминия процессы послойного и конвективного горения начинаются раньше (кривые 1, 2 рис. 6).

На основании полученных результатов можно заключить, что использование алюминия марки ПАП-2 вместо АСД-4 повышает опасность возникновения послойного и конвективного горения в смесях с аммиачной селитрой. Определенные для смесей с содержанием 47 вес.% АСД-4 и

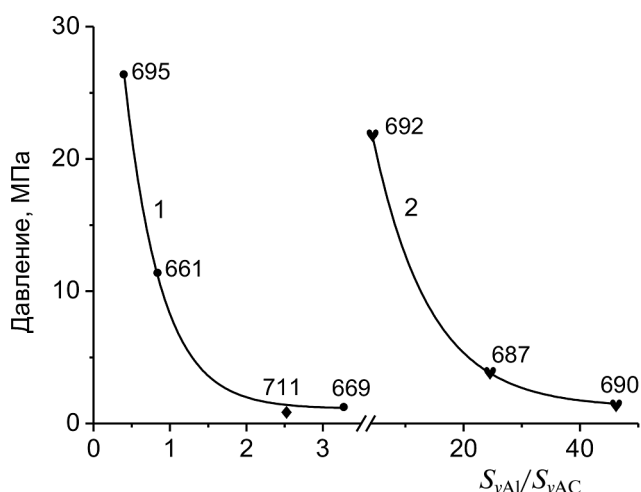


Рис. 7. Изменение порогового давления воспламенителя от отношения площади поверхности частиц алюминия к площади поверхности гранул аммиачной селитры в единице объема смеси (S_{vAl}/S_{vAC}) для образцов с $d_{AC} = 20–40$ мкм (кривая 1) и 250–630 мкм (кривая 2).

18 вес.% ПАП-2 давления срыва послойного горения близки по величине к значениям давления срыва, измеренным для смесей перхлората аммония с горючими добавками [3], что необходимо учитывать при оценке их взрывоопасности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используемые в смеси компоненты обладают заметно различающимися коэффициентами теплопроводности λ . Для аммиачной селитры величина λ_{AC} составляет 0.38–0.42 Вт/(м·К); для алюминия $\lambda_{Al} = 200–220$ Вт/(м·К). Теплопроводность смеси λ_{cm} зависит от ее пористости, коэффициентов теплопроводности составляющих твердых компонент (λ_{AC} , λ_{Al}) и газов, заполняющих поры (λ_g) [13]. Ее вычисления являются трудоемкими и требуют введения нескольких эмпирических коэффициентов. Сравнение рассчитанных для ряда составов значений λ_{cm} с определенными экспериментально показало, что для двойных смесей ее величина (при одинаковых пористости и составе газа в порах) определяется соотношением удельных объемных концентраций используемых компонент, m_{v1}/m_{v2} . Величина λ_{cm} возрастает с увеличением отношения объемного содержания вещества с высокой теплопроводностью к объемному содержанию вещества с низкой теплопроводностью, в нашем случае – m_{vAl}/m_{vAC} . В работах [14–16] было показано, что введение в конденсированную систему теплопроводящих элементов (ТЭ) – медных проволочек – с высоким коэффи-

циентом теплопроводности позволяет увеличить поток тепла к исходному составу. Нагрев и воспламенение происходит в первую очередь на границе контакта системы с ТЭ. Горение распространяется вдоль проволочек со скоростью, в несколько раз превышающей скорость горения исходной смеси.

Вышеописанные результаты показывают, что добавление алюминия к аммиачной селитре увеличивает теплопроводность смеси, величина которой возрастает с повышением его концентрации. Увеличивается поверхность контакта частиц алюминия с поверхностью частиц селитры. Для исследуемых смесей были определены зависимости критического давления воспламенителя P_{it} от отношения площади поверхности частиц алюминия к площади поверхности частиц аммиачной селитры в единице объема (S_{vAl}/S_{vAC}) при разном размере гранул селитры (рис. 7), которые хорошо описываются экспоненциальными функциями. При размере частиц селитры $d_{AC} = 20-40$ мкм экспериментальные данные с алюминием марок АСД-4 и ПАП-2 (опыт № 711) ложатся на одну кривую 1 (рис. 7), которую можно представить формулой

$$P_{it} = 59.0 \exp\left\{-\left(S_{vAl}/S_{vAC}\right)/0.47\right\} + 1.11. \quad (2)$$

Увеличение d_{AC} до 250–630 мкм приводит к смещению кривой P_{it} в сторону больших значений (S_{vAl}/S_{vAC}). Ее зависимость (кривая 2 рис. 7) определяется выражением

$$P_{it} = 32.0 \exp\left\{-\left(S_{vAl}/S_{vAC}\right)/9.77\right\} + 1.21. \quad (3)$$

В обоих случаях повышение отношения S_{vAl}/S_{vAC} ведет к снижению P_{it} .

При использовании в смесях частиц горючего и окислителя с заметно различающимися размерами (250–630 мкм для аммиачной селитры и 2–8 мкм для алюминия марки АСД-4) мелкие гранулы в большом количестве могут располагаться в порах между крупными. В этом случае при малом содержании алюминия (8 вес.%) уменьшается площадь поверхности контакта между частицами металла и окислителя, ухудшается прогрев смеси, что приводит к увеличению времени возникновения послыного горения t_b и длительности его протекания, что наблюдается в опытах № 695 и № 692 при замене мелких гранул селитры на крупные (кривые 1, 2 рис. 3).

При высоком содержании алюминия (47 вес.%) преобладающим для смеси с крупными частицами АС, вероятно, является влияние увеличенного значения отношения площадей поверхности частиц алюминия и селитры, S_{vAl}/S_{vAC} , которое приводит к улучшению прогрева смеси, снижению времен начала послыного и конвективного горения. Этот эффект регистрируется в опытах № 690 и № 669 (кривые 2, 1 рис. 4). Следует отметить, что в смесях с разным размером частиц аммиачной селитры при увеличении отношения S_{vAl}/S_{vAC} величина P_{it} стремится к ~1 МПа, а при его уменьшении до нулевого значения (отсутствие алюминия в смеси) — к ~33–60 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В манометрической бомбе в смесях аммиачной селитры с алюминием насыпной плотности исследовано возникновение послыного горения и его переход в конвективное. Определены величины порогового (минимального) давления воспламенителя, при которых осуществляется их устойчивое поджигание, установлена их зависимость от состава смесей. Показано, что в большинстве случаев послыное горение начинается после сгорания воспламенителя на стадии падения давления. Измерены давления и времена, соответствующие возникновению послыного и конвективного горения. Установлены их зависимости от концентрации и марки алюминия, размера частиц аммиачной селитры. Показано, что замена сферических частиц алюминия марки АСД-4 на чешуйчатые марки ПАП-2 приводит к существенному (на порядок и более) уменьшению значений порогового давления, а также давлений, при которых начинаются послыный и конвективный режимы горения.

Работа выполнена за счет субсидирования, выделенного ФИЦ ХФ РАН на выполнение программы фундаментальных научных исследований РФ (тема № 122040500073-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prugh R.W. // Process Saf. Prog. 2020. V. 39. № 4. P. 12210.
<https://doi.org/10.1002/prs.12210>
2. Wes Y. // Winston-Salem J. 2022. February. № 7. P. 1.
3. Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И. и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.

4. *Беляев А.Ф.* Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М.: Наука, 1968.
5. *Храповский В.Е.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 1.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23030068>
6. *Храповский В.Е., Худавердиев В.Г., Сулимов А.А.* // Горение и взрыв. 2013. Т. 6. № 2. С. 211.
7. *Ермолаев Б.С., Сулимов А.А., Храповский В.Е. и др.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 34.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16020047>
8. *Ермолаев Б.С., Худавердиев В.Г., Беляев А.А. и др.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 2. С. 41.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16020047>
9. *Ермолаев Б.С., Худавердиев В.Г., Беляев А.А. и др.* // Горение и взрыв, 2020. Т.13. № 2. С.80.
<https://doi.org/10.30826/CE20130209>
10. *Ермолаев Б.С., Худавердиев В.Г., Беляев А.А.* // Горение и взрыв. 2015. Т. 8. № 2. С. 234.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16020047>
11. ТУ 1791-007-49421776-2011. Порошок алюминиевый АСД4. М: Стандартиформ, 2011.
12. ГОСТ 549495. Пудра алюминиевая / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии, сертификации. Минск, 2006.
13. *Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. Л.: Энергия, 1974.
14. *Golub G.* // J. Spacecraft. 1965. V 2. № 4. P. 593.
<https://doi.org/10.2514/3.28234>
15. *Caveny L.H., Glick R.L.* // J. Spacecraft. 1967. V. 4. № 1. P. 79.
<https://doi.org/10.2514/3.28813>
16. *Бахман Н.Н., Лобанов И.Н.* // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 10. № 1. С. 46.

THE EFFECT OF ALUMINUM IN ITS MIXTURES WITH AMMONIUM NITRATE ON THE IGNITION OF BURNING AND ITS TRANSITION TO CONVECTIVE BURNING REGIME

V. E. Khrapovskiy^{1*}, V. G. Khudaverdiev^{1,2}, A. A. Sulimov¹, P. V. Komissarov¹, S. S. Basakina¹.

¹ *Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *Institute of Radiation Problem of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

*E-mail: khrapovsky@mail.ru

The ignition of normal layer-by-layer burning and its transition to convective burning regime in mixtures of ammonium nitrate with bulk density aluminum are studied. The experiments in a constant-volume bomb with pressure registration were carried out. The porosity of the samples was 0.55–0.59, the particle size of the ammonium nitrate was varied from 20–40 to 250–630 μm , and the aluminum content varied from 8 to 47 wt %. Aluminum of two grades was used: ASD4 and PAP2. It is shown that mixtures are capable to be ignited at the igniter pressure close to or above the critical (minimum) value. The values of the critical pressure of the igniter, the pressure and time at which burning and convective burning occurs for mixtures with different particle sizes of ammonium nitrate and aluminum and different concentrations are measured. The replacement of aluminum ASD4 with PAP2 leads to a significant (by an order of magnitude or even more) decrease in the values of critical pressure and pressures at which the burning and convective burning begins.

Keywords: burning, convective burning, ammonium nitrate, aluminum, critical ignition pressure.

REFERENCES

1. Prugh R.W. // *Process Safety Progress*. **39** (4), 12210 (2020).
<https://doi.org/10.1002/prs.12210>
2. Wes Y. // *Winston-Salem Journal*. 2022. February. № 7. P. 1.
3. Belyaev A.F., Bobolev V.K., Korotkov A.I. et al. // *Transition of Combustion of Condensed Systems into an Explosion* (Nauka, Moscow, 1973) [in Russian].
4. Belyaev A.F. *Goreniya, Detonation, Rabota Vzryva of Condensed Systems* (Nauka, Moscow, 1968) [in Russian].
5. Khrapovskii V.E. // *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**(2), 439 (2023).
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23030068>
6. Khrapovskii V.E., Khudaverdiev V.G., Sulimov A. A. // *Goren. Vzryv.* **6** (1), 211 (2013).
7. Ermolaev B.S., Sulimov A.A., Khrapovskii V.E. et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **5**(4), 640 (2011).
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16020047>
8. Ermolaev B.S., Khudaverdiev V.G., Belyaev A.A., Sulimov A.A., Khrapovskii V.E., *Russ. J. Phys. Chem. B* **10**(1), 42
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16020047>
9. Ermolaev B.S., Khudaverdiev V.G., Belyaev A.A. et al. // *Goren. Vzryv.* **13** (2), 80 (2020).
<https://doi.org/10.30826/CE20130209>
10. Ermolaev B.S., Khudaverdiev V.G., Belyaev A.A. // *Goren. Vzryv.* **8** (2), 234 (2015).
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16020047>
11. TU (Technical Conditions) 1791-007-49421776-2011: Aluminum Powder ASD-4 (2011).
12. GOST (State Standard) 5494-95: Aluminum Powder (2006).
13. Dulnev G.N., Zarichnyak Yu.P, *Teploprovodnost of mixtures and composite materials. Reference book.* (Energy, Leningrad, 1974) [in Russian].
14. G. Golub. *J. Spacecraft.* **2** (4), 593 (1965).
<https://doi.org/10.2514/3.28234>
15. L.H. Caveny, R.L. Glick. *J. Spacecraft.* **4** (1), 79 (1967).
<https://doi.org/10.2514/3.28813>
16. N.N. Bahman, I.N. Lobanov. *Fiz. Goreniya Vzryva.* **10** (1), 46 (1983).

УДК 534.222.2

ВЛИЯНИЕ МИКРОКАПЕЛЬ ВОДЫ НА РАЗВИТИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ФРОНТА ГОРЕНИЯ ОБЕДНЕННОЙ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В КАНАЛЕ

© 2024 г. И. С. Яковенко^{1*}, А. Д. Киверин¹

¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: yakovenko.ivan@bk.ru

Поступила в редакцию 16.02.2024

После доработки 28.02.2024;

Принята в печать 20.03.2024

В работе с использованием методов численного моделирования рассматривается процесс горения газовой смеси водорода с воздухом в канале с подачей свежей смеси с примесью микрокапель воды. Динамика микрокапель описывается в лагранжевом приближении, что позволяет выявить роль локального взаимодействия капель с поверхностью фронта пламени. Показано, что локальное воздействие капель на фронт пламени может провоцировать генерацию возмущений фронта и интенсифицировать развитие неустойчивости, тем самым обеспечивая интегральный рост скорости горения. С использованием спектрального анализа пространственной структуры фронта пламени в присутствии микрокапель проведен анализ динамики развития отдельных гармоник возмущений фронта и выявлены закономерности его эволюции при воздействии микрокапель воды.

Ключевые слова: горение газовзвесей, микрокапли воды, неустойчивость горения, водород, численное моделирование.

DOI: 10.31857/S0207401X24080111

ВВЕДЕНИЕ

Динамика процесса горения газовых смесей является предметом многочисленных научных исследований ввиду необходимости обеспечения наиболее устойчивых и эффективных режимов горения для создания новых энергетических установок и двигательных устройств. В то же время информация о фундаментальных закономерностях развития горения различных химически активных газовых смесей может быть использована для разработки надежных систем пожаро- и взрывобезопасности. На сегодняшний день распыление мелкодисперсных капель воды — один из наиболее распространенных подходов к пожаротушению, однако влияние дисперсных капель на газофазное горение не до конца изучено. Так, экспериментально показано, что добавление взвешенных капель воды в горючую газовую смесь способно привести к погасанию дефлаграционных и детонационных волн [1, 2], затуханию взрывных волн [3], снижению темпов ускорения пламени и задержке перехода к детонации [4]. В присутствии капель воды в газовой смеси возможно также смещение нижнего концентрационного предела го-

рения в область более богатых составов [5, 6]. Однако при этом в ряде экспериментальных работ наблюдался и обратный эффект, и при добавлении капель воды происходила интенсификация процесса горения [7, 8].

Механизмы, ответственные за ускорение процесса горения при добавлении в газовую среду капель воды, могут быть обусловлены различными факторами. Так, распыление капель приводит к генерации газодинамических возмущений и турбулизации среды, что, в свою очередь, может приводить как к увеличению скорости распространения пламени [9, 10], так и к погасанию в случае смесей, близких к концентрационному пределу горения [11]. Другим возможным сценарием является локальное возмущение фронта пламени при его взаимодействии с каплями воды, неустойчивый рост этого возмущения и соответствующая интенсификация горения [12, 13]. В случае бедных смесей водорода с воздухом фронт горения подвержен развитию как гидродинамической неустойчивости, так и неустойчивости термодиффузионной природы [14]. Влияние двух механизмов определяет высокую восприимчивость процесса горе-

ния обедненных водородно-воздушных смесей к возмущениям фронта пламени, в том числе вызванных внешними факторами, такими как присутствие примесей в газовой смеси.

В работе авторов [15] был проведен ряд вычислительных экспериментов по горению внутри замкнутого объема, заполненного водородно-воздушной смесью обедненного состава (15% водорода в воздухе) с содержанием микрокапель воды, где было показано, что присутствие относительно крупных микрокапель диаметром более 100 мкм способно интенсифицировать горение посредством развития гидродинамической неустойчивости фронта пламени. При этом обнаружено, что существенную роль играет начальное расстояние между каплями, так как им определяется пространственный масштаб возмущений фронта. Так, наиболее интенсивное развитие поверхности пламени наблюдается в случае, когда расстояние между каплями соответствует критической длине волны. В этом случае на поверхности пламени возмущаются быстрорастущие гармоники и интегральная скорость горения смеси увеличивается наиболее существенно. Настоящая работа продолжает анализ, проведенный в работе [15], и посвящена исследованию развития пространственной структуры фронта горения при его распространении в открытом канале с подачей свежей смеси с примесью микрокапель.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим горение водородно-воздушной газовой смеси с содержанием водорода 15% внутри канала, открытого с двух сторон (рис. 1). С одной стороны (слева) в канал подается поток свежей смеси, с противоположной стороны (справа) из канала истекают продукты горения. Такая постановка задачи аналогична рассмотренной ранее в работе [16]. Ширина канала $H = 1$ см, длина канала $L = 2$ см. Вместе со свежей смесью в канал подаются два потока микрокапель воды с диаметром 100 мкм симметрично относительно центра канала (рис. 1). При этом поперечное расстояние между потоками капель (h_d) варьируется от 2 до 4 мм. Продольное расстояние между каплями в каждой из струй (l_d) задавалось равным 1 мм. Начальная скорость микрокапель – 1 м/с. Данные параметры соответствуют средним значениям величин, получаемым при работе спринклерных оросителей, используемых в системах пожаротушения [17].

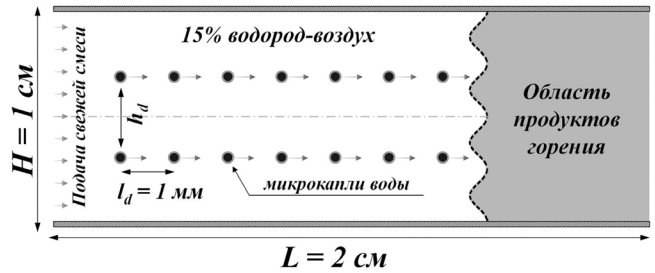


Рис. 1. Постановка задачи о распространении пламени в открытом канале с подачей свежей смеси с примесью взвешенных микрокапель воды: штриховая линия – начальное возмущение, штрих-пунктирная – ось симметрии.

Скорость подачи свежей смеси составляет 32 см/с, что соответствует нормальной скорости горения S_b смеси 15% водорода с воздухом [18]. Боковые стенки канала задавались гладкими (без прилипания потока) и адиабатическими.

В начальный момент времени горение инициируется на границе между свежей смесью и областью продуктов горения при начальной температуре 1500 К. При этом на границе области продуктов задано слабое начальное возмущение по гармоническому закону:

$$x_f(y) = A_0 \cos \left\{ 2\pi n \left(\frac{y}{H} - \frac{1}{2} \right) \right\},$$

где число гармоник $n = 4$, а амплитуда возмущения $A_0 = 0.15$ мм. В результате в канале формируется фронт горения, распространяющийся от правого конца канала к левому, навстречу потоку реагирующей смеси.

В ходе численного моделирования решается полная система уравнений Навье–Стокса с учетом эффектов вязкости, теплопроводности, многокомпонентной диффузии и детальных схем химической кинетики. Ввиду относительно слабой интенсивности горения обедненной смеси водорода с воздухом для экономии вычислительных ресурсов использовано приближение малой сжимаемости [19]. Вычислительный алгоритм решения модельных уравнений соответствует предложенному в работе [20] и имеет второй порядок точности по времени и пространству. Подробнее детали используемых физико-математических моделей и вычислительных подходов описаны в предыдущих работах авторов [15, 16].

Перенос микрокапель воды описывается в лагранжевом приближении, что позволяет воспроиз-

вести влияние локальных эффектов при взаимодействии отдельных капель с фронтом горения. В модели межфазного взаимодействия учитывался взаимный обмен импульсом и энергией между каплями и газом. Сопротивление каплей потоку описывалось в соответствии с законом Стокса, где коэффициент сопротивления для сферической капли рассчитывался в приближении Шиллера–Наумана [21]. Нагрев и испарение микрокапель учитывались путем решения системы уравнений для массы капли, температуры жидкости, температуры окружающего газа и концентрации водяного пара [22]. Химическая кинетика окисления водорода описывается детальной схемой, приведенной в работе [23], включающей 21 реакцию между восемью химически активными элементарными компонентами. Размер ячейки расчетной области составлял 150 мкм, что соответствует области сходимости решения по нормальной скорости горения и ширине фронта ламинарного пламени для обедненной водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 15% [15]. Расчеты выполнялись с применением разрабатываемой в ОИВТ РАН программной платформы вычислительной газодинамики с открытым исходным кодом NRG [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция фронта горения в канале обусловлена влиянием естественной неустойчивости фронта. Для обедненной водородно-воздушной смеси существенную роль играют гидродинамический и термодиффузионный механизмы развития неустойчивости [14]. Посредством этих механизмов эволюционируют возмущения фронта пламени, определяя пространственное искажение фронта и соответствующее изменение скорости его распространения по реагирующей смеси. При этом, если произвольное возмущение фронта разложить в спектр гармоник, то каждая из них будет характеризоваться различными скоростями нарастания амплитуды. На начальной стадии развития неустойчивости амплитуда каждой гармоники изменяется со временем по экспоненциальному закону: $A_n(t) \sim \exp(\sigma_n t)$, где σ_n – инкремент нарастания амплитуды n -той гармоники.

На рис. 2 приведена дисперсионная кривая зависимости σ_n от n для смеси 15% водорода с воздухом, из вида которой можно заметить, что инкремент σ_n достигает максимума при $n \approx 3.78$, что соответствует критической длине волны наиболее быстро растущей

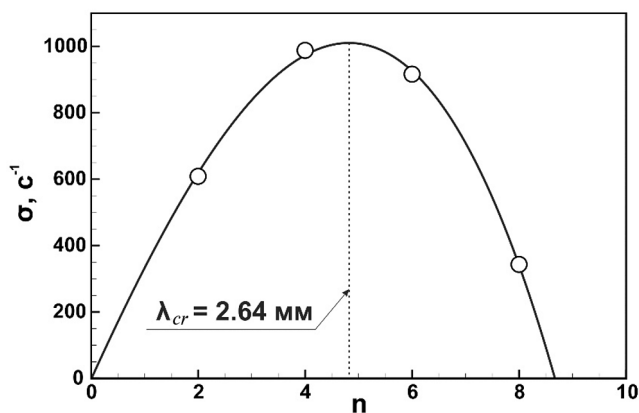


Рис. 2. Дисперсионная кривая неустойчивости фронта пламени смеси 15% водорода с воздухом.

моды $\lambda_{cr} = 2.64$ мм. Таким образом, на начальной стадии развития неустойчивости фронта пламени, наблюдается наиболее быстрый экспоненциальный рост гармоник с длиной волны, равной критической. Дальнейшая эволюция фронта горения определяется нелинейным взаимодействием между гармониками и последующей нелинейной стабилизацией фронта [16]. На стадии нелинейной стабилизации доминируют длинноволновые гармониками, и фронт пламени приобретает вытянутую одномодовую структуру, на боковой поверхности которой развивается вторичная неустойчивость. Данная конфигурация характеризуется наибольшей площадью поверхности фронта горения и, соответственно, максимальной скоростью распространения пламени в невозмущенной среде.

В присутствии микрокапель воды, кроме естественных механизмов зарождения и развития неустойчивости, эволюция фронта горения определяется также локальным взаимодействием между фронтом и микрокаплями воды. Так, наличие каплей воды, взвешенных в несущей газовой фазе, приводит к потерям импульса потока и тепловой энергии на нагрев и испарение капель. Также насыщение зоны горения инертными парами воды в результате испарения каплей может оказывать влияние на кинетику окисления обедненных водородно-воздушных смесей [25]. В случае относительно крупных каплей скорость испарения достаточно мала, и ввиду быстрого прохождения каплей через зону энерговыделения количество паров воды, формируемых в результате испарения, оказывается недостаточным, чтобы оказать существенное влияние на кинетику окисления обедненной водородно-воздушной смеси [26]. Наиболее интенсивно процессы нагрева и испарения происходят уже в

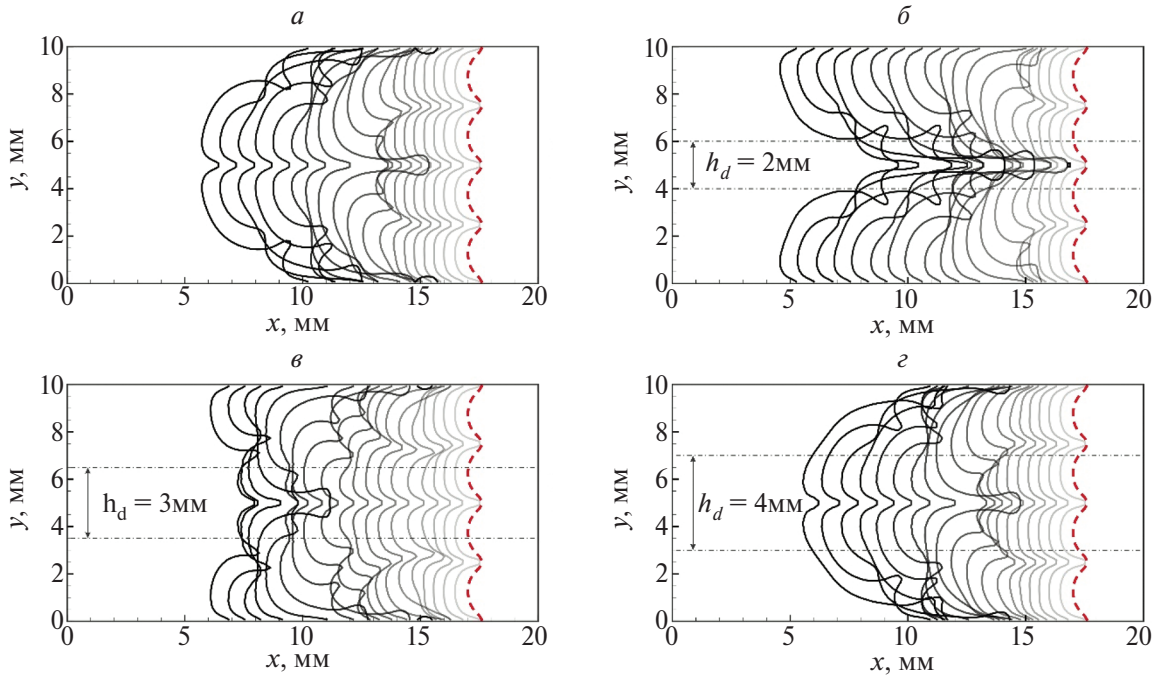


Рис. 3. Динамика развития структуры фронта пламени в чистой газовой смеси 15% водорода с воздухом и в присутствии микрокапель воды: *a* – горение без капель воды; *б* – горение с подачей капель воды в зону горения при $h_d = 2$ мм, 3 мм (*в*) и 4 мм (*г*). Сплошные черные линии – изолинии температуры $T = 1000$ К, штриховые красные линии – начальное возмущение, штрихпунктирные черные линии – траектории микрокапель. Время между отдельными изолиниями $\Delta t = 1$ мс.

области продуктов горения, где они также не могут оказать воздействия на динамику горения. Однако ввиду высокой инерции крупные капли обеспечивают существенное торможение газодинамического потока. Тем самым присутствие капель воды в горючей газовой смеси может привести к дополнительной генерации возмущений на поверхности фронта пламени. В этом случае процесс развития поверхности фронта горения во многом близок к ситуации, когда на фронт пламени оказывается внешнее воздействие в виде шума [27, 28].

На рис. 3 представлены изолинии температуры, демонстрирующие пространственную эволюцию пламени в случае чистой газовой смеси водорода с воздухом (рис. 3а) и в случае подачи микрокапель воды вместе со свежей смесью для различных поперечных расстояний h_d между потоками капель (рис. 3б–г). Анализ эволюции фронта горения указывает на то, что присутствие микрокапель воды оказывает существенное влияние как на пространственную структуру фронта пламени, так и на скорость распространения пламени по каналу. В зависимости от расстояния между потоками капель наблюдаются различные закономерности развития структуры фронта. Так, в случае пространственного масштаба $h_d = 3$ мм, наиболее близкого к критиче-

ской длине волны, на поверхности фронта непрерывно генерируются быстрорастущие моды. В результате влияния капель переход к стадии нелинейной стабилизации отсутствует.

На рис. 4 представлены временные зависимости амплитуды гармоники с длиной волны, равной ширине канала ($n = 1$), рис. 4а, и начальной гармоники ($n = 4$), рис. 4б. Из рисунка видно, что в чистой газовой смеси после начальной стадии развития неустойчивости, пространственная структура фронта пламени определяется длинноволновой гармоникой с длиной волны, равной ширине канала. В зависимости от характерного пространственного масштаба, определяющего влияние микрокапель воды на фронт горения, может наблюдаться как ускорение перехода к одномодовой структуре (в случае $h_d = 4$ мм), так и его отсутствие ($h_d = 3$ мм). В случае, когда наличие микрокапель воды в горючей газовой смеси препятствует нелинейной стабилизации неустойчивости, эволюция фронта пламени определяется непрерывной генерацией быстрорастущих гармоник. При этом пространственная структура пламени близка к плоской (см. рис. 3в) и, как можно видеть из рис. 3а, существенного увеличения площади поверхности пламени не наблюдается.

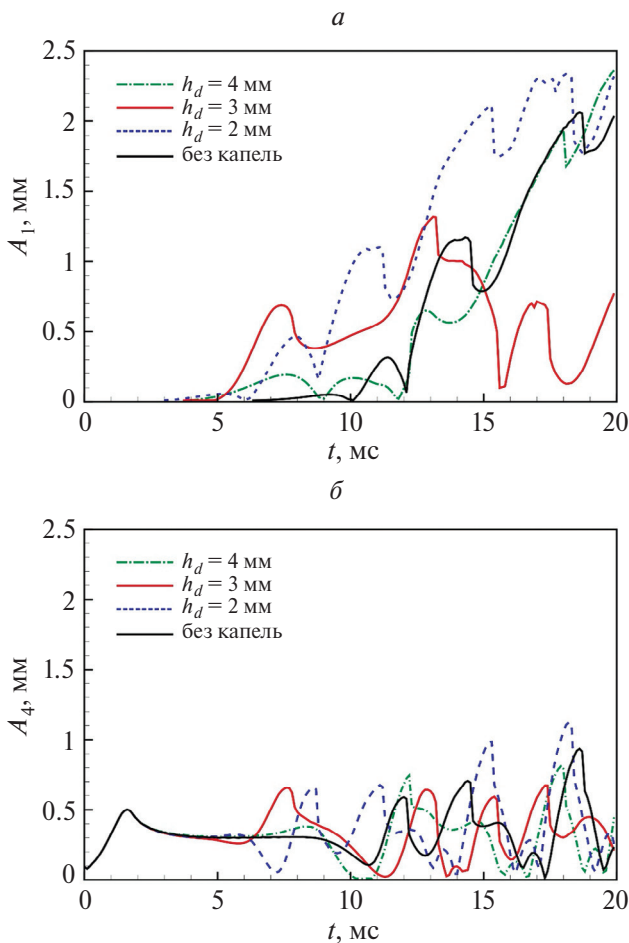


Рис. 4. Временные зависимости амплитуды гармоник фронта пламени $A_n(t)$ для начального возмущения $n=1$ (а) и гармоники с длиной волны, равной ширине канала $n=1$ (б). Сплошные черные линии – чистая газовая смесь без капель, штрих-пунктирные зеленые линии – $h_d = 4$ мм, сплошные красные линии – $h_d = 3$ мм, штриховые синие линии – $h_d = 2$ мм.

Временная зависимость скорости изменения средней координаты фронта $\langle x \rangle_f$, нормированная на нормальную скорость горения S_b , представлена на рис. 5б. Резкие изменения средней скорости со временем связаны с моментами изменения пространственной конфигурации фронта и соответствующего изменения площади поверхности пламени. Как следует из графиков, представленных на рис. 5, воздействие микрокапель воды на фронт пламени с характерным пространственным масштабом, близким к критической длине волны, ограничивает величину площади поверхности пламени и тем самым препятствует ускорению пламени за счет растяжения в ходе развития стадии нелинейной стабилизации неустойчивости.

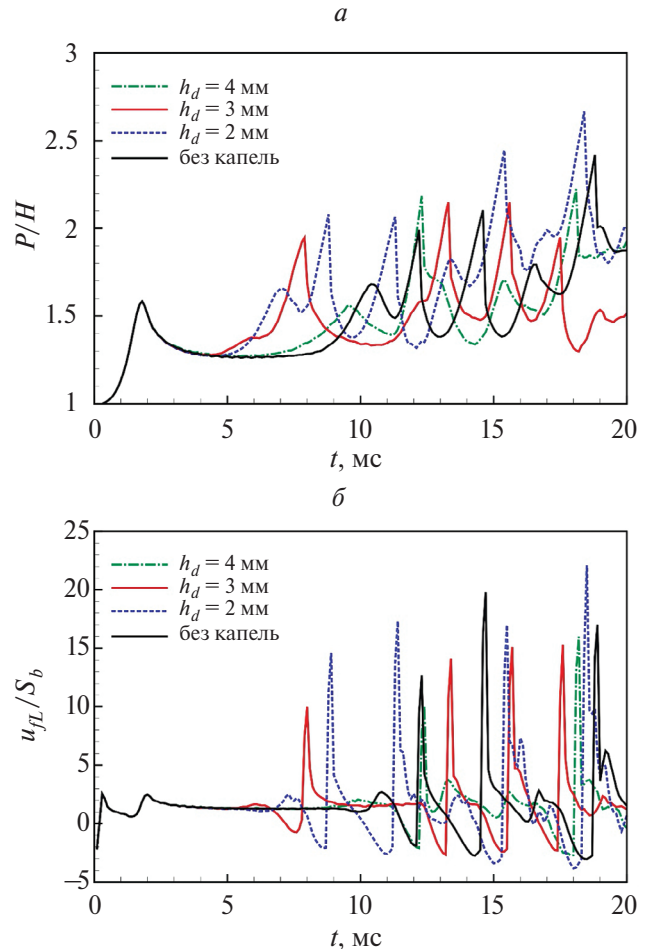


Рис. 5. а – Зависимость значений периметра фронта пламени, P_f , нормированного на ширину канала, от времени. б – Временная зависимость скорости средней координаты фронта пламени в лабораторной системе отсчета, u_L , нормированная на величину нормальной скорости горения S_b . Обозначения те же, что и для рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрен механизм развития поверхности фронта пламени при горении смеси 15% водорода с воздухом в канале с подачей свежей смеси с примесью микрокапель воды. Показано, что присутствие микрокапель воды существенно влияет на эволюцию фронта пламени. При этом определяющим фактором является пространственный масштаб, характеризующий взаимодействие между потоками капель и фронтом пламени. Так, в случае, когда расстояние между потоками капель соответствует критической длине волны, на поверхности фронта непрерывно генерируются быстрорастущие возмущения, которые препятствуют переходу к стадии нелинейной стабилизации фронта пламени. При этом пламя не вытягивается в одномерную

структуру, характеризующую большую площадь поверхности, а остается близким к плоскому, что ограничивает скорость его распространения. Таким образом, имеет место неоднозначность влияния микрокапель на развитие горения, что принципиально допускает оптимизацию режима горения газообразного топлива при подаче диспергированной жидкости в камеру сгорания. Полученные данные по влиянию пространственного распределения капель на режим горения дополняют полученные ранее в работе [15] результаты.

Работа выполнена с использованием суперкомпьютерных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thomas G.O., Jones A., Edwards M.J.* // *Combust. Sci. Technol.* 1991. V. 80. Issue 1–3. P. 47. <https://doi.org/10.1080/00102209108951776>
2. *Thomas G.O., Edwards M.J., Edwards D.H.* // *Combust. Sci. Technol.* 1990. V. 71. Issue 4–6. P. 233. <https://doi.org/10.1080/00102209008951634>
3. *van Wingerden K., Wilkins B., Bakken J., Pedersen G.* // *J. Loss. Prev. Process. Ind.* 1995. V. 8. Issue 2. P. 61. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(95\)00007-N](https://doi.org/10.1016/0950-4230(95)00007-N)
4. *Boeck L., Kink A., Oezdin D., Hasslberger J., Sattelmayer T.* // *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. Issue 21. P. 6995. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.129>
5. *Tsai S.S., Liparulo N.J.* Fog inerting criteria for hydrogen/air mixtures, Tech. Rep. CONF-821026e. Palo Alto, CA, USA: Electric Power Research Inst. 1982.
6. *Медведев С.П., Гельфанд Б.Е., Поленов А.Н., Хомик С.В.* // *Физика горения и взрыва.* 2002. Т. 38. № 4. С. 381. <https://doi.org/10.1023/A:1016277028276>
7. *Gieras M.* // *J. Loss. Prev. Process. Ind.* 2008. V. 21. Issue 4. P. 472. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.03.004>
8. *Zhang P., Zhou Y., Cao X., Gao X., Bi M.* // *J. Loss. Prev. Process. Ind.* 2014. V. 29. Issue 1. P. 313. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.03.014>
9. *van Wingerden K., Wilkins B.* // *J. Loss. Prev. Process. Ind.* 1995. V. 8. Issue 2. P. 53. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(95\)00002-I](https://doi.org/10.1016/0950-4230(95)00002-I)
10. *Thomas G.O., Brenton J.R.* An investigation of factors of relevance during explosion suppression by water sprays. Tech. Rep. OTH 94 463. London, UK: The University College of Wales, 1996.
11. *Бетев А.С., Киверин А.Д., Медведев С.П., Яковенко И.С.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 12. С. 17. <https://doi.org/10.1134/S1990793120060160>
12. *Nicoli C., Haldenwang P., Denet B.* // *Combust. Sci. Technol.* 2019. V. 191. Issue 2. P. 197. <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1453728>
13. *Nicoli C., Haldenwang P., Denet B.* // *Combust. Theor. Model.* 2017. V. 21. Issue 4. P. 630. <https://doi.org/10.1080/13647830.2017.1279756>
14. *Matalon M.* // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2007. V. 39. Issue 1. P. 163. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.38.050304.092153>
15. *Yakovenko I.S., Kiverin A.D.* // *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. Issue 1. P. 1259. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.234>
16. *Яковенко И.С., Медведев И.С., Киверин А.Д.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 3. С. 85. <https://doi.org/10.1134/S1990793122020142>
17. *Sheppard D.T.* Spray Characteristics of Fire Sprinklers, NIST GCR 02-838. Gaithersburg, MD, USA: National Institute of Standards and Technology, 2002.
18. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 8. С. 66. <https://doi.org/10.1134/S1990793122040297>
19. *Rehm R.G., Baum H.R.* // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1978. V. 83. Issue 3. P. 297. <https://doi.org/10.6028/jres.083.019>
20. *McGrattan K., McDermott R., Hostikka S. et al.* Fire Dynamics Simulator Technical Reference Guide Volume 1: Mathematical Model, Tech. Rep. NIST Special Publication 1018-1. Gaithersburg, MD, USA: U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, 2019. <https://doi.org/10.6028/NIST.SP.1018>
21. *Crowe C.T., Schwarzkopf J.D., Sommerfeld M., Tsuji Y.* Multiphase flows with droplets and particles. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.
22. *Cheremisinoff N.P.* Gas-liquid flows. Encyclopedia of fluid mechanics. 1st ed., vol. 3. Houston: Gulf Publishing, 1986.
23. *Keromnes A., Metcalfe W.K., Heufer K.A. et al.* // *Combust. and Flame.* 2013. V. 160. Issue 6. P. 995. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.01.001>
24. NRG computational package for reactive flows modeling. <https://github.com/yakovenko-ivan/NRG>
25. *Тереза А. М., Агафонов Г. Л., Андержанов Э. К. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 8. С. 68. <https://doi.org/10.1134/S1990793123040309>
26. *Тереза А. М., Агафонов Г. Л., Андержанов Э. К. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 3. С. 70. <https://doi.org/10.1134/S1990793123020173>
27. *Fursenko R.V., Pan K.L., Minaev S.S.* // *Phys. Rev. E.* 2008. V 78. 056301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.056301>
28. *Creta F., Fogla N., Matalon M.* // *Combust. Theor. Model.* 2011. V. 15. Issue 2. P. 267. <https://doi.org/10.1080/13647830.2010.538722>

INFLUENCE OF WATER MICRODROPLETS ON HYDROGEN–AIR FLAME INSTABILITY DEVELOPMENT IN A CHANNEL

I. S. Yakovenko^{1*}, A. D. Kiverin¹

¹Joint institute for high temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*E-mail: yakovenko.ivan@bk.ru

The paper is devoted to the numerical analysis of the gaseous combustion process in a channel filled with the hydrogen-air mixture with the inflow of a fresh mixture seeded with microdroplets of water. The dynamics of microdroplets are described in the Lagrangian approximation, which makes it possible to identify the role of local interaction between the droplets and the flame front. It has been shown that the impact of droplets on the front can provoke the generation of disturbances of the flame front and intensify the development of front instability, thereby causing an integral increase in the combustion rate. Using spectral analysis of the structure of the front in the presence of microdroplets, the dynamics of the development of individual harmonics of front disturbances was analyzed and the mechanisms of evolution of the flame front under the influence of microdroplets of water were identified.

Keywords: gas suspension combustion, water microdroplets, flame stabilization, combustion instability, hydrogen, numerical modeling.

REFERENCES

- G.O. Thomas, A. Jones, M.J. Edwards, *Combust. Sci. Technol.* **80**(1-3), 47-61 (1991).
<https://doi.org/10.1080/00102209108951776>
- G.O. Thomas, M.J. Edwards, D.H. Edwards, *Combust. Sci. Technol.* **71**(4-6), 233-245 (1990).
<https://doi.org/10.1080/00102209008951634>
- K. van Wingerden, B. Wilkins, J. Bakken, G. Pedersen, J. Loss. *Prev. Process. Ind.* **8**(2), 61-70 (1995).
[https://doi.org/10.1016/0950-4230\(95\)00007-N](https://doi.org/10.1016/0950-4230(95)00007-N)
- L. Boeck, A. Kink, D. Oezdin, J. Hasslberger, T. Sattelmayer, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**(21), 6995-7004 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.129>
- S.S. Tsai, N.J. Liparulo *Fog inerting criteria for hydrogen/air mixtures*, Tech. Rep. CONF-821026e. Palo Alto, CA (USA): Electric Power Research Inst. (1982).
- S.P. Medvedev, B.E. Gel'fand, A.N. Polenov, S.V. Khomik, *Combust. Explos. Shock Waves* **38**(4), 381-386 (2002).
<https://doi.org/10.1023/A:1016277028276>
- M. Gieras, J. Loss. *Prev. Process. Ind.* **21**(4), 472-477 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.03.004>
- P. Zhang, Y. Zhou, X. Cao, X. Gao, M. Bi, J. Loss. *Prev. Process. Ind.* **29**(1), 313-318 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.03.014>
- K. van Wingerden, B. Wilkins, J. Loss. *Prev. Process. Ind.* **8**(2), 53-59. (1995).
[https://doi.org/10.1016/0950-4230\(95\)00002-I](https://doi.org/10.1016/0950-4230(95)00002-I)
- G.O. Thomas, J.R. Brenton *An investigation of factors of relevance during explosion suppression by water sprays*. Tech. Rep. OTH 94 463. London, UK: The University College of Wales (1996).
- A.S. Betev, A.D. Kiverin, S.P. Medvedev, I.S. Yakovenko, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **14**(6), 940-945 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120060160>
- C. Nicoli, P. Haldenwang, B. Denet, *Combust. Sci. Technol.* **191**(2), 197-207 (2019).
<https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1453728>
- C. Nicoli, P. Haldenwang, B. Denet, *Combust. Theor. Model.* **21**(4), 630-645 (2017).
<https://doi.org/10.1080/13647830.2017.1279756>
- M. Matalon, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **39**(1), 163-191 (2007).
<https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.38.050304.092153>
- I.S. Yakovenko, A.D. Kiverin, *Int. J. Hydrogen Energy* **46**(1), 1259-1272 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.234>
- I.S. Yakovenko, I.S. Medvedkov, A.D. Kiverin, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16**(2), 294-299 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020142>
- D.T. Sheppard *Spray Characteristics of Fire Sprinklers*, National Institute of Standards and Technology, NIST GCR 02-838 (2002).
- A.M. Tereza, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov, A.S. Betev, S.P. Medvedev, S.V. Khomik, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16**(4), 686-692 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040297>
- R.G. Rehm, H.R. Baum, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **83**(3), 297-308 (1978).
<https://doi.org/10.6028/jres.083.019>
- K. McGrattan, R. McDermott, S. Hostikka, et. al. *Fire Dynamics Simulator Technical Reference Guide Volume 1: Mathematical Model*, Tech. Rep. NIST Special Publication 1018-1, U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2019).
<https://doi.org/10.6028/NIST.SP.1018>
- C.T. Crowe, J.D. Schwarzkopf, M. Sommerfeld, Y. Tsuji *Multiphase flows with droplets and particles*. 2nd ed. Boca Raton, FL (USA): CRC Press, 2012. ISBN 978-0-4291-0639-2

22. *N.P. Cheremisinoff* Gas-liquid flows. Encyclopedia of fluid mechanics. 1st ed., vol. 3. Houston, TX (USA): Gulf Publishing, 1986. ISBN 0-87201-515-7
23. A. Keromnes, W.K. Metcalfe, K.A. Heufer et al., *Combust. Flame*. **160**, 995-1011. (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.01.001>.
24. NRG computational package for reactive flows modeling. <https://github.com/yakovenko-ivan/NRG>
25. A.M. Tereza, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov, A.S. Betev, S.P. Medvedev, S.V. Khomik, T. T. Cherepanova *Russian Journal of Physical Chemistry B* **17**(4), 974–978 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040309>
26. A.M. Tereza, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov, A.S. Betev, S. P. Medvedev, S. V. Khomik, T. T. Cherepanova *Russian Journal of Physical Chemistry B* **17**(2), 425–432 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020173>
27. R.V. Fursenko, K.L. Pan, S.S. Minaev *Phys. Rev. E*. **78**, 056301 (2008).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.056301>
28. F. Creta, N. Fogla, M. Matalon *Combust. Theor. Model.* **15**(2), 267-298 (2011)
<https://doi.org/10.1080/13647830.2010.538722>

УДК 537.525

ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДЕРЖАНИЯ ИОНОВ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

© 2024 г. Д. Н. Поляков^{1*}, В. В. Шумова^{1, 2}, Л. М. Василяк¹

¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова, Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: cryolab@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 17.02.2024

После доработки 12.03.2024

Принята в печать 20.03.2024

Численно определены параметры плазмы тлеющего разряда низкого давления в неоне с микрочастицами, при которых реализуются области с равными значениями эффективности удержания ионов в облаке микрочастиц. Отмечено, что подобные особенности характерны для диссипативных синергетических систем, контролируемых обратной связью. Моделирование комплексной плазмы тлеющего разряда в неоне с микрочастицами показало, что обратная связь в плазме реализуется через источник основных потерь ее энергии — облако микрочастиц. Контроль за изменением параметров разряда путем варьирования концентрации микрочастиц в облаке дает возможность управлять концентрацией ионов в плазме.

Ключевые слова: комплексная плазма, ионная ловушка, эффективность накопления ионов, тлеющий разряд, самоорганизация, синергетическая система, облако заряженных микрочастиц.

DOI: 10.31857/S0207401X24080127

1. ВВЕДЕНИЕ

Ионы, образованные в плазме технологических и исследовательских реакторов и получаемые в том числе в химически активных средах, играют основную роль в химических и плазменных процессах [1]. Параметры ионов, принимающих участие в плазмохимических процессах, не всегда возможно определить существующими экспериментальными методами [2], однако они могут быть получены численными методами, примененными к измеренным параметрам положительного столба плазмы тлеющего разряда с микрочастицами [3, 4]. Комплексная (пылевая) плазма образуется при взаимодействии различного вида плазмы с нано- и микроразмерными частицами конденсированной фазы (пылевыми частицами) [5, 6]. Комплексная плазма существует в природе повсеместно — от межзвездной среды до различных планетарных атмосфер, где она образуется в облаках левитирующих частиц в результате воздействия на них космического излучения [7–11]. Комплексная плазма применяется или образуется в плазменных технологических реакторах [5, 6, 12, 13], а также ее получают и исследуют в лабо-

ратории [3–6, 12, 14]. С наличием микрочастиц в горючих смесях связаны многие особенности воспламенения и горения [15]. Влияние даже одиноких микрочастиц проявляется в ходе экспериментов в установках быстрого сжатия [16] и в ударных трубах [17], где микрочастицы могут быть центрами очагового воспламенения [18] вследствие нагрева [19].

В лабораторных экспериментах, как правило, исследуется комплексная плазма электрических разрядов в различных газах низкого давления с частицами микронных размеров, что весьма удобно, так как микрочастицы, устойчиво удерживаясь в плазме разряда, отчетливо визуализируются в отраженном излучении в видимой области спектра. Взаимодействие микрочастиц с плазмой разряда носит коллективный (кооперативный) характер [20]; при этом взаимодействие зарядов в комплексной плазме и химическая связь имеют аналогичную электростатическую природу. Микрочастицы заряжаются потоками ионов и электронов и самоорганизуются в ограниченном пространстве в облако, образуя квазинейтральную среду [3, 4, 18, 21, 22]. Облако отрицательно заря-

женных микрочастиц (далее по тексту — облако) совместно с плазмой формирует ловушку, которая способна эффективно локализовать, накапливать и удерживать ионы внутри облака в течение длительного времени [4]. Возможность образования подобных ионных ловушек в естественных условиях, например в хвостах комет, была показана ранее [22]. Гипотетически в атмосфере Земли ионные ловушки могут существовать в облаках заряженных аэрозолей, взаимодействующих с плазмой, образованной природными электрическими явлениями и локальными электрическими полями глобальной электрической цепи Земли [11, 23–26].

Коллективный эффект взаимодействия плазмы газового разряда с облаком столь значительный, что влияние облака распространяется также и на окружающую его плазму, приводя к перераспределению в ней плотности заряженных компонент [3, 4, 14, 26], и даже может привести к тушению разряда [27]. Отметим, что аналогично случаю, рассмотренному в работе [27], воздействие большого количества микрочастиц на метановоздушную смесь может приводить к увеличению задержек воспламенения [17].

Исследование свойств ионных ловушек весьма актуально в астрохимии и химии атмосферы. В этих областях науки ионные ловушки представляют собой идеальный инструмент для изучения скоростей ионно-молекулярных реакций, а также коэффициентов переноса в условиях низких и криогенных температур [28]. В области “cold controlled chemistry”, как и в плазмохимии, усилия исследователей направлены на достижение внешнего контроля за динамикой химических реакций с участием ионов. Такой контроль возможен, например, путём внешнего управления параметрами ионов в ловушке, а его эффективность может быть

определена через анализ влияния концентрации микрочастиц на показатели эффективности удержания ионов в ловушке (эффективности ионной ловушки) [21].

Цель данной работы состояла в том, чтобы выявить возможность получения одинаковой энергетической эффективности накопления ионов для ионной ловушки, образованной облаком заряженных микрочастиц, в зависимости от их концентрации при параметрах комплексной плазмы электрического разряда в неоне, полученных в эксперименте.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Механизм взаимодействия компонент комплексной плазмы описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений, решаемой численно в рамках жидкостной модели плазмы. На рис. 1 показана схема участка плазмы I электрического разряда в цилиндрической разрядной трубке 2 радиусом R с однородным облаком заряженных микрочастиц 3 радиусом r_c , поясняющая подход к расчету эффективности накопления ионов в облаке. Параметры эффективности были определены по расчетам пространственных распределений концентраций компонент плазмы, выполненных с использованием экспериментальных значений параметров комплексной плазмы неона [3]. Моделирование плазмы разряда с микрочастицами проведено в диффузионно-дрейфовом приближении. В такой плазме электроны и ионы подвержены дрейфу и диффузии в направлении стенки разряда и вдоль него. Двигаясь вдоль разряда с аксиальным электрическим полем E_z , они создают полный электрический ток I (рис. 1):

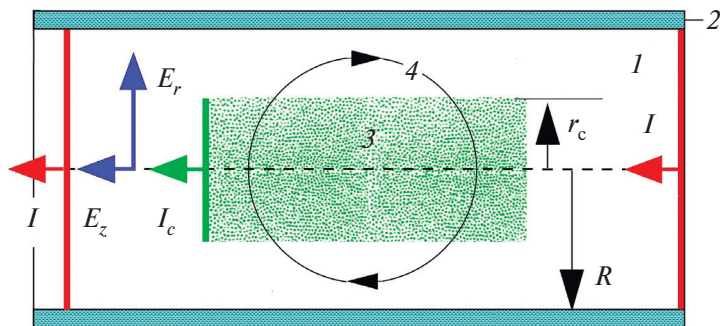


Рис. 1. Схема участка положительного столба тлеющего разряда с микрочастицами: I — плазма, 2 — разрядная трубка радиусом R , 3 — облако микрочастиц радиусом r_c , 4 — условное изображение обратной связи.

$$I = 2\pi e \int_0^R r \left[\mu_e n_e(r, n_p) + \mu_i n_i(r, n_p) \right] E_z dr,$$

где $\mu_{e,i}$ – подвижности и $n_{e,i,p}$ – концентрации электронов, ионов и микрочастиц; e – элементарный заряд. Модель предполагает выполнение условия сохранения полного тока. В стационарном режиме в направлении стенки разряда радиальные потоки электронов и ионов одинаковы и полный радиальный ток равен нулю. В этом случае радиальное электрическое поле $E_r(r)$ не участвует в диссипации энергии, а его роль заключается в удержании отрицательно заряженного пылевого облака в плазме в радиальном направлении.

Микрочастицы в облаке при воздействии потоков электронов и ионов заряжаются отрицательно, и равновесный заряд q частицы радиусом a равен $4\pi\epsilon_0 a\phi/e$, где ϕ – поверхностный потенциал микрочастицы, ϵ_0 – электрическая постоянная. Величина, знак заряда микрочастиц и возникновение радиального электрического поля обусловлены большей подвижностью электронов. Потери частиц плазмы на микрочастицах приводят к возникновению в ней положительной обратной связи (4 на рис. 1), приводящей к дополнительной ионизации, компенсирующей потери в условиях сохранения полного тока разряда (более подробно см. [3]).

Плазма как квазинейтральная среда описывается уравнением электронейтральности: $n_i = n_p q/e + n_e$. Поскольку заряд на микрочастицах может составлять несколько тысяч элементарных зарядов, то для сохранения баланса зарядов образуется избыток ионов около отдельной микрочастицы и в среднем внутри облака по сравнению с окружающей его плазмой. В облаке накапливаются ионы, концентрация которых может быть в несколько раз выше, чем в разряде без микрочастиц [4]. Так как накапливаемые ионы находятся внутри облака, то при определении показателей эффективности мы учитывали только часть полного тока – ток I_c , протекающий через облако с радиусом r_c (рис. 1). Учитывая малую подвижность ионной компоненты тока относительно электронной, ионную долю тока можно не учитывать. Тогда ток I_c можно выразить через полный ток:

$$I_c = I \left[\int_0^{r_c} m_e(r, n_p) dr / \int_0^R m_e(r, n_p) dr \right].$$

Пространственные распределения концентраций компонент плазмы могут быть получены путем совместного решения уравнений непрерывности для потоков заряженных частиц и сохранения заряда с граничными условиями, соответствующими геометрической постановке задачи. При моделировании плазмы разряда в неоне с микрочастицами учтены процессы образования, диффузии и дрейфа компонент плазмы, тепловыделения и диссипация энергии плазмы в процессе гибели электронов, ионов и метастабильных атомов неона в объеме плазмы, на поверхности микрочастиц и на стенках разрядного устройства. Рассмотрены ионизация прямым электронным ударом, химионизация и ступенчатая ионизация через метастабильный уровень неона с энергией 16.62 эВ. Температура электронов, транспортные коэффициенты и коэффициенты реакций возбуждения и ионизации с участием электронов получены с использованием расчетных пакетов BOLSIG+ [29] и LXCat [30].

Распределения ионов, электронов и метастабильных атомов удовлетворяют нулевым краевым условиям $n_{i,e,m}|_{r=R} = 0$ на стенке и условиям, которые следуют из симметрии задачи: $(dn_{i,e,m}/dr)|_{r=0} = 0$. Распределение пылевых частиц по радиусу принято однородным и было задано осесимметричным плоским профилем $n_p(r) = n$ при $r \leq r_c$ с экспоненциальным размытием по краям $n_p(r) = n \exp[(r_c - r)/0.1R]$ при $r > r_c$. Более полная модель представлена в работах [4, 16, 31].

3. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИОННОЙ ЛОВУШКИ

Эффективность ионной ловушки определяется на основе расчета ряда показателей, относящихся к одной микрочастице и облаку в целом [21]. Показатели эффективности для части разряда, занятой облаком, можно определить через ток I_c , протекающий внутри облака, значения погонной вкладываемой в разряд мощности и средние концентрации ионов для разрядов с облаком и без него.

Показатель, определяющий аккумулирующую способность одной микрочастицы, равен отношению усредненного по радиусу облака r_c значения приращения концентрации ионов, обусловленного присутствием микрочастиц в разряде, к концентрации микрочастиц:

$$\zeta_p = \left[\langle n_i(r_c, n_p) \rangle - \langle n_i(r_c, 0) \rangle \right] / n_p, \quad (1)$$

где $\langle n_i(r_c, n_p) \rangle$ и $\langle n_i(r_c, 0) \rangle$ – средние концентрации ионов в облаке и в разряде без микрочастиц в области, ограниченной радиусом облака, соответственно. Этот показатель рассчитывается для концентрации микрочастиц, равной или превышающей единицу.

Эффективность облака как ловушки ионов в целом определяется эффективностью накопления ионов и диссипируемой энергией в этой области разряда. Эффективность накопления ионов облаком микрочастиц, $\bar{\zeta}$, определяется как отношение усредненных по радиусу облака r_c значений концентрации ионов в разряде с микрочастицами к концентрации ионов в разряде без микрочастиц:

$$\bar{\zeta} = \langle n_i(r_c, n_p) \rangle / \langle n_i(r_c, 0) \rangle. \quad (2)$$

Относительный энергетический КПД накопления ионов облаком, η , равен

$$\eta = P_{i0} / P_i \quad (3)$$

где $P_i = I_c E_z / N_i(r_c, n_p)$ и $P_{i0} = I_{c0} E_{z0} / N_i(r_c, 0)$ – мощности удельных энергетических затрат существования одного иона в облаке микрочастиц и в разряде без микрочастиц в области, ограниченной радиусом облака, соответственно. Здесь $I_c E_z$ и $I_{c0} E_{z0}$ – линейные потери мощности внутри облака и в разряде без микрочастиц в области, ограниченной радиусом облака, соответственно;

$$N_i(r_c, n_p) = 2\pi \int_0^{r_c} n_i(r, n_p) dr$$

и

$$N_i(r_c, 0) = 2\pi \int_0^{r_c} n_i(r, 0) dr$$

– погонные количества ионов в облаке и в разряде без микрочастиц в области, ограниченной радиусом облака, соответственно.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет параметров плазмы и показателей эффективности был проведен с учетом параметров эксперимента. Расчет был выполнен для разряда постоянного тока в неоне с радиусом $R = 0.825$ см с микрочастицами диаметром 2.55 мкм и размером пылевого облака $r_c = 0.5R$ и вариации концентрации микрочастиц в облаке n_p от $1 \cdot 10^5$ см⁻³ до $4 \cdot 10^5$ см⁻³. Величина полного тока I в расчетах ограничена минимальным током горения разряда

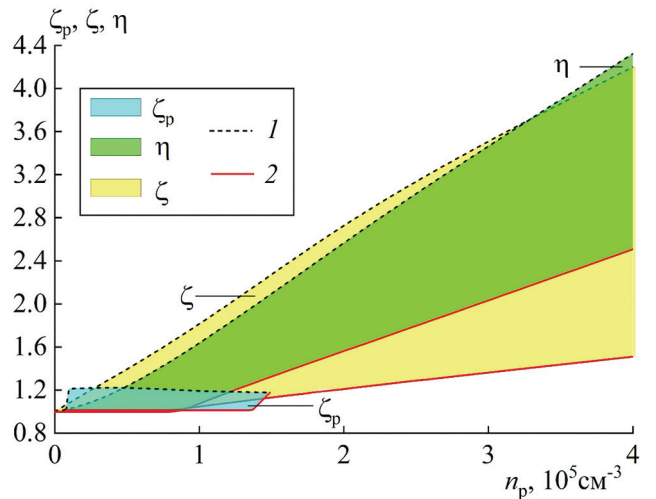


Рис. 2. Домены с равными показателями эффективности ионной ловушки при разной концентрации микрочастиц n_p в диапазоне изменений давления неона P от 30 до 120 Па и тока разряда I от 0.5 до 3 мА. Граничные линии доменов соответствуют значениям $P = 120$ Па, $I = 0.5$ мА (штриховые линии) и $P = 40$ Па, $I = 3$ мА (сплошные линии).

с микрочастицами, равным 0.5 мА, а максимальная его величина, равная 3 мА, ограничена примерным значением, при котором наблюдались однородные облака микрочастиц [12, 32].

Основной результат, отражающий достижения поставленной задачи, показан на рис. 2. Показаны домены с равными значениями рассмотренных выше показателей эффективности ионной ловушки, образующиеся при изменении концентрации микрочастиц в облаке и ограниченные параметрами расчета – током разряда и давлением неона.

Для одной микрочастицы выражение (1) описывает эффективное накопление ионов в облаке при условии $[\langle n_i(r_c, n_p) \rangle - \langle n_i(r_c, 0) \rangle] > n_p$, когда приращение концентрации ионов, обусловленное присутствием микрочастиц в разряде, превышает концентрацию микрочастиц, что выполняется при $\zeta_p > 1$. Очевидно, что эффективные состояния накопления ионов облаком аналогично реализуются при $\bar{\zeta} \geq 1$ и $\eta \geq 1$. Поэтому приведенные на рис. 2 домены показаны ограниченными данными условиями.

Рассматривая полученную диаграмму (рис. 2) можно отметить следующие ее особенности:

- 1) одинаковые значения тока разряда и давления неона, соответствующие линиям 1 и 2, ограничивающие максимальные и минимальные значения для всех показателей эффективности;

- 2) совпадающие значения концентрации микро-частиц для доменов $\bar{\zeta}$ и η , определяющие эффективность облака как ловушки ионов в целом;
- 3) область существования для домена ζ_p по концентрации значительно меньше, чем для доменов $\bar{\zeta}$ и η ;
- 4) области значений $\bar{\zeta}$ и η расширяются с ростом концентрации микро-частиц.

В первом случае совпадение параметров для линий 1 и 2 следует из одинакового характера изменения значений рассматриваемых показателей в зависимости от давления и тока в полученном диапазоне изменений концентраций микро-частиц.

Вторая особенность указывает на квазиэквивалентность показателей $\bar{\zeta}$ и η . Этот вывод подтверждается в результате приведения уравнений (2) и (3) к виду, соответствующему одинаковой размерности. В этом случае получаем отношение $\eta/\bar{\zeta}$, пропорциональное коэффициенту $K = I_c E_z / I_{c0} E_{z0}$, отражающему изменение погонной мощности, выделяемой в разряде, связанное с наличием облака микро-частиц.

Область существования для домена ζ_p , характеризующего аккумулирующую способность индивидуальной микро-частицы, по концентрации ограничена значением $n_p^* \sim 1.5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ (рис. 2). Эта концентрация, по всей видимости, соответствует объёмной плотности облака, при которой происходит изменение характера взаимодействия микро-частиц с плазмой [33], который был выявлен из анализа поведения экспериментальной зависимости приращения напряженности электрического поля от погонной плотности микро-частиц. При концентрации ниже этого значения микро-частицы взаимодействуют с плазмой как индивидуальные объекты, слабо влияющие, например, на распределение электронной концентрации. В обратном случае микро-частицы воздействуют на плазму коллективно, т.е. характер взаимодействия начинает зависеть от параметров пылевого облака и разряда, сильно влияя на параметры окружающей плазмы, например истощая концентрацию электронов внутри облака [4].

Расширение области значений $\bar{\zeta}$ и η при увеличении концентрации микро-частиц указывает на их растущую роль в процессах аккумуляции ионов и управлении параметрами комплексной

плазмы. Ранее было обнаружено, что распределения ионов внутри облака можно контролировать путем изменения концентрации или количества микро-частиц [3, 4, 21]. При этом была выявлена особенность комплексной плазмы, не свойственная плазме разряда без микро-частиц, которая заключалась в существовании областей (доменов) с совпадающей концентрацией ионов при разных давлениях и токах электрического разряда [3], что указывало на возможность контроля за концентрацией ионов в широком диапазоне изменений параметров комплексной плазмы. По существу, полученные домены эффективности представляют собой области управления комплексной плазмой, а их существование указывает на самосогласованный характер процессов взаимодействия газоразрядной плазмы как с облаком в целом, так и с отдельными микро-частицами. Подобное свойство присуще диссипативным синергетическим плазменным системам, которые, как правило, обладают сильной (глубокой) обратной связью, что позволяет контролировать и поддерживать необходимые значения одних параметров системы в широком диапазоне изменения других [3]. Звеном обратной связи в элементарных процессах в комплексной плазме в нашем случае служит облако микро-частиц, а глубина обратной связи определяется степенью воздействия микро-частиц на плазму (рис. 1). При этом возможность контроля системы может способствовать повышению стабильности и воспроизводимости ее параметров. Комплексная плазма в данном аспекте представляет собой открытую диссипативную синергетическую систему с сильными обратными связями между плазменными процессами [3, 12].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для облаков микро-частиц, удерживаемых в плазме электрического разряда, показана возможность получения одинаковой энергетической эффективности накопления ионов в широком диапазоне изменения параметров разряда. Также показано, что эта возможность появляется в результате того, что в комплексной плазме электрического разряда образуется сильная обратная связь, обусловленная присутствием микро-частиц и их сильным взаимодействием с компонентами плазмы разряда. Наличие сильной обратной связи позволяет управлять параметрами плазмы путем

изменения концентрации микрочастиц. Вопросы управления параметрами плазмы актуальны при осуществлении плазменно-химических реакций в технологических процессах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования в рамках госзадания (тема № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adamovich I., Agarwal S., Ahedo E. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. P. 373001.
2. *Schlichting F., Kersten H.* // EPJ Techn. Instrum. 2023. V. 10. P. 19.
3. *Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2021. V. 30. P. 07LT01.
4. *Shumova V.V., Polyakov D.N., Vasilyak L.M.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. P. 053301.
5. *Beckers J., Berndt J., Block D. et al.* // Phys. Plasmas. 2023. V. 30. P. 120601.
6. *Pustynnik M.Y., Pikalev A.A., Zobnin A.V. et al.* // Contribut. Plasma Phys. 2021. V. 61. № e202100126.
7. *Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 33.
8. *Голубков Г.В., Арделян Н.В., Бычков В.Л., Космачевский К.В.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 65.
9. *Чэнсюнь Ю., Чжицзянь Л., Бычков В. Л. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 28.
10. *Голубков М.Г., Суворова А.В., Дмитриев А.В., Голубков Г.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 69.
11. *Поляков Д.Н., Шумова В.В., Василяк Л.М.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 91.
12. *Поляков Д.Н., Василяк Л.М., Шумова В.В.* // Электронная обработка материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 41.
13. *Gas-phase synthesis of nanoparticles / Ed. Huttel Y.* John Wiley & Sons, 2017.
14. *Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 37.
15. *Михалкин В. Н., Сумской С. И., Тереза А. М. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 3.
16. *Leschevich V.V., Martynenko V.V., Penyazkov O.G., Sevrouk K.L., Shabunya S.I.* // Shock Waves. 2016. V. 26. P. 657.
17. *Агафонов Г.Л., Тереза А.М.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 2. С. 49.
18. *Медведев С.П., Гельфанд Б.Е., Хомик С.В., Агафонов Г.Л.* // Инж.-физ. журн. 2010. Т. 83. № 6. С. 1104.
19. *Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 82.
20. *Василяк Л.М., Ветчинин С.П., Поляков Д.Н., Форттов В.Е.* // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. Вып. 3. С. 609.
21. *Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2022. V. 31. P. 074001.
22. *Farrell W.M., Wahlund J.E., Morooka M. et al.* // J. Geophys. Res. Planets. 2017. V. 122. P. 729.
23. *Williams E.R.* // Atmos. Res. 2009. V. 91. P. 140.
24. *Арделян Н.В., Бычков В.Л., Голубков Г.В., Голубков М.Г., Космачевский К.В.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 59.
25. *А.В. Костров* // Успехи прикл. физики. 2019. Т. 7. № 4. С. 327.
26. *Tian R., Liang Y., Hao S. et al.* // Plasma Sci. Technol. 2023. V. 25. P. 095401.
27. *Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2014. V. 42. № 10. P. 2684.
28. *Krems R.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 4079.
29. *Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. P. 722.
30. *Pitchford L.C.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 330301.
31. *Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 70.
32. *Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 71.
33. *Поляков Д.Н., Шумова В.В., Василяк Л.М.* // Успехи прикл. физики. 2016. Т. 4. № 4. С. 362.

ION CONFINEMENT EFFICIENCY IN A COMPLEX PLASMA OF GLOW DISCHARGE

D. N. Polyakov^{1*}, V. V. Shumova^{1,2}, L. M. Vasilyak¹

¹*Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: cryolab@ihed.ras.ru

The parameters of the plasma of a low-pressure glow discharge in neon with microparticles are determined numerically, at which regions with equal values of the ion confinement efficiency in the cloud of microparticles are realized. It is noted that such features are characteristic of dissipative synergetic systems controlled by feedback. Simulation of a complex glow discharge plasma in neon with microparticles showed that feedback in the plasma is realized through the source of the main losses of its energy a cloud of microparticles. Controlling the discharge parameters by changing the concentration of microparticles in the cloud makes it possible to control the concentration of ions in the plasma.

Keywords: complex plasma, ion trap, ion confinement efficiency, glow discharge, self-organization, synergetic system, cloud of charged microparticles.

REFERENCES

1. I. Adamovich, S. Agarwal, E. Ahedo et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 373001 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac5e1c>
2. F. Schlichting and H. Kersten, *EPJ Techn. Instrum.* **10**, 19 (2023). <https://doi.org/10.1140/epjti/s40485-023-00106-4>
3. D.N. Polyakov, V.V. Shumova, and L.M. Vasilyak, *Plasma Sources Sci. Technol.* **30**, 07LT01 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac0a46>
4. V.V. Shumova, D.N. Polyakov, and L.M. Vasilyak, *J. Appl. Phys.* **128**, 053301 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0014944>
5. J. Beckers, J. Berndt, D. Block et al., *Phys. Plasmas* **30**, 120601 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0168088>
6. M.Y. Pustynnik, A.A. Pikalev, A.V. Zobnin, et al., *Contribut. Plasma Phys.* **61** (10), e202100126 (2021). <https://doi.org/10.1002/ctpp.202100126>
7. G.V. Golubkov, M.I. Manzhelii, A.A. Berlin, A.A. Lushnikov, and L. V. Eppelbaum, *Russ. J. Phys. Chem. B* **12**, 725 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1990793118040061>
8. G.V. Golubkov, N.V. Ardelyan, V.L. Bychkov, and K.V. Kosmachevskii, *Russ. J. Phys. Chem. B* **12**, 755 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1990793118040073>
9. Y. Chengxun, L. Zhijian, V. L. Bychkov et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**(5), 955 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122050189>
10. M.G. Golubkov, A.V. Suvorova, A.V. Dmitriev, and G.V. Golubkov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 873 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1990793120050206>
11. D.N. Polyakov, V.V. Shumova, and L.M. Vasilyak, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (5), 1241 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123050263>
12. D.N. Polyakov, L.M. Vasilyak, and V.V. Shumova, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **51**, 143 (2015). <https://doi.org/10.3103/S106837551502012X>
13. Y. Huttel, *Gas-phase synthesis of nanoparticles*. — John Wiley & Sons, Weinheim 2017. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527698417>
14. V.V. Shumova, D.N. Polyakov, and L.M. Vasilyak, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14** (6), 959 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1990793120060275>
15. V.N. Mikhalkin, S.I. Sumskoi, A.M. Tereza et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (4), 629 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122040261>
16. V.V. Leschevich, V.V. Martynenko, O.G. Penyazkov, K.L. Sevrouk, and S.I. Shabunya, *Shock Waves* **26**, 657 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00193-016-0665-9>
17. G.L. Agafonov, and A.M. Tereza, *Russ. J. Phys. Chem. B* **9**, 92 (2015). <https://doi.org/10.1134/S1990793115010145>
18. S.P. Medvedev, B.E. Gelfand, S.V. Khomik, and G.L. Agafonov, *J. Engineer. Phys. and Thermophys.* **83**, 1170 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10891-010-0440-1>
19. V.V. Shumova, D.N. Polyakov, and L.M. Vasilyak, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (4), 986 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123040280>
20. L.M. Vasilyak, S.P. Vetchinin, D.N. Polyakov, and V.E. Fortov, *J. Exp. Theor. Phys.* **94** (3), 521 (2002). <https://doi.org/10.1134/1.1469151>
21. D.N. Polyakov, V.V. Shumova, and L.M. Vasilyak, *Plasma Sources Sci. Technol.* **31**, 074001 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac7c36>
22. W.M. Farrell, J.E. Wahlund, M. Morooka et al., *J. Geophys. Res. Planets* **122**, 729 (2017). <https://doi.org/10.1002/2016JE005235>
23. E.R. Williams, *Atmos. Res.* **91**, 140 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.05.018>
24. N.V. Ardelyan, V.L. Bychkov, G.V. Golubkov, and K.V. Kosmachevskii, *Russ. J. Phys. Chem. B* **12**, 749 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1990793118040036>
25. A.V. Kostrov, *Plasma Phys. Rep.* **46** (4), 443 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063780X20040066>
26. R. Tian, Y. Liang, S. Hao, et al., *Plasma Sci. Technol.* **25**, 095401 (2023). <https://doi.org/10.1088/2058-6272/acc44a>
27. D.N. Polyakov, V.V. Shumova, and L.M. Vasilyak, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42**, 2684 (2014). <https://doi.org/10.1109/TPS.2014.2311584>
28. R.V. Krems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4079 (2008). <https://doi.org/10.1039/B802322K>
29. G.J.M. Hagelaar, and L. C. Pitchford, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 722 (2005). <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/011>
30. L.C. Pitchford, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 330301 (2013). <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/46/33/330301>
31. V.V. Shumova, D.N. Polyakov, and L.M. Vasilyak, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (4), 691 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121040242>
32. V.V. Shumova, D.N. Polyakov, and L.M. Vasilyak, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14** (4), 666 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1990793120040223>
33. D.N. Polyakov, V.V. Shumova, and L.M. Vasilyak, *Plasma Phys. Rep.* **43** (3), 397 (2017). <https://doi.org/10.1134/S1063780X17030096>

**Поправка к статье Терезы А.М., Агафонова Г.Л.,
Андержанова Э.К., Бетева А.С., Медведева С.П.,
Михалкина В.Н., Хомика С.В., Черепановой Т.Т.
“Роль эффективности соударений с третьим телом
в самовоспламенении водородно-воздушных смесей”**

(Хим. физика. 2024. Т. 43. № 7. С. 73.)

Стр. 81:
вместо
COLLISION EFFICIENCY IN AUTOIGNITION OF HYDROGEN–AIR
MIXTURES
должно быть
THE ROLE OF THIRD-BODY COLLISION EFFICIENCY IN AUTOIGNITION
OF HYDROGEN–AIR MIXTURES