

СОДЕРЖАНИЕ

Том 40, номер 8, 2021

Горение, взрыв и ударные волны

**Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганская М.В.,
Цветков М.В., Салганский Е.А.**

Зажигание и горение торфа различной проницаемости
при естественной конвекции воздуха 3

**Герасимов Г.Я., Туник Ю.В., Козлов П.В., Левашов В.Ю.,
Забелинский И.Е., Быкова Н.Г.**

Упрощенная кинетическая модель горения керосина 10

**Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Цветков М.В.,
Пилипенко Е.Н., Салганская М.В.**

Нейтрализация соединений серы при фильтрационном горении
бурых углей с минеральными добавками 19

**Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Акимов Ю.В.,
Левашов В.Ю., Герасимов Г.Я., Тереза А.М.**

Развитие методики регистрации интенсивности излучения газов
за фронтом сильных ударных волн 26

Козлов С.Н., Тереза А.М., Медведев С.П.

Влияние насыпного слоя катализатора на прохождение фронта
водородно-воздушного пламени в ограниченном пространстве 34

Крупкин В.Г., Мохин Г.Н.

Очаговое зажигание гомогенного пороха накаленной поверхностью 43

Смыгалина А.Е., Киверин А.Д.

Самовоспламенение водорода при его истечении под высоким давлением
в канал, заполненный кислородом с нейтральными добавками 49

Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Медведев С.П.

Численное моделирование термической конверсии газообразных
продуктов пиролиза полиэтилена 56

**Хомик С.В., Гук И.В., Иванцов А.Н., Медведев С.П., Андержанов Э.К.,
Михайлин А.И., Сильников М.В., Тереза А.М.**

Моделирование взаимодействия сферической ударной волны со слоем
насыпного материала в конической ударной трубе 63

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

Константа скорости химионизации метастабильных атомов неона
в тлеющем разряде при криогенной температуре 70

Дубовик А.В.

Инициирование ударом смесей окфола-3,5 с алюминием 76

**Родионов А.И., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П.,
Родионов И.Д., Трошин К.Я., Цветков Г.И.,
Черныш В.И., Сеплярский Б.С.**

Образование колебательно-возбужденных молекул HF при ингибировании
горения водорода и метана в кислороде и воздухе дихлордифторметаном

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 662.641.2

**ЗАЖИГАНИЕ И ГОРЕНИЕ ТОРФА РАЗЛИЧНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ
ПРИ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ ВОЗДУХА**

© 2021 г. А. Ю. Зайченко^{1*}, Д. Н. Подлесный¹, М. В. Салганская¹,
М. В. Цветков¹, Е. А. Салганский¹

¹*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

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

Поступила в редакцию 12.11.2020;
после доработки 03.12.2020;
принята в печать 21.12.2020

Исследованы закономерности воспламенения и горения торфа различной проницаемости в условиях естественной конвекции воздуха. Определены начальные температуры инициирования для образцов торфа различного гранулометрического состава. Показано, что при увеличении проницаемости образцов торфа возрастают температура и скорость горения и происходит более полное расходование кислорода с увеличением концентрации монооксида и диоксида углерода в газообразных продуктах. Газообразные продукты горения торфа в условиях естественной конвекции воздуха содержали в основном CO, CO₂ и O₂. Содержание метана не превышало 0.5, а водорода – 2 об.%.

Ключевые слова: торф, естественная конвекция, зажигание, самовоспламенение, фильтрационное горение.

DOI: 10.31857/S0207401X21080148

ВВЕДЕНИЕ

В России разведана половина всех мировых запасов торфа, что делает торф особо важным сырьем, особенно учитывая исчерпаемость запасов традиционных горючих полезных ископаемых [1]. Технологию использования торфа можно представить в виде следующей схемы: осушение месторождения, добыча, складирование, транспортировка, складирование для хранения, использование в качестве топлива. При применении торфа существует ряд общих операций, которые характеризуются повышенной пожарной опасностью, так как из торфа выводится влага. Следует отметить, что степень пожароопасности торфа значительно выше, чем, например, у угля [2, 3]. Он легко самовозгорается и может воспламениться от небольшого источника тепловыделения [4, 5]. Известны случаи, когда при складировании торфа наблюдалось его самовозгорание [6]. В большинстве случаев возможны два пути воспламенения: от внешнего теплового источника на поверхности или от источника тепловыделения, заглубленного в слой в результате протекания биохимических, физических и химических процессов.

Горение торфяников, сопровождаемое выбросом парниковых газов, приводит к локальным разрушениям экосистемы и загрязнению воздуха продуктами горения. Так, в 1997 году произошло крупнейшее возгорание торфяников в Индонезии,

которое сопровождалось выбросом парниковых газов в количестве примерно 13–40% от годового выброса за счет человеческой деятельности [7]. Проведенные в работе [8] оценки показали, что годовое выделение парниковых газов при горении торфяников составляет около 15% от годового выброса за счет человеческой деятельности. К тому же, загрязнение воздуха продуктами горения и тления существенно увеличивает риск сердечно-легочных заболеваний [9].

Для моделирования горения и тления торфа разработаны химические схемы разной сложности. В работе [10] предложена химическая схема из трех реакций, включающая одну реакцию пиролиза и две реакции окисления, в качестве общей схемы для любых тлеющих топлив. В работе [11] предложили химическую схему тления торфа из пяти реакций – одна реакция сушки и четыре реакции разложения и окисления, и провели обобщение литературных данных. При этом сделан вывод, что ни одна из разработанных схем не может полно и количественно описать все режимы тления и горения торфа. Как правило, предложенные химические схемы не описывают состав газообразных продуктов, полагая, что этот газ имеет постоянные усредненные характеристики. Однако температура процесса определяет как состав газообразных продуктов, так и скорость горения [12–14]. Отличительной особенностью го-

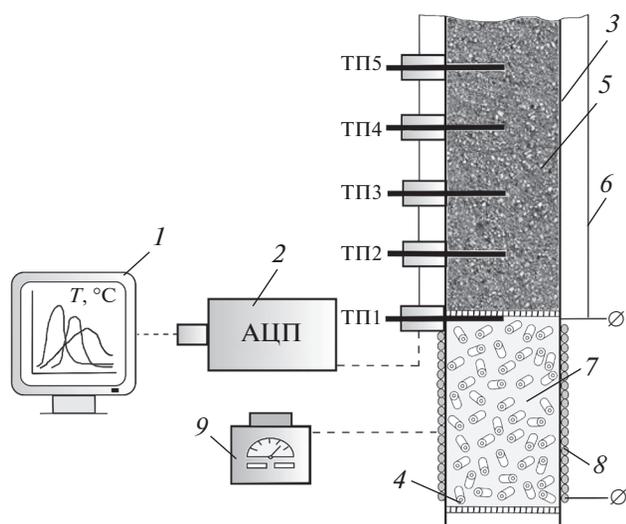


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки: 1 – персональный компьютер (ПК); 2 – аналого-цифровой преобразователь (АЦП); 3 – кварцевый реактор; 4 – металлическая сетка; 5 – засыпка торфа; 6 – теплоотражающий экран; 7 – инертный негорючий материал; 8 – электроспираль; 9 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР); ТП1–ТП5 – хромель-алюмелевые термопары.

рения пористых материалов при естественной фильтрации является то, что расход проходящего через пористый объект воздуха заранее неизвестен, а известно только давление газа на границах объекта. Расход воздуха при естественной фильтрации в первую очередь будет зависеть от проницаемости пористого объекта [15]. Энергетическое использование твердых горючих ископаемых методом фильтрационного горения проводится при вынужденной подаче топлива и также широко исследуется [16–18]. При вынужденной подаче окислителя могут реализовываться высокие значения температуры горения, что будет приводить к плавлению золы. Это представляет одну из проблем использования нетрадиционных топлив, на решение которой также направлены исследовательские работы [19].

В литературе имеется мало данных по составу газообразных продуктов при тлении торфа. Результаты измерений состава газообразных продуктов при нагревании малых образцов торфа в закрытой мензурке [20] и тлении торфа на открытом воздухе [21] показали примерно одинаковый результат. В обоих случаях общий выход оксида и диоксида углерода составил 95–96%, выход остальных газов не превышал 1% для любого вещества от массы образца. Выход CO составил 3–7.5, а CO₂ – 30–36 мас.% в первой работе и 9.5 и 77% во второй работе соответственно. Аналогичные результаты были получены в работе [22] при исследовании тления торфа при различной его влажности и

мощности воспламеняющего излучения. Средние значения выхода CO составили 20% и CO₂ – 40–50% в объеме газообразных продуктов. В настоящей работе экспериментально исследуются закономерности воспламенения и горения торфа различной проницаемости в условиях естественной конвекции воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по зажиганию и горению торфа проводили в вертикальном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 500 мм и внутренним диаметром 66 мм (рис. 1). Толщина стенки реактора (3) составляла 3 мм. Для снижения боковых теплотерь устанавливался теплоотражающий экран (6), который снижает уровень потерь за счет излучения. Образец торфа помещали в реактор с открытыми торцами, что обеспечивало возникновение естественной конвекции воздуха. Зажигание исследуемых образцов осуществляли с нижней границы. Нижняя часть реактора была заполнена инертным негорючим материалом (7), а именно кольцами Рашига с характерным размером 5 × 10 мм. Засыпка из колец Рашига имеет высокую пористость, равную 0.6, чтобы не создавать дополнительного сопротивления воздуху. Нижний торец реактора закрывался металлической сеткой (4) для предотвращения просыпания инертного материала из реактора. Нагрев материала осуществляли с помощью электроспирали (8) через внешнюю стенку реактора, напряжение на которой регулировали помощью лабораторного автотрансформатора (9). После равномерного прогрева всего объема инертного материала до заданной температуры проводили загрузку исследуемого горючего материала (5). В качестве объекта исследования был выбран экструдированный верховой торф тверского месторождения. Анализ воздушно-сухого торфа на выход летучих веществ и кокса, а также влажность проведен на термогравиметрическом анализаторе Pyris 1 TGA (Perkin Elmer, США). Зольность торфа определяли методом отжига в муфельной печи. В расчете на рабочую массу выход летучих веществ составил 50, нелетучего углерода – 27, влажность – 12, зольность – 11 мас.%. Элементный анализ торфа проводили на CHNS/O анализаторе “Vario MICRO cube” (Elementar, Германия). Элементный состав торфа на сухую беззольную массу определяли методом сжигания в потоке кислорода. Получены следующие результаты: C – 46.8, H – 5.2, N – 1.7, O – 46.3 мас.% (по разнице).

В экспериментах периодически проводили отбор проб газообразных продуктов в стеклянную ампулу-ловушку. Щуп ампулы помещался внутри реактора непосредственно над слоем торфа. У открытого крана ампулы создавалось небольшое разрежение для формирования потока продуктов

внутри ампулы. Время отбора составляло примерно 5 мин, чтобы продукты полностью вытеснили исходный воздух в ампуле. Анализ газообразных продуктов проводили на хроматографе Кристалл-5000 (Хроматэк, Россия), позволяющем анализировать продукты, находящиеся в газообразном состоянии при нормальных условиях. Абсолютная погрешность измерений газообразных продуктов не превышала 0.01 об. %.

Для измерения температуры в слое торфа использовались хромель-алюмелевые термопары (ТП1–ТП5), их показания через аналого-цифровой преобразователь (2) выводились на персональный компьютер (1) в реальном времени. Погрешность измерения температуры составляла 0.1°C , инерционность термопары – менее 1 мин. Спаи термопар располагались в центре реактора. Расстояние между термопарами ТП2–ТП5 составляло 15 мм, первая термопара в слое торфа (ТП2) находилась на расстоянии ~ 10 мм от термопары ТП1, расположенной на уровне верхней границы инертного материала.

В экспериментах использовали образцы торфа четырех фракций с характерным размером частиц 2.5, 4, 6 и 8.5 мм соответственно. Пористость слоя торфа составляла 0.4–0.45. Характеристики образцов торфа различных фракций приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты термогравиметрического анализа образца торфа в атмосфере азота. Скорость подъема температуры выбиралась равной $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, т.е. близкой к скорости в экспериментах по горению торфа. По результатам анализа определяли выход летучих веществ и кокса, а также влажность торфа. Из рис. 2 видно, что до температуры 150°C происходит выделение общей и пирогенетической влаги. Пиролиз торфа происходит в интервале температур 250 – 450°C .

На рис. 3 представлены температурные профили горения торфа при естественной фильтрации воздуха для частиц размером 6 мм. Начальный момент времени соответствует началу прогрева инертного материала. После прогрева его до заданной температуры в течение ~ 50 мин (значение на ТП1 выходит на установившийся уровень) осуществляли загрузку торфа. Момент загрузки образца в реактор характеризуется резким падением температуры на всех термопарах (см. рис. 3). Спустя 1 мин мы отключали нагрев электроспираль. После этого происходило либо воспламенение и горение торфа, либо затухание горения исследуемых образцов.

По результатам эксперимента определяли время задержки зажигания торфа, температуру и скорость горения. За время задержки зажигания (t_*) принимали время от момента загрузки торфа

Таблица 1. Характеристики образцов торфа

Размер частиц, мм	Проницаемость, Д	Насыпная плотность, кг/м ³
2.5	13000	560
4.0	20000	470
6.0	26000	430
8.5	53000	400

в реактор до начала саморазогрева образца с дальнейшим его горением. На рис. 4 представлен момент зажигания торфа в укрупненном масштабе для эксперимента, представленного на рис. 3. Начало саморазогрева торфа соответствует перегибу на кривой 2 (центр круглой области), при этом наблюдается рост температуры на термопаре в слое инертного материала. В это время внешний подогрев отключен и рост температуры в этом слое происходил от тепловыделения при горении торфа. Пересечение кривых 1 и 2 практически совпадало с перегибом на кривой 2, поэтому в дальнейшем для простоты мы принимали за t_* время от момента загрузки исследуемого образца до момента пересечения кривых 1 и 2.

В работе изучено влияние начальной температуры иницирования на время задержки зажигания торфа. Значение начальной температуры иницирования варьировали в пределах от 220 до 470°C . На рис. 5 представлены зависимости времени задержки зажигания торфа от начальной температуры иницирования при естественной фильтрации для образцов различной проницаемости. Как видно из рисунка, при увеличении начальной температуры иницирования время задержки зажигания сни-

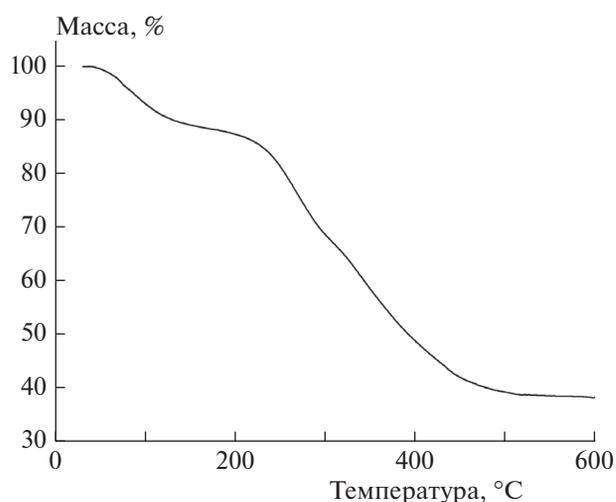


Рис. 2. Термогравиметрический анализ образца торфа в атмосфере азота. Скорость роста температуры – $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

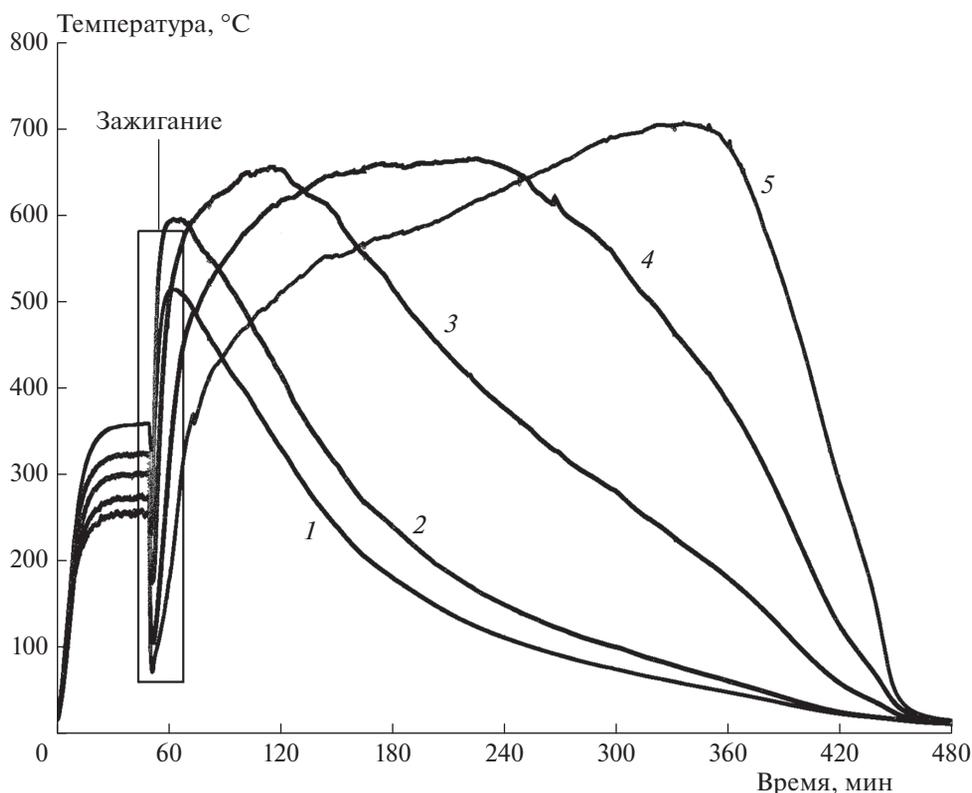


Рис. 3. Температурные профили волны горения образца торфа (размер частиц — 6 мм); 1–5 — термопары. Прямоугольной областью обозначен временной интервал зажигания образца.

жается. До значений температуры примерно 300 °C происходило практически экспоненциальное снижение времени задержки зажигания, а при дальнейшем росте температуры наблюдалось слабое снижение. Также с уменьшением размера частиц торфа и, соответственно, проницаемости происходило увеличение времени задержки зажигания.

Начальные температуры инициирования, при которых зажигание торфа не происходило, на рис. 5 обозначены заштрихованными областями. Для образцов торфа с размерами частиц 6 и 8.5 мм это значение составило 220 °C (область 1), для 4 мм — 240 °C (область 2), а для фракции 2.5 мм — 270 °C (область 3). На рис. 6 представлен пример затухания горения образца торфа с размером частиц 6 мм при температуре инициирования ~220 °C. После загрузки исследуемого образца торфа в реактор наблюдался небольшой рост температуры, после чего, спустя примерно 5 мин происходило монотонное снижение температуры и затухание горения торфа.

Рассмотрим подробнее случай, когда происходило зажигание торфа. На рис. 3 представлены температурные профили горения торфа с размером частиц 6 мм. Начальный момент времени соответствует началу прогрева инертного материала. После прогрева его до температуры 360 °C осуществляли

загрузку торфа. Далее происходило зажигание торфа и распространение фронта горения по длине реактора. Номера кривых на рис. 3 соответствуют номерам термопар. Как видно из графика, в ходе эксперимента по мере продвижения волны горения наблюдался рост температуры горения от ~600 до ~700 °C. Среднее значение скорости фронта горения составило 23 мм/ч. На кривых 4 и 5 можно выделить два участка роста температуры. До значений температуры 400–500 °C происходит быстрый подъем температуры за счет окисления органической массы торфа. При этом идет пиролиз торфа с образованием коксового остатка. Далее температура увеличивается гораздо медленнее. При этом происходит окисление коксового остатка, реакционная способность которого гораздо ниже.

В табл. 2 представлен состав газообразных продуктов, максимальная температура и средняя скорость горения различных фракций торфа. Также представлены средние значения состава продуктов. В каждом эксперименте проводили несколько отборов газообразных продуктов и, как правило, абсолютный разброс содержания веществ не превышал 2–3 об.%. Как видно из таблицы, с ростом размеров частиц торфа происходит повышение максимальной температуры от 589 до 866 °C и возрастание скорости фронта горения от 8 до 81 мм/ч.

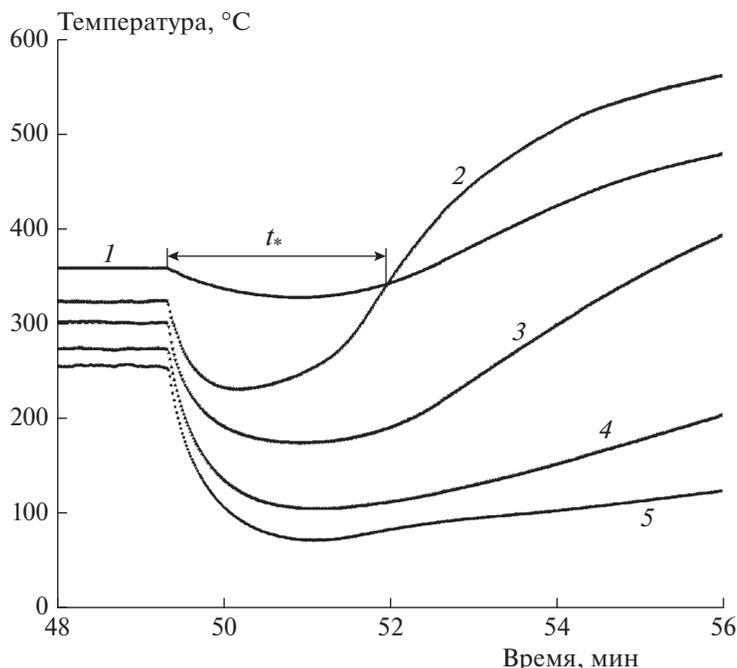


Рис. 4. Момент зажигания торфа (размер частиц – 6 мм); 1–5 – термопары по длине реактора; t_* – время задержки зажигания.

Увеличение размера частиц приводит к повышению расхода воздуха вследствие уменьшения сопротивления слоя инертного материала, что, в свою очередь, приводит к возрастанию максимальной температуры и скорости фронта горения торфа. Значения скорости фронта горения имеют тот же порядок величины, что и в экспериментальной работе [23], а также в расчетной работе [11] по исследованию тления торфа. Скорость фронта горения торфа в указанных работах составляет величину порядка 6 мм/ч, при этом направление распространения фронта было противоположное (сверху вниз по образцу).

Из табл. 2 видно, что газообразные продукты содержат в основном CO , CO_2 и O_2 . При увеличении размера частиц торфа от 2.5 до 8.5 мм (проницаемость слоя торфа менялась от 13000 до 53000 Д): содержание CO_2 увеличивается от 4.1 до 10.4 об.%, а CO увеличивается от 7.8 до 14.7 об.%, содержание O_2 уменьшается от 16.1 до 5.8 об.%. Содержание метана увеличивается от 0.1 до 0.5 об.%, а водорода – 0.2 до 2.2 об.%. Горение торфа при естественной конвекции характеризуется невысокими значениями температуры (менее $900^\circ C$), что обуславливает неполное расходование кислорода воздуха. При этом недогорания торфа не наблюдалось.

Как показано ранее в работах [20–22], при тлении торфа преобладающим окислом углерода в газообразных продуктах являлся диоксид углерода. В настоящей работе содержание оксида угле-

рода было больше, чем диоксида. Разница в составах газообразных продуктов объясняется различными режимами горения торфа. В настоящей работе воспламенение слоя торфа происходило с нижнего торца реактора. Газообразные продукты покидали зону горения и попадали в верхние, более холодные слои торфа, где химические реакции прекращались. В работах [20–22] воспламе-

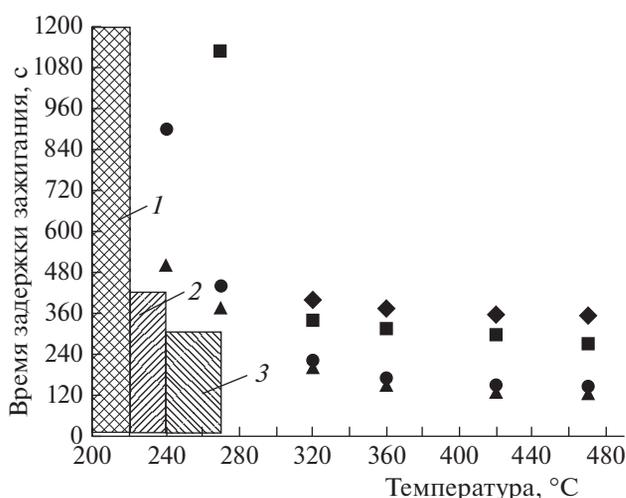


Рис. 5. Зависимость времени задержки зажигания от начальной температуры инициирования образцов торфа различного гранулометрического состава: 8.5 (▲), 6.0 (●), 4.0 (■), 2.5 (◆) мм.

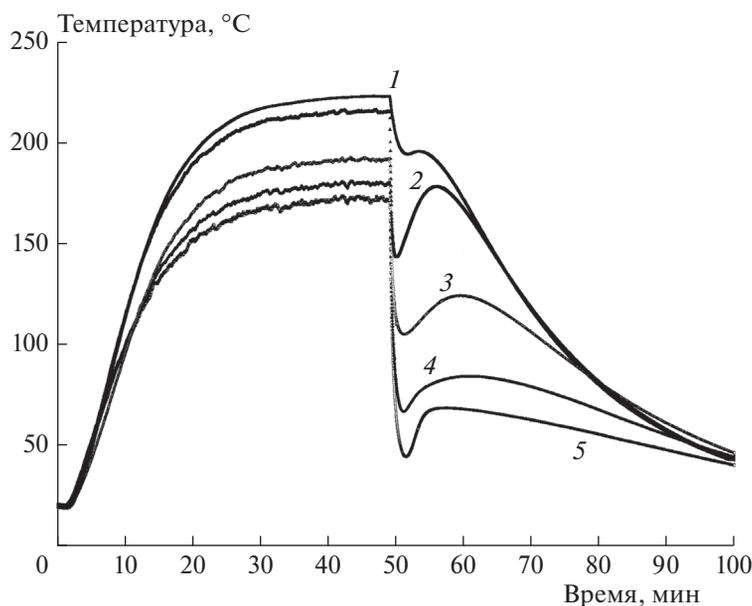


Рис. 6. Зажигание образца торфа (размер частиц — 6 мм) не происходило. Температура инициирования — 220°C; 1–5 — термопары по длине реактора.

нение слоя торфа происходило с верхнего торца. Газообразные продукты покидали зону горения и фильтровались через слой высокотемпературной золы, где могло происходить дальнейшее окисление оксида углерода кислородом воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование закономерностей зажигания и горения образцов торфа различного фракционного состава в условиях естественной конвекции воздуха. Воспламенение образцов торфа от источника тепловыделения осуществляли с нижней границы реактора, фронт горения распространялся по образцу снизу вверх.

Начальная температура инициирования, при которой зажигания торфа не происходило, для фракций с размером частиц 6 и 8.5 мм составила 220°C, для фракции 4 мм — 240°C, для фракции 2.5 мм — 270°C. Показано, что при увеличении

начальной температуры инициирования от 220 до 470°C время задержки зажигания снижается от ~20 до 2–6 мин.

Установлено, что с увеличением размера частиц торфа от 2.5 до 8.5 мм происходит повышение максимальной температуры от 489 до 866°C и скорости фронта горения от 8 до 81 мм/ч. Увеличение проницаемости слоя торфа приводит к уменьшению сопротивления слоя инертного материала, вследствие чего повышается расход воздуха. Увеличение расхода воздуха приводит к возрастанию скорости фронта и температуры горения торфа.

Газообразные продукты горения торфа в условиях естественной конвекции воздуха содержали в основном CO, CO₂ и O₂. С ростом размера частиц торфа от 2.5 до 8.5 мм (проницаемость слоя торфа менялась от 13000 до 53000 Д) содержание CO₂ увеличивается от 4.1 до 10.4 об.%, CO увеличивается от 7.8 до 14.7 об.%, а содержание O₂ уменьшается от 16.1 до 5.8 об.%; содержание метана

Таблица 2. Концентрация газообразных продуктов, максимальная температура и скорость фронта горения различных фракций торфа

Размер частиц, мм	Состав газообразных продуктов, об.%					V_{comb} , мм/ч	T_{max} , °C
	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂		
2.5	4.1	16.1	7.8	0.1	0.2	8	489
4.0	6.1	13.9	8.6	0.2	0.5	18	584
6.0	8.8	10.1	9.9	0.3	1.0	23	713
8.5	10.4	5.8	14.7	0.5	2.2	81	866

увеличивается от 0.1 до 0.5 об.%, а водорода – от 0.2 до 2.2 об.%.
Часть анализов выполнялась на оборудовании АЦКП ИПХФ РАН.

Исследование выполнено в рамках госзадания (номер государственной регистрации АААА-А19-119022690098-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kulesh R.N., Orlova K.Y.* // MATEC Web of Conferences. 2016. V. 72. P. 01055; <https://doi.org/10.1051/mateconf/20167201055>
2. *Наумова Л.Б., Егорова Л.А., Сливинская А.А.* // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 2. С. 237.
3. *Vershinina K.Y., Shlegel N.E., Strizhak P.A.* // Energy. 2019. V. 183. P. 1266; <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.031>
4. *Гришин А.М., Якимов А.С.* // Инж.-физ. журн. 2008. Т. 81. № 1. С. 191.
5. *Thompson D.K., Wotton B.M., Waddington J.M.* // Intern. J. Wildland Fire. 2015. V. 24. № 1. P. 120; <https://doi.org/10.1071/WF12121>
6. *Kasymov D., Agafontsev M.* // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1772. P. 060004.
7. *Page S.E., Siegert F., Rieley J.O. et al.* // Nature. 2002. V. 420. P. 61; <https://doi.org/10.1038/nature01131>
8. *Poulter B., Christensen J., Norman L. et al.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2006. V. 111. Issue D6. D06301; <https://doi.org/10.1029/2005JD006455>
9. *Kim Y.H., Tong H., Daniels M. et al.* // Part. Fibre Toxicol. 2014. V. 11. P. 29; <https://doi.org/10.1186/1743-8977-11-29>
10. *Ohlemiller T.* // Prog. Energy Combust. Sci. 1985. V. 11. P. 277; [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(85\)90004-8](https://doi.org/10.1016/0360-1285(85)90004-8)
11. *Huang X., Rein G.* // Combust. and Flame. 2014. V. 161. P. 1633; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.12.013>
12. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58.
13. *Кислов В.М., Салганский Е.А., Цветков М.В. и др.* // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 579.
14. *Тереза А.М., Андержанов Э.К.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 58; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19080120>
15. *Lutsenko N.A.* // Combust. Theory Model. 2018. V. 22. № 2. P. 359; <https://doi.org/10.1080/13647830.2017.1406617>
16. *Salgansky E.A., Zaichenko A.Y., Podlesniy D.N. et al.* // Intern. J. Hydrogen. Energy. 2020. V. 45. P. 17270; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.177>
17. *Кришеник П.М., Костин С.В., Озерковская Н.И. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020092>
18. *Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В. и др.* // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 1. С. 65.
19. *Цветков М.В., Подлесный Д.Н., Фрейман В.М. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 51; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080142>
20. *Muraleedharan T.R., Radojevic M., Waugh A. et al.* // Atmos. Environ. 2000. V. 34. P. 3033; [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00512-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00512-9)
21. *Christian T.J., Kleiss B., Yokelson R.J. et al.* // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. № 23. P. 4719; <https://doi.org/10.1029/2003JD003704>
22. *Rein G., Cohen S., Simeoni A.* // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 2489; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.07.008>
23. *Fire Phenomena and the Earth System / Ed. Belcher C.M.* Chichester, UK: Wiley & Sons, 2013. P. 15; <https://doi.org/10.1002/9781118529539.ch2>

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.72 : 621.452

УПРОЩЕННАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ КЕРОСИНА

© 2021 г. Г. Я. Герасимов¹, Ю. В. Туник¹, П. В. Козлов¹,
В. Ю. Левашов^{1*}, И. Е. Забелинский¹, Н. Г. Быкова¹

¹Научно-исследовательский институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 08.02.2021;

после доработки 18.02.2021;

принята в печать 22.02.2021

Разработана новая упрощенная кинетическая модель горения керосина, которая может быть включена в комплексное моделирование различных газодинамических течений. Модель базируется на использовании *n*-декана в качестве суррогата керосина и содержит 24 компонента, которые участвуют в 25 химических реакциях, описывающих воспламенение керосина как при высоких, так и при низких температурах. Проведено тестирование предложенной модели на основе сравнения результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными по измерению времени задержки воспламенения в ударных трубах в широком диапазоне температур и давлений.

Ключевые слова: керосин, численное моделирование, химическая кинетика, редуцированная кинетическая модель, время задержки воспламенения.

DOI: 10.31857/S0207401X21080033

ВВЕДЕНИЕ

Важным условием при проектировании и разработке новой авиационной и ракетной техники с увеличенной скоростью и дальностью полета является необходимость улучшения характеристик процесса тепловыделения при горении топлива в камере сгорания реактивного двигателя, а также снижения неблагоприятного воздействия продуктов сгорания на окружающую среду. Качественный скачок в этом направлении связывается с разработкой и внедрением принципиально новых типов реактивных двигателей, основанных на детонационном горении [1]. Это в свою очередь вызывает повышенный интерес к пониманию кинетических механизмов горения различных видов топлива, которые могут использоваться в детонационных двигателях [2].

Керосин относится к одному из основных видов транспортного топлива, которое широко применяется в современных авиационных и ракетных двигателях [3]. Детонационная способность паров керосина экспериментально исследована на базе импульсных [1, 4–7] и ротационных (спиновых) [8, 9] детонационных двигателей, где инициирование детонации является самостоятельной задачей. Тем не менее двигатели, работающие на детонационном горении углеводородных топлив, пока не нашли практического применения. Одним из основных препятствий на пути реализации рабочего

детонационного двигателя оказывается сложность надежного и контролируемого инициирования детонационной волны в двигателе. Это обстоятельство имеет особо важное значение применительно к жидким углеводородным топливам, когда необходимо одновременно рассматривать распыление, испарение и детонационное горение двухфазных смесей [4].

Горение керосина в камере сгорания реактивного двигателя представляет собой комплекс сложных взаимосвязанных физико-химических процессов, для описания которых используются различные газодинамические и кинетические модели [10, 11]. Кинетическая модель процесса является частью более общей газодинамической модели. Поэтому она должна быть, с одной стороны, предельно простой, а с другой — достаточно точно моделировать поведение химически реагирующей системы. В ряде случаев идеальным считается сведение кинетического механизма процесса к одной или нескольким брутто-стадиям, даже если такая аппроксимация действует в очень узком диапазоне изменения параметров процесса [12].

Численное исследование по детонационному горению паров керосина в установившихся сверхзвуковых потоках обычно проводится на основе глобальных кинетических моделей [13]. В работе [14] для моделирования клиновидной детонации в двухфазной смеси керосин–воздух использовали упрощенный кинетический механизм, который

состоит из двух глобальных реакций окисления топлива до CO и H_2O при кинетическом равновесии в системе $\text{CO}-\text{CO}_2$ [15].

Расчет детонационного горения керосина в осесимметричном сопле с коаксиальным центральным телом “цилиндр–конус” [16] проводился с помощью редуцированной кинетической модели [17], которая хорошо описывает экспериментальные данные по временам задержки воспламенения паров керосина только в высокотемпературной области ($T \geq 1100 \text{ K}$). Тем не менее для успешного решения вопроса о компоновке сверх и гиперзвуковых прямоточных двигателей на детонационном горении керосина необходимо иметь редуцированную кинетическую модель, адекватную при температурах ниже 1100 K . Данной проблеме и посвящена настоящая работа, в которой разработана упрощенная кинетическая модель горения керосина, хорошо описывающая воспламенение керосина как при высоких, так и при низких температурах.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Керосин представляет собой сложную смесь из алифатических предельных (парафины), алициклических (нафтены) и ароматических (арены) углеводородов. Углеводородный состав керосина зависит от природы перерабатываемой нефти и применяемых в технологии переработки нефтехимических процессов. Из-за сложности состава керосина при моделировании его горения обычно используются так называемые суррогатные смеси, которые включают ограниченное количество углеводородных компонентов [18, 19]. Стандартные правила выбора компонентов суррогатной смеси еще не разработаны, но общие принципы такой процедуры требуют, чтобы суррогатное топливо имело основные физические и химические свойства реального топлива [20].

В первом приближении для описания горения керосина достаточно применить механизм окисления одиночного линейного парафина, который имеет примерно ту же энтальпию сгорания, отношение атомов H/C и соответствующее значение молекулярной массы. В случае, если образование ароматических углеводородов не является серьезной проблемой, в качестве наиболее приемлемого суррогатного топлива для моделирования окисления керосина можно использовать n -декан [21].

Разработка кинетических моделей горения углеводородов, входящих в состав суррогатной смеси, ведется, с одной стороны, по пути построения детальных кинетических моделей горения этих составляющих топлива с большим количеством элементарных стадий и возможных компонентов химически реагирующей системы [22–24]. С дру-

гой стороны, на основе детальных кинетических моделей строятся редуцированные модели, используемые при расчете сложных газодинамических течений, когда вычислительные трудности не позволяют включить в рассмотрение детальную модель [25–28].

Концепция квазиглобального кинетического механизма позволяет значительно упростить кинетическую модель горения керосина и при удачном выборе параметров модели способна дать удовлетворительное описание достаточно сложных газодинамических задач [29]. В основе концепции лежит представление химического процесса в виде нескольких последовательных и частично перекрывающихся брутто-стадий разложения исходной молекулы топлива на более мелкие промежуточные углеводородные компоненты с последующим их окислением при взаимодействии с молекулярным кислородом [30, 31]. Кинетические параметры стадий определяются на основе сопоставления результатов расчета и эксперимента.

Упрощенная кинетическая модель горения керосина, разработанная в настоящей работе, базируется на использовании n -декана в качестве однокомпонентного суррогата керосина. В качестве модели инициирующих реакций, описывающих разложение n -декана как в высокотемпературной области ($T \geq 1100 \text{ K}$), так и при температурах ниже 1000 K , выбрана модель, представленная в работе [26]. Константы скоростей низкотемпературного механизма были скорректированы в соответствии с данными из работы [27]. Последующее преобразование продуктов инициирующих реакций моделировалось редуцированным кинетическим механизмом [31], описывающим окислительные процессы в системе $\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}_1-\text{C}_3$. Этот механизм был проанализирован на предмет включения в него дополнительных реакций [32]. Принципиальная схема химических реакций, входящих в состав упрощенной кинетической модели окисления n -декана, приведена на рис. 1.

В соответствии с имеющимися детальными кинетическими схемами разложения n -декана, окисление молекулы $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной области инициируется реакцией ее взаимодействия с молекулой O_2 с образованием соответствующего децилового радикала и радикала HO_2 [33]. Вследствие симметричности молекулы n -декана могут образовываться пять различных дециловых радикалов. Для того чтобы уменьшить число компонентов химически реагирующей системы, в кинетической модели из работы [26], взятой в качестве основы для данной модели, рассматривается один типичный дециловый радикал $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$. Влияние других радикалов учитывается корректировкой

константы скорости соответствующей реакции. К числу инициирующих реакций, играющих важную роль как в высокотемпературных, так и в низкотемпературных условиях, можно также отнести реакцию отщепления атома Н от молекулы исходного топлива при ее взаимодействии с радикалами ОН с образованием децилового радикала.

Дальнейшее протекание окислительного процесса связано с преобразованием дециловых радикалов. В высокотемпературной области основную роль играет глобальная реакция β -распада $C_{10}H_{21}$ с образованием молекул C_3H_6 и C_2H_4 и алкильного радикала C_2H_5 , а также взаимодействие $C_{10}H_{21}$ с молекулой кислорода с образованием олефина и радикала HO_2 . Последняя реакция, как показали последующие расчеты, практически не влияет на протекание окислительного процесса. В низкотемпературной области высокие энергии активации, связанные с β -распадом дециловых радикалов, делают высокотемпературную часть механизма окисления *n*-декана более медленной. В этих условиях наиболее важной реакцией является присоединение к дециловому радикалу молекулы O_2 с последующим внутренним отщеплением атома Н (Н-сдвиг), вторичным присоединением молекулы O_2 и глобальной реакцией распада образовавшегося аддукта. В конечном счете проблема окисления *n*-декана сводится к окислению низших алкильных радикалов в подсистеме $H_2/CO/C_1-C_3$. Эта часть кинетического механизма является ответственной за подобие пламен всех алифатических углеводородов.

В окончательном виде упрощенная кинетическая модель содержит 24 компонента, которые участвуют в 25 химических реакциях, описывающих воспламенение керосина как при высоких, так и при низких температурах. Список всех реакций вместе с параметрами соответствующих констант скоростей приведен в табл. 1. Для расчета тепловых эффектов, а также для вычисления констант скоростей обратных химических реакций используются термодинамические полиномы NASA [34], которые дают хорошую аппроксимацию термодинамических функций индивидуальных компонентов химически реагирующей системы в интервале температур от 150 до 3000 К. Для компонентов, приведенных в таблице, соответствующие данные можно найти в приложении к работе [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование предложенной кинетической модели было проведено на основе сравнения результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными по измерению времени задержки воспламенения τ_{ign} в смесях керосина и *n*-декана с

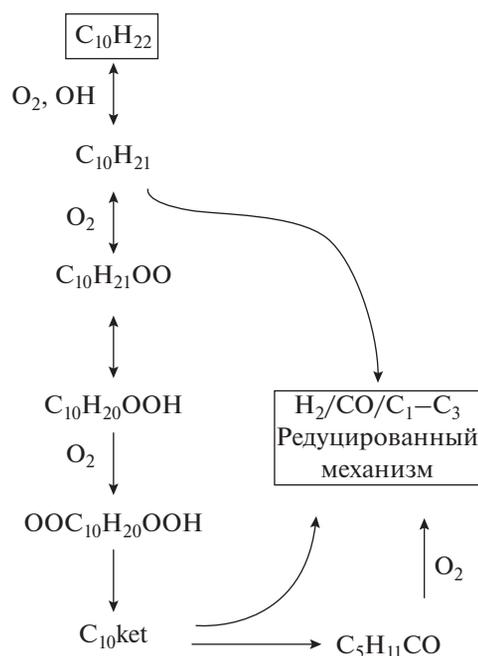


Рис. 1. Схема упрощенного кинетического механизма окисления *n*-декана.

воздухом, полученными на ударных трубах в широком диапазоне температур и давлений. Вычислительная процедура основана на хорошо известном пакете прикладных программ CHEMKIN [35]. Расчеты проведены в приближении адиабатического процесса при постоянном давлении. Это приближение при моделировании процесса воспламенения горючих смесей в ударных трубах дает завышенные значения величин τ_{ign} по сравнению с приближением постоянного объема. Тем не менее, как показано в работе [36], разница между значениями не превышает нескольких процентов, что находится в пределах разброса экспериментальных данных.

Время индукции в экспериментах обычно определяется по задержке выхода на максимальный уровень излучения электронно-возбужденного радикала OH^* относительно фронта инициирующей ударной волны. Использование для этой цели радикала OH^* обусловлено тем, что его излучение появляется на ранней стадии воспламенения смеси. Так как возбужденный радикал OH^* не включен в рассматриваемый кинетический механизм, вычисленные значения τ_{ign} определялись по максимуму произведения концентраций атомов О и Н, которые являются основными компонентами, приводящими к образованию OH^* [37].

Результаты экспериментов по определению времени задержки воспламенения горючих смесей τ_{ign} в ударных трубах относятся к основному

Таблица 1. Упрощенная кинетическая модель окисления н-декана

Номер реакции	Реакция	$\lg A$	n	E
1	$C_{10}H_{22} + O_2 = C_{10}H_{21} + HO_2$	12.85	0	28.80
2	$C_{10}H_{20} + OH = C_{10}H_{21} + H_2O$	7.70	1.9	0.06
3	$C_{10}H_{21} \rightarrow 2C_3H_6 + C_2H_5 + C_2H_4$	12.54	0	28.81
4	$C_{10}H_{21} + O_2 = C_{10}H_{21}OO$	12.48	0	0
5	$C_{10}H_{21}OO = C_{10}H_{20}OOH$	11.18	0	19.00
6	$C_{10}H_{21}OOH + O_2 \rightarrow OOC_{10}H_{20}OOH$	12.89	0	0
7	$OOC_{10}H_{20}OOH \rightarrow C_{10}ket + OH$	8.86	0	17.00
8	$C_{10}ket \rightarrow C_5H_{11}CO + CH_2O + OH + C_3H_6$	15.60	0	43.00
9	$C_5H_{11}CO \rightarrow C_3H_6 + C_2H_5 + CO$	11.00	0	9.60
10	$C_5H_{11}CO + O_2 \rightarrow C_3H_6 + C_2H_4 + CO + HO_2$	13.50	0	10.00
11	$C_3H_6 + OH = CH_3CHO + CH_3$	11.54	0	0
12	$CH_3CHO + OH = CH_3 + CO + H_2O$	13.00	0	0
13	$CH_3 + HO_2 = CH_2O + H + OH$	13.63	0	0
14	$CO + OH = CO_2 + H$	7.54	1.3	-0.76
15	$O + OH = O_2 + H$	14.60	-0.5	0
16	$H + O_2 + M = HO_2 + M$	19.41	-1.2	0
17	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	12.30	0	0
18	$OH + OH (+ M) = H_2O_2 (+ M)$	k_∞ 13.88 k_0 18.63	-0.4 -0.9	0 -1.70
19	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$	10.39	1.2	-0.45
20	$CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$	12.48	0	8.00
21	$HCO + O_2 = HO_2 + CO$	13.52	-0.4	0
22	$CH_4 + O = CH_3 + OH$	9.01	1.5	8.60
23	$CH_4 + HO_2 = CH_3 + H_2O_2$	13.00	0	18.70
24	$C_2H_4 + OH = CH_2O + CH_3$	13.78	0	0.96
25	$C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$	10.30	0	-2.20

Примечание: $k = AT^n \exp(-E/RT)$, размерности – см, моль, с, ккал, град; константа скорости реакции № 18 рассчитывается для двух предельных случаев: высоких и низких давлений (индексы “ ∞ ” и “0” соответственно), переход между которыми осуществляется с помощью параметров Трое: 0.735, 94, 1756, 5182.

массиву данных, на которых проводится тестирование разрабатываемых кинетических моделей горения. В одной из ранних работ по исследованию воспламенения н-декана за отраженной ударной волной [38] время задержки измерялось в

обогреваемой ударной трубе в интервале температур $T = 700-1300$ К при двух значениях давления p , равных 10 и 50 атм, и трех значениях коэффициента избытка топлива (equivalence ratio) $\phi = 0.5, 1.0$ и 2.0. Была получена ярко выраженная S-образная

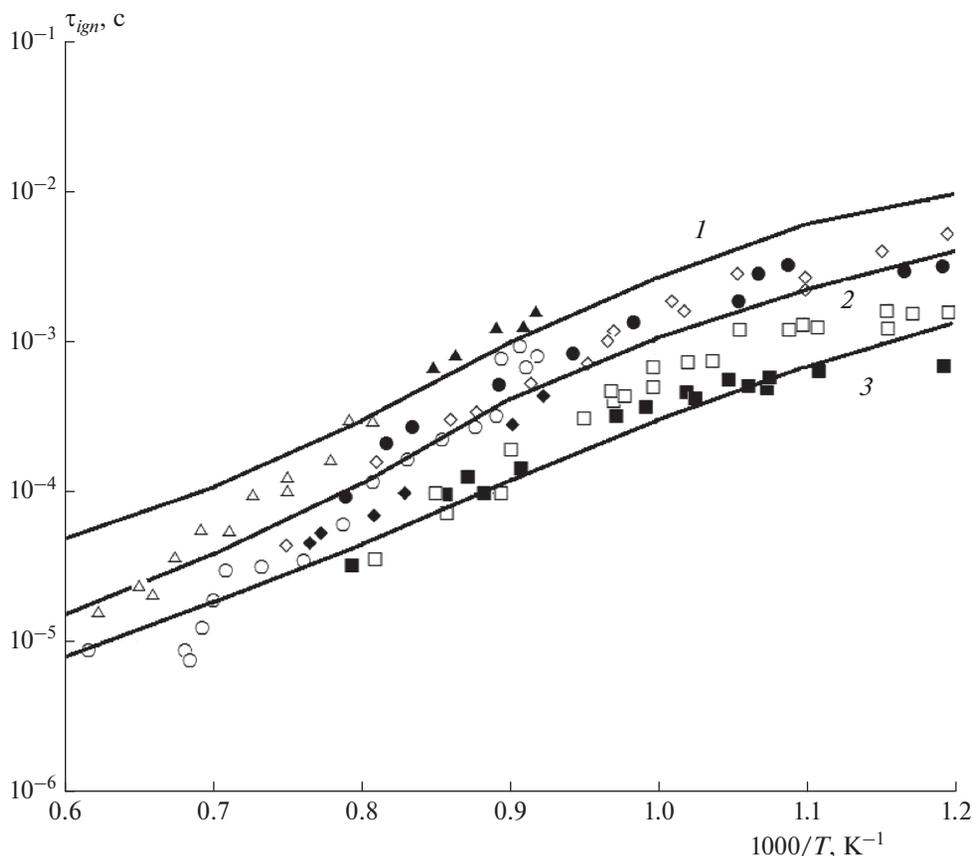


Рис. 2. Время задержки воспламенения τ_{ign} стехиометрической смеси ($\phi = 1.0$) н-декан/воздух при различных давлениях: $p = 5$ (1), 10 (2), 40 атм (3). Символы – экспериментальные данные: Δ – [40], \blacktriangle – [41], \circ – [39], \bullet – [38], \diamond – [43], \blacklozenge – [45], \blacksquare – [44], \square – [43], линии – расчет по модели данной работы.

зависимость времени задержки воспламенения от температуры (NTC, negative temperature coefficient), которая отражает переход от высокотемпературного механизма окисления топлива к низкотемпературному, что типично для н-алканов.

Исследование самовоспламенения керосина марки Jet-A и смесей бензола, н-гексана и н-декана в воздухе с использованием обогреваемой ударной трубы проведено в работе [39]. Цель исследования – определение состава суррогатной смеси, наилучшим образом моделирующей свойства авиационного керосина. Показано, что н-декан хорошо воспроизводит свойства самовоспламенения керосина марки Jet-A, но имеет немного большее значение времени задержки воспламенения. Задержка воспламенения смеси н-декан/кислород, разбавленной аргоном, была исследована в работе [40] в обогреваемой ударной трубе для ряда смесей с концентрациями н-декана 0.49–1.5% и кислорода 4.16–23.25% в диапазоне температур $T = 1239$ – 1616 К и давлений $p = 1.82$ – 10.0 атм. Соответствующие результаты измерений, проведенных в аэрозольной ударной трубе, получены в ра-

боте [41]. Более поздние экспериментальные данные по воспламенению керосина марок Jet-A и JP-8 [42, 43], н-декана, н-додекана и н-тетрадекана [44], керосина Jet-A [45–47] и другие в основном повторяют результаты предыдущих исследований.

Для иллюстрации влияния давления на величину времени задержки воспламенения τ_{ign} в стехиометрической смеси керосина с воздухом выбраны экспериментальные данные, полученные в работах [40, 41] при давлении $p = 5$ атм, в работах [38, 39, 43, 45] при $p = 10$ атм и в работах [43, 44] при $p = 40$ атм. Их сравнение с данными расчета по упрощенной кинетической модели, разработанной в настоящей работе, приведено на рис. 2. Во всей области рассмотренных температур и давлений вычисленные значения величины τ_{ign} хорошо согласуются с результатами измерений. Наблюдается небольшое превышение расчетных данных над экспериментальными при высоких температурах, причем это расхождение увеличивается при уменьшении давления. При низких температурах расчетные кривые лежат в пределах разброса экспериментальных точек, полученных

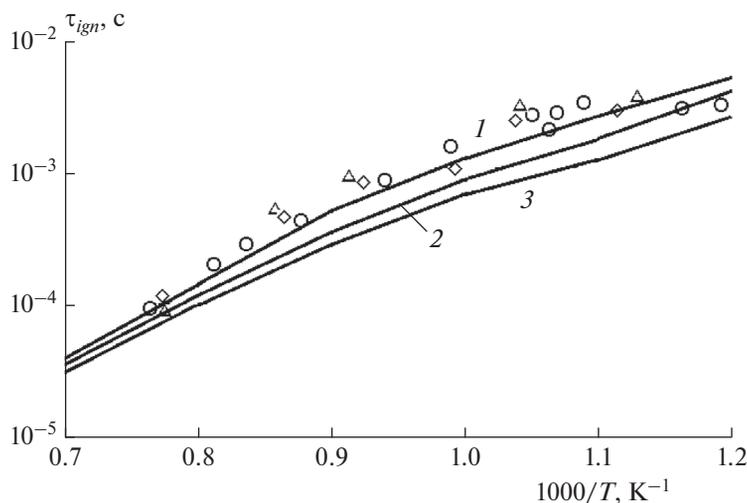


Рис. 3. Время задержки воспламенения τ_{ign} смеси н-декан/воздух при давлении $p = 10$ атм и различных значениях коэффициента избытка топлива ϕ : 0.5 (1, Δ), 1.0 (2, \circ), 2.0 (3, \diamond). Символы – экспериментальные данные [38], линии – расчет по модели данной работы.

разными авторами. Следует также отметить, что с помощью данной кинетической модели не удается получить ярко выраженный NTC-режим в поведении времени задержки воспламенения, который фиксируется в экспериментах при температурах ниже 800 К [39].

Зависимость времени задержки воспламенения от коэффициента избытка топлива при температурах выше 800 К практически отсутствует. На рис. 3 результаты расчета величины τ_{ign} по упрощенной кинетической модели при давлении $p = 10$ атм и различных значениях ϕ сравниваются с экспериментальными данными [38]. Видно, что с увеличением коэффициента избытка топлива расчетное время задержки воспламенения уменьшается, но это уменьшение при изменении ϕ от 0.5 до 2.0 при температуре порядка 1000 К не превышает двух. При более высоких и более низких температурах расчетные кривые еще больше сближаются. В целом наблюдается небольшое превышение экспериментальных точек над данными расчета.

Представленная в настоящей работе упрощенная кинетическая модель объединяет высокотемпературный и низкотемпературный механизмы горения керосина. В связи с этим интересно сравнить поведение теоретических кривых, рассчитанных по полной и укороченной модели, из которой удалены низкотемпературные химические реакции. Результаты данной процедуры проиллюстрированы на рис. 4, где показаны соответствующие расчетные кривые и дано их сравнение с экспериментальными данными [38, 39] для стехиометрической смеси н-декана и воздуха при $p = 10$ атм. Из рисунка видно, что различия между кривыми

начинаются при температурах ниже 1250 К, причем расхождение кривых резко увеличивается при дальнейшем понижении температуры и достигает полутора порядков при $T = 830$ К. При температурах выше 1250 К обе кривые совпадают, что говорит о преобладании высокотемпературного кинетического механизма.

Следует отметить, что за последнее время появилось много работ по построению редуцированных кинетических моделей горения керосина различной степени сложности. В частности, достаточно подробная кинетическая модель [26], низкотемпературная часть которой взята за основу настоящей модели, содержит 40 компонентов и 141 химическую реакцию. Редуцированный кинетический механизм [28], разработанный для моделирования газодинамических течений методом LES (large eddy simulation), имеет более компактную структуру и состоит из 30 компонентов и 77 реакций. На рис. 5 представлено сравнение результатов расчетов с использованием данных моделей с результатами измерений величины τ_{ign} для стехиометрической смеси керосин–воздух при давлении $p = 20$ атм [42, 43, 45–47]. Видно, что наилучшее согласие с экспериментальными точками наблюдается у более полной кинетической модели [26] (кривая 1), хотя при высоких температурах расчетная кривая лежит выше измеренных значений величины τ_{ign} . Расчетные данные по модели из работы [28] (кривая 2) практически при всех температурах лежат выше экспериментальных точек, причем эта разница при температурах выше 1000 К превышает полпорядка. Расчетная кривая, полученная в помощью данной модели (кривая 3), хорошо согласуется с эксперименталь-

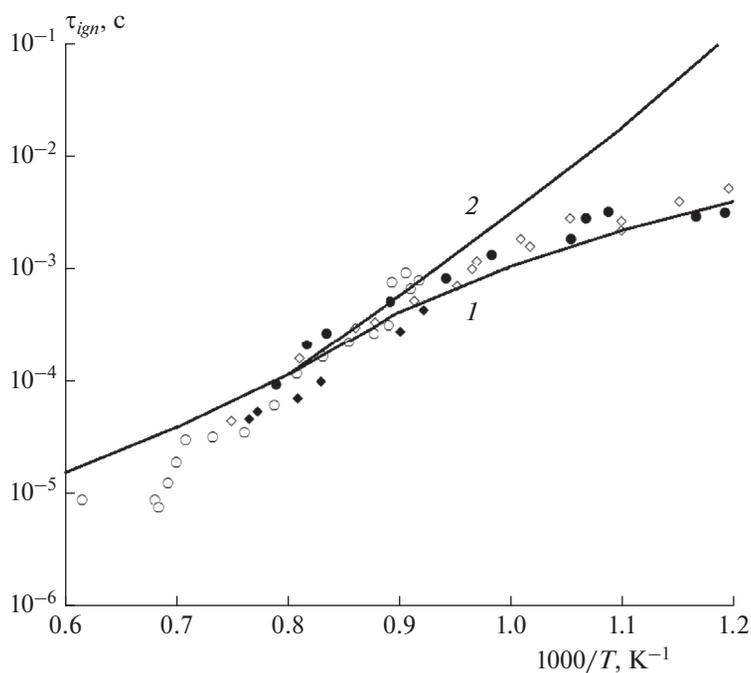


Рис. 4. Сравнение результатов расчета величины τ_{ign} по полной модели (кривая 1) и укороченной модели (кривая 2) данной работы, учитывающей только высокотемпературные химические реакции. Символы – экспериментальные данные: \circ – [39], \bullet – [38], \diamond – [43], \blacklozenge – [45]; $p = 10$ атм, $\phi = 1.0$.

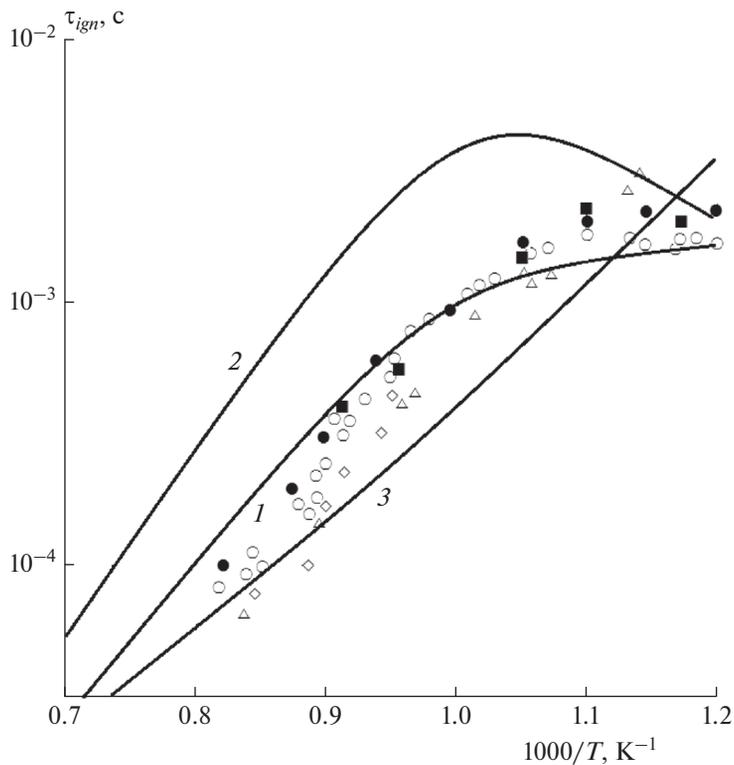


Рис. 5. Сравнение результатов расчета величины τ_{ign} по редуцированной модели из [26] (кривая 1), по редуцированной модели из [28] (кривая 2) и по упрощенной модели данной работы (кривая 3). Символы – экспериментальные данные: \triangle – [42], \circ – [43], \blacksquare – [46], \diamond – [45], \bullet – [47]; $\phi = 1.0$, $p = 20$ атм.

ными данными при высоких и низких температурах, хотя в промежуточной области температур ($T \approx 1000$ К) экспериментальные точки лежат несколько выше.

ВЫВОДЫ

1. Разработана достаточно компактная кинетическая модель горения керосина, которая базируется на использовании *n*-декана в качестве суррогата керосина и содержит 24 компонента и 25 химических реакций, описывающих воспламенение керосина как при высоких, так и при низких температурах.

2. Небольшой размер модели и достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными в интервале температур $T = 800$ – 2000 К и давлений $p = 5$ – 40 атм позволяют использовать ее при расчете сложных газодинамических течений, включая детонационное горение керосина в гиперзвуковых прямоточных двигателях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 20-51-00003 (Бел_а)), а также в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации “Экспериментальное и теоретическое исследование кинетических процессов в газах” (регистрационный номер АААА-А19-119012990112-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов С.М., Аксенов В.С., Иванов В.С. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 58.
2. Gonzalez-Juez E.D., Kerstein A.R., Ranjan R., Menon S. // Prog. Energy Combust. Sci. 2017. V. 60. P. 26.
3. Segal C. The scramjet engine: processes and characteristics. Cambridge, NY, USA: Cambridge University Press, 2009.
4. Fan W., Yan C., Huang X., Zhang Q., Zheng L. // Combust. and Flame. 2003. V. 133. P. 441.
5. Kindracki J. // Shock Waves. 2014. V. 24. P. 603.
6. Wang Z., Zhang Y., Huang J., Liang Z., Zheng L., Lu J. // Appl. Therm. Eng. 2016. V. 93. P. 1.
7. Tian Y., Zeng X., Yang S., Xiao B., Zhong F., Le J. // Aerosp. Sci. Technol. 2019. V. 84. P. 510.
8. Быковский Ф.А., Ждан С.А., Ведерников Е.Ф. // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 4. С. 60.
9. Wolański P. // Proc. Combust. Inst. 2013. V. 34. P. 125.
10. Eckel G., Grohmann J., Cantu L., Slavinskaya N., Kathrotia T. et al. // Combust. and Flame. 2019. V. 207. P. 134.
11. Luo F., Song W., Chen W., Long Y. // Fuel. 2021. V. 285. Article 119139.
12. Герасимов Г.Я., Лосев С.А. // Инж.-физ. журн. 2005. Т. 78. № 6. С. 14.
13. Федоров А.В., Тропин Д.А. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 1. С. 47.
14. Ren Z., Wang B., Xiang G., Zheng L. // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. P. 3627.
15. Franzelli B., Riber E., Sanjosé M., Poinso T. // Combust. and Flame. 2010. V. 57. P. 1364.
16. Туник Ю.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Славинская Н.А. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 3. С. 106.
17. Yan Y., Liu Y., Di D., Dai C., Li J. // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 10847.
18. Kim D., Martz J., Violi A. // Combust. and Flame. 2014. V. 161. P. 1489.
19. Wu Z., Mao Y., Raça M., Zhu J., Feng Y. et al. // Ibid. 2019. V. 208. P. 388.
20. Slavinskaya N.A., Zizin A., Aigner M. // J. Eng. Gas Turbines Power. 2010. V. 132. Issue 11. P. 111501.
21. Козлов В.Е., Тумова Н.С., Торохов С.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 3.
22. Westbrook C.K., Pitz W.J., Herbinet O., Curran H.J., Silke E.J. // Combust. and Flame. 2009. V. 156. P. 181.
23. Mehl M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Curran H.J. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 193.
24. Dagaut P., Karsenty F., Dayma G. et al. // Combust. and Flame. 2014. V. 161. P. 835.
25. Тумова Н.С., Торохов С.А., Старук А.М. // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 2. С. 3.
26. Chang Y., Jia M., Liu Y., Li Y., Xie M. // Combust. and Flame. 2013. V. 160. P. 1315.
27. Tay K.L., Yang W., Mohan B., Zhou H.A.D., Yu W. // Energy Convers. Manage. 2016. V. 108. P. 446.
28. Zettervall N., Fureby C., Nilsson E.J.K. // Fuel. 2020. V. 269. Article 117446.
29. Choi J.-Y. // AIAA 47th Joint Propulsion Conference; <https://doi.org/10.2514/6.2011-5853>
30. Vandersickel A., Wright Y.M., Boulouchos K. // Combust. Theory Model. 2013. V. 17. P. 1020.
31. Maroteaux F., Noel L. // Combust. and Flame. 2006. V. 146. P. 256.
32. Тереза А.М., Андержанов Э.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 58.
33. Bikas G., Peters N. // Combust. and Flame. 2001. V. 126. P. 1456.
34. Burcat A., Ruscic B. Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database. Tech. Rep. № ANL-05/20, TAE 960. Lemont, IL, USA: Argonne National Laboratory, 2005.
35. Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E., Miller J.A. CHEMKIN III. Tech. Rep. No. SAND96-8218. Livermore CA: Sandia National Laboratories, 1996.
36. Wang B.L., Oliver H., Grönig H. // Combust. and Flame. 2003. V. 133. P. 93.
37. Hall J.M., Petersen E.L. // Intern. J. Chem. Kinet. 2006. V. 38. P. 714.
38. Pfahl U., Fieweger K., Adomeit G. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. P. 781.

39. *Dean A.J., Penyazkov O.G., Sevruk K.L., Varatharajan B.* // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. P. 2481.
40. *Olchanski E., Burcat A.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2006. V. 38. P. 703.
41. *Haylett D.R., Davidson D.F., Hanson R.K.* // Combust. and Flame. 2012. V. 159. P. 552.
42. *Vasu S.S., Davidson D.F., Hanson R.K.* // Ibid. 2008. V. 152. P. 125.
43. *Wang H., Oehlschlaeger M.A.* // Fuel. 2012. V. 98. P. 249.
44. *Shen H.-P.S., Steinberg J., Vanderover J., Oehlschlaeger M.A.* // Energy Fuels. 2009. V. 23. P. 2482.
45. *Zhukov V.P., Sechenov V.A., Starikovskiy A.Yu.* // Fuel. 2014. V. 126. P. 169.
46. *Han H.S., Kim C.J., Cho C.H., Sohn C.H., Han J.* // Ibid. 2018. V. 232. P. 724.
47. *Dooley S., Won S.H., Chaos M. et al.* // Combust. and Flame. 2010. V. 157. P. 2333.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 662.61+620.98

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ БУРЫХ УГЛЕЙ С МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

© 2021 г. В. М. Кислов^{1*}, Ю. Ю. Цветкова¹, М. В. Цветков¹,
Е. Н. Пилипенко¹, М. В. Салганская^{1,2}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 12.11.2020;

после доработки 09.12.2020;

принята в печать 21.12.2020

Исследована газификация сернистого бурого угля с добавлением до 50 мас.% минеральной компоненты. В качестве минеральной компоненты использовали фарфоровые кольца Рашига, играющие роль химически инертного теплоносителя или частицы мрамора, которые дополнительно к этому реагируют с серосодержащими соединениями. Определены теплоты сгорания газообразных продуктов и содержание серы в зольном остатке в зависимости от вида и доли добавки, введенной в газифицируемый материал. С помощью рентгенофазового анализа показано, что в твердом остатке горения соединения серы находятся в виде сульфида и сульфата кальция. Установлено, что добавка 50 мас.% мрамора ведет к увеличению доли серы в зольном остатке в ~3 раза — до 37% от исходного содержания серы. Добавление 50 мас.% инертного наполнителя в шихту повышает температурный режим фильтрационного горения (с 1270 до 1400°C), в результате чего соединения серы переходят из твердой фазы в газовую фазу.

Ключевые слова: поглощение серосодержащих соединений, фильтрационное горение, бурый уголь, мрамор.

DOI: 10.31857/S0207401X21080057

ВВЕДЕНИЕ

Сера содержится во всех видах твердых топлив, таких как каменные и бурые угли, горючие сланцы, а также и в некоторых видах торфа. Но если содержание серы в торфе обычно не превышает 1.2%, то в углях оно может составлять до 10%, а в некоторых видах сланцев — до 12–14% [1, 2].

Содержащаяся в топливе в относительно небольшом количестве (до 1.5%) сера является нежелательной, а при больших количествах — вредной частью топлива. При термической переработке твердых топлив сера выделяется в виде газообразных соединений (в восстановительной атмосфере преимущественно в виде H_2S и COS , а в окислительной — SO_2), загрязняя и отравляя окружающую среду, и вызывая коррозию металлических конструкций, соприкасающихся с газообразными продуктами сгорания [3]. Именно поэтому при выборе путей использования тех или иных твердых топлив решающим фактором нередко оказывается содержание в них серы [4].

Угли Подмосковского бассейна главным образом относятся к бурым углям марки Б2 и характеризуются высоким содержанием серы — до 10%,

т.е. относятся к сернистым (2.5–4.0% серы) и высокосерным (более 4.0% серы) топливам. Угли этой группы отличаются преобладанием сульфидной серы: главным образом в виде пирита (FeS_2), халькопирита ($CuFeS_2$) и марказита (полисульфида железа, FeS_2); также в них в заметном количестве присутствуют сероорганические соединения [5]. При пиролизе угля может быть получено до 10–12% жидких продуктов и 15–20% газа. Зольность углей колеблется в пределах от 20 до 35%, характерной чертой их является высокое содержание оксидов алюминия и железа. Теплота сгорания сухих углей по бассейну колеблется от 11 до 17 МДж/кг [6].

Отчасти проблему выбросов вредных газов помогают решить используемые на промышленных предприятиях различные системы газоочистки, в том числе от соединений серы, однако они довольно дороги и громоздки [7]. В связи с этим в настоящее время идет поиск более простых и дешевых способов нейтрализации кислотных газов. Существуют различные способы газификации твердых топлив [8]; одним из них является исследуемый в ИПХФ РАН способ, в котором в перерабатываемый ма-

Таблица 1. Элементный анализ угля и его золы

Материал	Элементный состав, %					Содержание золы, %	Теплота сгорания Q , МДж/кг
	С	Н	О	N	S		
Уголь	42.57	3.82	23.13	0.78	2.70	27.00	13.0
Твердый остаток	0.14	0.08	—	0	1.18	98.60	—

териал добавляют кальцийсодержащие сорбенты для нейтрализации кислых газов непосредственно при газификации топлива [9]. Так, например, было показано, что добавка кальцийсодержащих сорбентов в шихту позволяет улавливать до 80% содержащихся в ней соединений хлора [10, 11]. Образующиеся при этом хлориды щелочных и щелочноземельных металлов остаются в зольном остатке и экологической опасности не представляют. Цель работы – экспериментальное исследование закономерностей поглощения серосодержащих газов кальцийсодержащими сорбентами при фильтрационном горении углей Подмосковского угольного бассейна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве топлива был выбран сернистый бурый уголь Подмосковского бассейна – тульский уголь Кимовского разреза. В качестве твердой добавки в одной серии экспериментов использовали химически инертные фарфоровые кольца Рашига, фракция 5–10 мм. В другой серии экспериментов использовали частицы мрамора, фракция 3–7 мм. Анализ химического состава мрамора показал, что он состоит из CaCO_3 и не имеет посторонних включений. Выбор мрамора в качестве поглощающей добавки обусловлен тем, что согласно результатам работ [10, 11] он является наименее реакционноспособным по сравнению с другими широко распространенными видами кальцийсодержащих поглотителей кислых газов, поэтому полученные результаты независимо от масштаба используемой нами экспериментальной установки позволят получить оценку нижнего предела эффективности поглощения серосодержащих газов и избежать необоснованного завышения оценки эффективности поглощения серы данным способом.

Элементный анализ угля, жидких продуктов и твердого остатка горения проводили методом сжигания в потоке кислорода на CHNS/O элементном анализаторе Vario MICRO cube, Elementar. Химический состав зольного остатка, а также мрамора, используемого в экспериментах, получили посредством анализа на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25, Carl Zeiss (табл. 1). Предварительно проведен технический анализ тульского

угля по: ГОСТ Р 52911–2013 “Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги”, ГОСТ Р 55661–2013 “Топливо твердое минеральное. Определение зольности”, ГОСТ Р 55660–2013 “Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ”. Для определения кристаллических фаз золу анализировали на настольном рентгеновском порошковом дифрактометре Aeris, Malvern PANalytical с рентгеновской трубкой с $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучением и размером шага 0.012° в диапазоне $2\theta = 5^\circ\text{--}85^\circ$. Для идентификации фаз использовали электронную базу данных ICDD – PDF-4+.

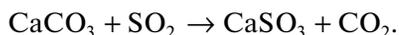
Анализ газообразных продуктов выполнен с помощью хроматографа Кристалл-5000.2, Хроматэк. Содержание серы в газообразных продуктах определяли из массового баланса по разности. Влажность угля составила 8%, выход летучих продуктов – 27%, выход кокса – 38%, зольность – 27%. Минеральная часть золы угля, полученной по ГОСТ Р 55661–2013, в пересчете на оксиды содержит: 46.0% Al_2O_3 , 32.3% SiO_2 , 2.1% CaO , 18.8% Fe_2O_3 , содержание прочих компонентов в сумме составляло 0.8%.

Процессы в газификаторе шахтного типа

В реакторе фильтрационного горения реализуется несколько характерных зон [12]. В верхней части реактора находится зона сушки и нагревания ($20\text{--}200^\circ\text{C}$). В этой зоне исходная шихта постепенно нагревается потоком восходящего продукт-газа, который в свою очередь охлаждается. Ниже располагается зона пиролиза ($200\text{--}800^\circ\text{C}$), в которой органическая часть топлива, нагреваемая потоком газа, подвергается пиролизу, образуя кокс, газообразные и жидкие продукты пиролиза. Еще ниже располагается зона горения ($800\text{--}1200^\circ\text{C}$), где сгорает кокс и потребляется кислород из восходящего потока воздуха. В этой зоне водяной пар реагирует с коксом, образуя монооксид углерода и водород. В нижней части реактора находится зона охлаждения золы, где зольный остаток охлаждается, отдавая тепло восходящей паровоздушной смеси [13].

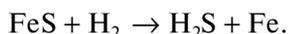
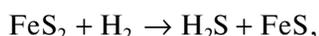
Основная идея метода поглощения серосодержащих газов заключается в добавлении щелочного

сорбента к шихте, загружаемой в противоточный реактор-газификатор. В верхних слоях шихты поглощение серосодержащих газов идет в соответствии со следующими реакциями (на примере карбоната кальция):

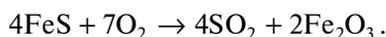


Организация зон в реакторе создает благоприятные условия для нейтрализации соединений серы. В верхней зоне температура невысока и создаются условия, когда пары воды и сероводород или диоксид серы конденсируются на холодной поверхности свежезагруженных частиц шихты. Образующиеся кислоты (сероводородная и сернистая) могут при этом нейтрализоваться минеральными компонентами шихты, в том числе специально добавленными щелочными сорбентами. В зонах пиролиза и сушки поток газа фильтруется через шихту, обеспечивая взаимодействие потока газа с поверхностью сорбента.

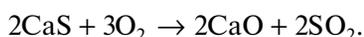
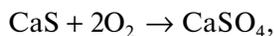
Органическая сера в восстановительной зоне пиролиза превращается в сероводород (H_2S) и сероокись углерода (COS). Пиритная сера (дисульфид железа) в восстановительной зоне пиролиза при температуре 400°C превращается в сульфид железа с выделением сероводорода, а при температурах выше 500°C сульфид железа может восстанавливаться до металлического железа [14]:



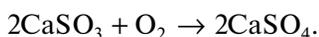
В окислительной зоне горения сера из оставшегося сульфида железа при температурах выше 550°C полностью превращается в оксид серы(IV) [15]:



Образующийся при нейтрализации H_2S сульфид кальция при прохождении фронта горения частично окисляется в оксид и сульфат кальция, причем количество образующегося оксида и сульфата кальция зависит от температуры горения [16]:



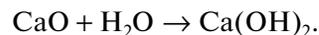
Сульфит кальция окисляется в сульфат кальция:



Сульфат кальция при повышении температуры выше 1200°C начинает разлагаться на оксид кальция и диоксид серы:



В зоне охлаждения происходит остывание зольного остатка, а при паровоздушной газификации оксид кальция переходит в гидроксид кальция:



Сульфат кальция, сульфид кальция, оксид кальция, гидроксид кальция и непрореагировавший карбонат кальция выгружаются вместе с золой из нижней части реактора.

Описание установки

Эксперименты по исследованию нейтрализации серосодержащих газов с помощью добавок кальцийсодержащих сорбентов проводили в лабораторном вертикальном кварцевом реакторе периодического действия с внутренним диаметром 45 мм (рис. 1).

Загрузку газифицируемого материала осуществляли небольшими порциями послойно: вначале загружали порцию угля, затем — порцию негорючего материала, в результате чего в реактор было загружено 8–10 чередующихся слоев угля и негорючего материала. Насыпная плотность частиц тульского угля составляет $585 \pm 15 \text{ кг/м}^3$, колец Рашига — $880 \pm 20 \text{ кг/м}^3$ и частиц мрамора — $1070 \pm 20 \text{ кг/м}^3$. Насыпная плотность смесей угля и негорючего компонента практически линейно зависит от массовой доли добавки.

Экспериментальная установка состояла из реактора 1, в который загружали исследуемую шихту. На выходе реактора устанавливали смолоотделитель 2, принцип действия которого подробно описан в работе [17]. На выходе из смолоотделителя находилась двугорлая колба 3, в которой преимущественно осаждались жидкие продукты пиролиза.

Выходящая из колбы 3 парогазовая смесь поступает в водяной холодильник 4, на стенках которого оседают остатки смолы и капли воды, стекающие в приемную колбу 5. Далее по потоку находится барботажная колба 6 с 10%-ным водным раствором Na_2CO_3 для поглощения содержащихся в газовом потоке сернистых соединений.

После прогрева нижней части реактора 1 с помощью электроспиральи 9 в него начинали подавать воздух, что приводило к формированию волны горения, распространяющейся снизу вверх. Удельный расход воздуха в реактор во время эксперимента поддерживали постоянным — $550 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$. Полученный продукт-газ сжигали в газовой горелке 7, для чего в нее подавали дополнительное количество воздуха. Отбор проб газообразных продуктов осуществляли на участке магистрали между барботажной колбой и горелкой.

В большинстве экспериментов температуру измеряли у стенки реактора с помощью хромель-алюмелевых термопар, в экспериментах с добав-

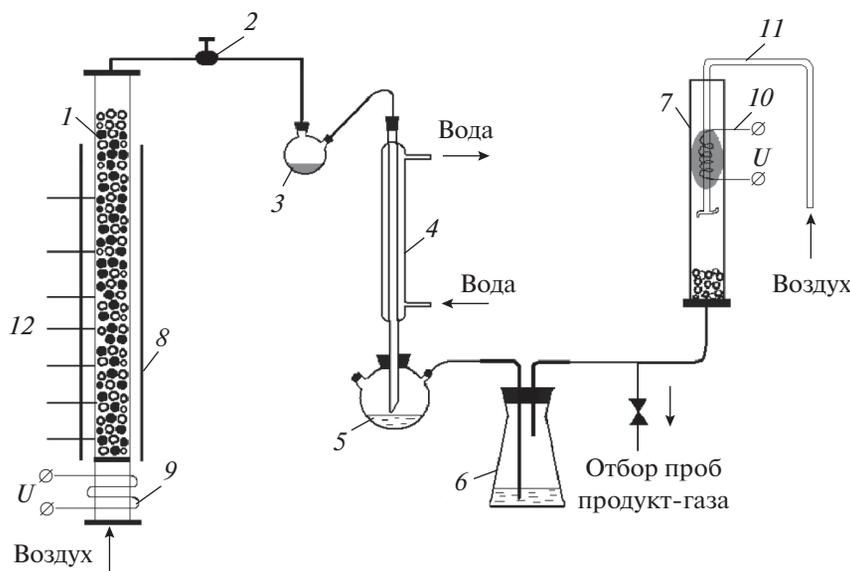


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – реактор, 2 – смолоотделитель, 3 – двугорлая колба, 4 – водяной ходоильник, 5 – трехгорлая колба, 6 – барботажная колба с 10%-ным водным раствором Na_2CO_3 , 7 – газовая горелка, 8 – теплоотражающий экран, 9 и 10 – электроспиральи, 11 – трубка подачи воздуха, 12 – термопары.

кой инертного теплоносителя также с помощью платинородий-платиновых термопар проводили измерение температуры по оси реактора. В ходе экспериментов периодически осуществляли отбор проб газообразных продуктов в проточные стеклянные ампулы.

При использовании в качестве твердой добавки инертного теплоносителя фарфоровые кольца после сгорания отделяли от золы угля, после чего золу взвешивали и анализировали. При использовании в качестве твердой добавки частиц мрамора анализировали размолотые в ступке вместе

частицы извести и золы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Помимо высокого содержания серы проблемной исследуемого нами угля также является его достаточно высокая зольность (27%) и относительно невысокое содержание в нем углерода (43%), что не позволяет нам достаточно широко варьировать количество вводимой добавки без существенного ухудшения параметров газификации. При послойной загрузке в установившемся режиме даже при добавке 50% негорючей компоненты процесс идет стабильно, его параметры (массовая скорость горения по газифицируемому углю и состав газообразных продуктов) в ходе эксперимента почти не меняются.

При использовании инертного теплоносителя температура горения по оси реактора растет с 1270 (для угля без добавок) до 1400 °С (для добавки 50% инертного материала), что связано с аккумулярованием тепла фарфоровыми кольцами (рис. 2). Но из-за теплопотерь через стенки реактора температура горения на стенках реактора оставалась практически постоянной и составляла всего 910 °С [18]. Несмотря на то, что измеренные температуры горения были ниже, чем указанный в литературе диапазон температур плавления золы данного угля (1450–1500 °С) [6], при разгрузке наблюдали оплавление заметной части образующегося зольного остатка. По-видимому, это объясняется локальными перегревами и неоднородным составом золы.

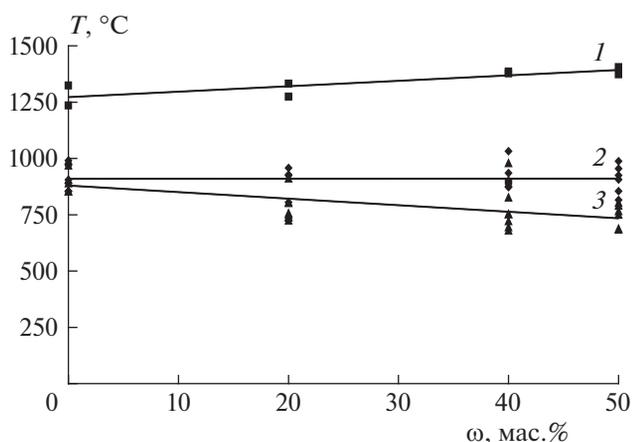


Рис. 2. Зависимости температуры горения (T , °С) угля от содержания твердых добавок (ω , мас.%). 1 – с инертным теплоносителем (по оси реактора), 2 – с инертным теплоносителем (у стенки реактора), 3 – с мрамором (у стенки реактора).

При использовании в качестве добавки частиц мрамора температуру горения измеряли только у стенки реактора. Температура горения снижалась с 910 до 750 °С с увеличением содержания добавки мрамора от 0 до 50 мас.%, что, очевидно, связано с затратами энергии на разложение карбоната кальция до оксида кальция и диоксида углерода. Плавления золы во всех случаях, когда в газифицируемый уголь добавляли мрамор, не происходило. Массовая скорость горения угля во всех экспериментах линейно снижалась при увеличении доли негорючего материала с 0.142 (уголь без добавок) до 0.130 г/с (уголь с добавкой 50% негорючей компоненты).

С увеличением содержания обоих видов негорючей добавки доля горючих компонентов (CO и H_2) в продукт-газе снижается, а негорючих (CO_2) — увеличивается (рис. 3). Это видно при добавлении к газифицируемому углю мрамора. Если при добавлении фарфоровых колец Рашига теплота сгорания газообразных продуктов снижается с 3.6 до 2.8 МДж/м³, то для составов с мрамором — до 2.2 МДж/м³. Следует отметить, что если при газификации составов с инертным теплоносителем изменение соотношения CO/CO_2 приводит к сокращению объема образующихся газообразных продуктов примерно на 5%, то при газификации составов с мрамором за счет дополнительного объема углекислого газа, образующегося при разложении карбоната кальция, выход газообразных продуктов практически не меняется.

При сжигании бурого угля без минеральных добавок доля серы в золе составляет 12% от начального содержания серы в угле. Это объясняется наличием в золе исходного угля небольшого количества кальция (2.1% в пересчете на CaO) в форме карбоната кальция, который реагирует с сероводородом с образованием сульфида кальция или с диоксидом серы и кислородом с образованием сульфата кальция; последний при температурах эксперимента (910–1270 °С) практически не разлагается. Высокое содержание железа в угле (18.8% в пересчете на Fe_2O_3) не оказывает влияния на поглощение серы из серосодержащего продукт-газа, так как при температурах выше 600 °С сульфаты железа неустойчивы [19].

Добавление к твердым продуктам сгорания, полученным при сжигании смеси тульского угля с мрамором в массовом соотношении 1 : 1, разбавленной соляной кислоты привело к выделению сероводорода. Это показывает, что одним из соединений серы в золе является сульфид кальция.

Добавка инертного теплоносителя приводит к снижению долей углерода и серы, переходящих из угля в твердые продукты сгорания (рис. 4). По-видимому, это происходит из-за того, что небольшое увеличение температуры и некоторое снижение скорости горения (т.е. зольный остаток находился

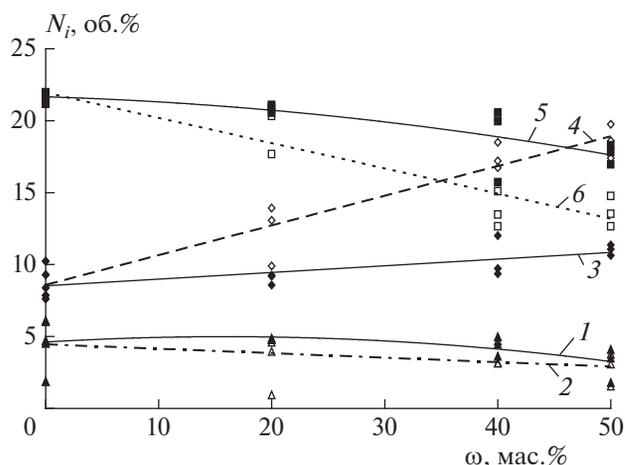


Рис. 3. Зависимости содержания газообразных продуктов (N_i , об.%) от содержания твердых добавок (ω , мас.%) (сплошные линии и заполненные точки — инертный теплоноситель, штриховые линии и незаполненные точки — мрамор, 1 и 2 — H_2 , 3 и 4 — CO_2 , 5 и 6 — CO).

несколько дольше при более высокой температуре) способствует более полному выгоранию углерода, окислению сульфида кальция и частичному разложению сульфата кальция [20]. Остаточное количество серы в твердых продуктах сгорания составляет 2%.

Добавка мрамора приводит к увеличению доли серы в твердых продуктах сгорания с 12 до 37%. По-видимому, небольшое снижение температуры, вызванное частичным разложением CaCO_3 , оказалось достаточным для предотвращения или снижения степени разложения сульфата кальция и выгорания сульфида кальция. Глубину выгорания углерода для смесей угля с мрамором не анализировали.

Рентгенофазовый анализ полученной золы (рис. 5) показал наличие сульфата, сульфида, карбоната и гидроксида кальция. Сульфида кальция (CaSO_3) обнаружено не было, что согласуется с литературными данными [21].

Пиролиз в нагревательной печи угля без добавок при температурных режимах, близких к условиям начала горения угля в эксперименте (800–900 °С), показал, что в жидкие и газообразные продукты пиролиза переходит примерно 30–40% серы, содержащейся в угле. Сера в газообразных продуктах пиролиза преимущественно находится в виде H_2S с небольшим количеством серооксида углерода (COS). В жидкие продукты пиролиза переходит примерно 10% серы, формы которой мы не определяли из-за их многообразия и сложности химического анализа. Таким образом, при пиролизе примерно 20–30% содержащейся в угле серы переходит в H_2S и COS . Остающиеся в коксе при-

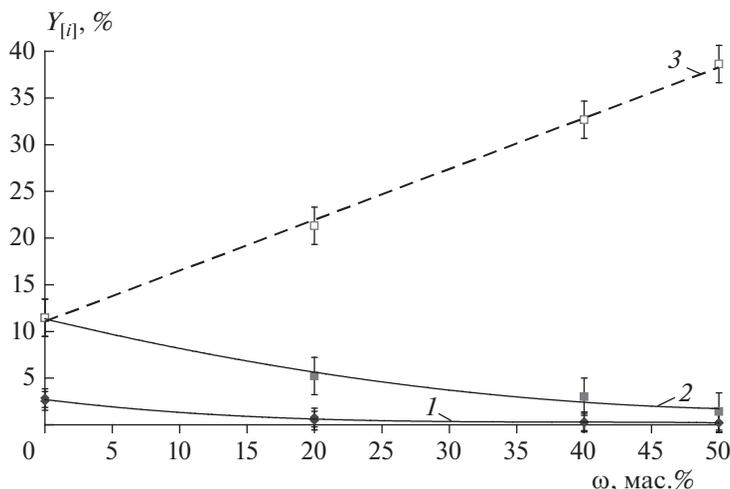


Рис. 4. Зависимости долей углерода и серы (Y_{ij} , %), переходящих в твердые продукты сгорания (в расчете на 1 кг угля), от содержания введенной твердой добавки (ω , мас.%) : 1 – [C] и 2 – [S] для колец Ришага, 3 – [S] для мрамора.

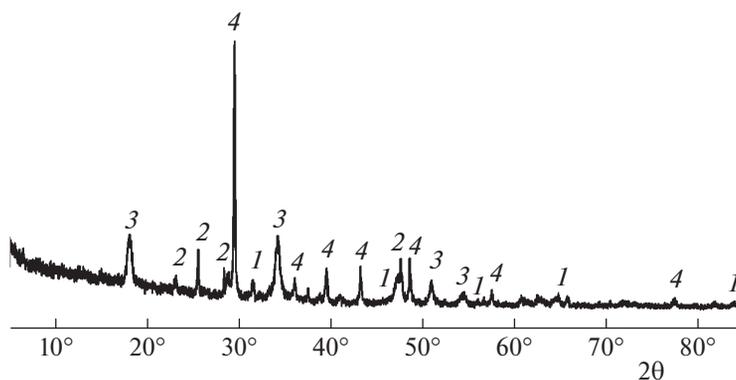


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ золы, полученной при сжигании смеси тульского угля с мрамором (массовое соотношение 1 : 1): 1 – CaS, 2 – CaSO₄, 3 – Ca(OH)₂, 4 – CaCO₃.

мерно 60–70% исходной серы после пребывания в зоне горения переходят в золу (примерно 12%) и в газообразные продукты в виде SO₂ (примерно 48–58%).

Выход смолы в обеих сериях экспериментов составлял примерно 8% от массы угля, что согласуется с ранее полученными данными [17]. Состав смолы практически не зависит от вида и количества добавки. Элементный состав смолы: С – 74.5–75.5%, Н – 6.8–8.4%, О – 10.7–13.3%, N – 0.8–1.2%, S – 2.9–4.6%.

ВЫВОДЫ

1. Добавление к газифицируемому углю химически инертного наполнителя приводит к повышению температуры газификации и, следовательно, снижению содержания серы в золе с 12% от ее исходного содержания в угле (без добавок)

до 2% (при 50 мас.% добавки) из-за разложения сульфата кальция и выгорания сульфида кальция.

2. Рентгенофазовый анализ золы, полученной при сжигании смеси тульского угля с мрамором в массовом соотношении 1 : 1, показал наличие сульфата, сульфида, карбоната и гидроксида кальция.

3. Добавка 50 мас.% мрамора ведет к увеличению доли серы, остающейся в зольном остатке с 12 до 37%. Доля серы, переходящая в пиролизную смолу, при этих условиях мало зависит от вида и количества добавки и составляет примерно 10%; доля серы, переходящей в газообразные продукты, соответственно снижается с 78 до 53%.

4. Нейтрализация и удержание серы в твердых продуктах сгорания, равное 37% от исходного содержания серы в угле при добавке 50% мрамора, не является предельным. Увеличивать количество добавляемого мрамора выше 40–50 мас.% нецелесообразно из-за сильного снижения теп-

лоты сгорания газообразных продуктов и КПД газификации. Более перспективным представляется поиск добавки с большей площадью поверхности и/или высокой активностью (например, карбонат натрия или гидроксид кальция).

Определение элементного состава горючих материалов, образующихся продуктов горения, состава шлама и минеральной части золы выполнены сотрудниками АЦКП ИПХФ РАН ст. инженером Г.В. Гусевой и с. н. с., к. ф.-м. н. Н.Н. Дрёмой. Рентгенофазовый анализ и расшифровка рентгенограмм выполнена в лаборатории структурной химии в. н. с., к. х. н. Д.В. Корчагиным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственным заданием № 0089-2019-0018 (регистрационный номер АААА-А19-119022690098-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abad A., de Las Obras-Loscertales M., García-Labiano F. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 310. P. 226; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.113>
2. *Maaten B., Loo L., Konist A. et al.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2017. V. 128. P. 405; <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.007>
3. *Pinto F., André R.N., Franco C. et al.* // Fuel. 2010. V. 89. № 11. P. 3340; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.017>
4. *Stanger R., Wall T.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2011. V. 37. № 1. P. 69; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.04.001>
5. *Потапенко В.А., Кузнецов Ю.Н., Гавришин С.С.* // Горная промышленность. 2012. № 4. С. 104.
6. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. Кат.-справ. / Под общ. ред. Щадова В.М. М.: НТК "Трек", 2007.
7. *Meng X., De Jong W., Pal R. et al.* // Fuel Process. Technol. 2010. V. 91. № 8. P. 964; <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.02.005>
8. *Кришеник П.М., Костин С.В., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020092>
9. *Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Глазов С.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 64; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080038>
10. *Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Жирнов А.А.* // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 5. С. 589; <https://doi.org/10.7868/S0040357113040179>
11. *Салганская М.В., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 20.
12. *Цветков М.В., Полианчик Е.В., Зайченко А.Ю.* // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 5. С. 573.
13. *Манелис Г.Б., Полианчик Е.В.* // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 2(58). С. 123.
14. *Chen H.K., Li B.Q., Yang J.I. et al.* // Fuel. 1998. V. 77. № 6. С. 487; [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00275-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00275-5)
15. *Yang F., Lai Y., Song Y.* // Process Saf. Environ. Prot. 2019. V. 129. P. 163; <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.023>
16. *Song Z., Zhang M., Ma C.* // Fuel Process. Technol. 2007. V. 88. № 6. P. 569; <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.014>
17. *Salgansky E.A., Kislov V.M., Glazov S.V., Salganskaya M.V.* // J. Combust. (Egypt). 2016. Article ID 9637082; <https://doi.org/10.1155/2016/9637082>
18. *Колесникова Ю.Ю., Кислов В.М., Салганский Е.А.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 53; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16090041>
19. *Gallagher P.K., Johnson D.W., Schrey F.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. № 12. P. 666; <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12038.x>
20. *Jia X., Wang Q., Cen K. et al.* // Fuel. 2016. V. 163. P. 157; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.054>
21. *Davies N.H., Laughlin K.M., Hayhurst A.N.* // Proc. 25th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1994. P. 211; [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80646-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80646-6)

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.9 : 533.08

РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ РЕГИСТРАЦИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ГАЗОВ ЗА ФРОНТОМ СИЛЬНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН

© 2021 г. П. В. Козлов¹, И. Е. Забелинский¹, Н. Г. Быкова¹, Ю. В. Акимов¹,
В. Ю. Левашов^{1*}, Г. Я. Герасимов¹, А. М. Тереза²

¹Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 08.02.2021;

после доработки 19.02.2021;

принята в печать 22.02.2021

Представлена методика калибровки системы регистрации излучения газов за фронтом ударной волны на экспериментальном комплексе “Ударная труба” НИИ механики МГУ в спектральном диапазоне 190–1100 нм. Основное внимание уделяется вопросу получения измеряемых величин в абсолютных единицах. Описана процедура калибровки измерительной системы при помощи эталонных источников излучения. Показано, что только совместное использование данных панорамного спектра с результатами временных эволюций излучения в узком спектральном диапазоне позволяет получить корректную информацию о плотности мощности излучения компонент плазмы в ударной волне.

Ключевые слова: ударные волны, излучение газов, калибровка оптической системы, спектроскопия атомов и молекул, вакуумное ультрафиолетовое излучение, видимая область спектра.

DOI: 10.31857/S0207401X21080069

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов в газах, нагретых до высоких температур, неразрывно связано с развитием методов исследования быстропротекающих процессов, в том числе спектроскопических методов исследований [1–3]. Изучение спектрального распределения и его временной эволюции может дать интересную информацию о различных процессах, протекающих в газе [2, 4–8]. Измерение этих характеристик с высокой разрешающей способностью (до 10 нс в экспериментах по измерению временной эволюции) позволяет разделять стадийное поведение происходящих процессов [9]. При этом можно детально исследовать как равновесную, так и неравновесную область такого рода процессов. Уникальным инструментом для изучения высокотемпературных процессов в плазме при высоких температурах (более 50 000 градусов) в различных газах (воздух, кислород, азот, окись азота, аргон, углекислый газ, окись углерода) является ударная труба [4, 10, 11].

Важность исследования процессов в высокотемпературных газовых средах связана с развитием космической техники, освоением космического пространства, разработкой летательных аппаратов,

движущихся в атмосфере планет с высокими скоростями. Обтекание космического аппарата при движении в воздухе с высокими скоростями сопровождается образованием вокруг него низкотемпературной плазмы, где могут протекать сложные физико-химические процессы. К данным процессам можно отнести обмен энергией между поступательной, вращательной, колебательной и электронной степенями свободы, газофазные и гетерогенные химические реакции, вдув продуктов разрушения теплозащитного покрытия, излучение. Для описания такого рода явлений необходимы разработка соответствующих моделей и методик, подбор параметров моделей, а также их валидация. Помимо процессов, указанных выше, необходимо отметить, что увеличение скорости набегающего потока приводит к увеличению радиационной составляющей теплового потока к поверхности аппарата [12–15].

Регистрация панорамных спектров излучения ударных волн в видимом и ультрафиолетовом диапазонах в настоящее время осуществляется с помощью спектрометров, использующих в качестве приемного устройства приборы с зарядовой связью (ПЗС) или приборы с зарядовой связью с электрооптическим преобразователем (ПЗС с ЭОП).

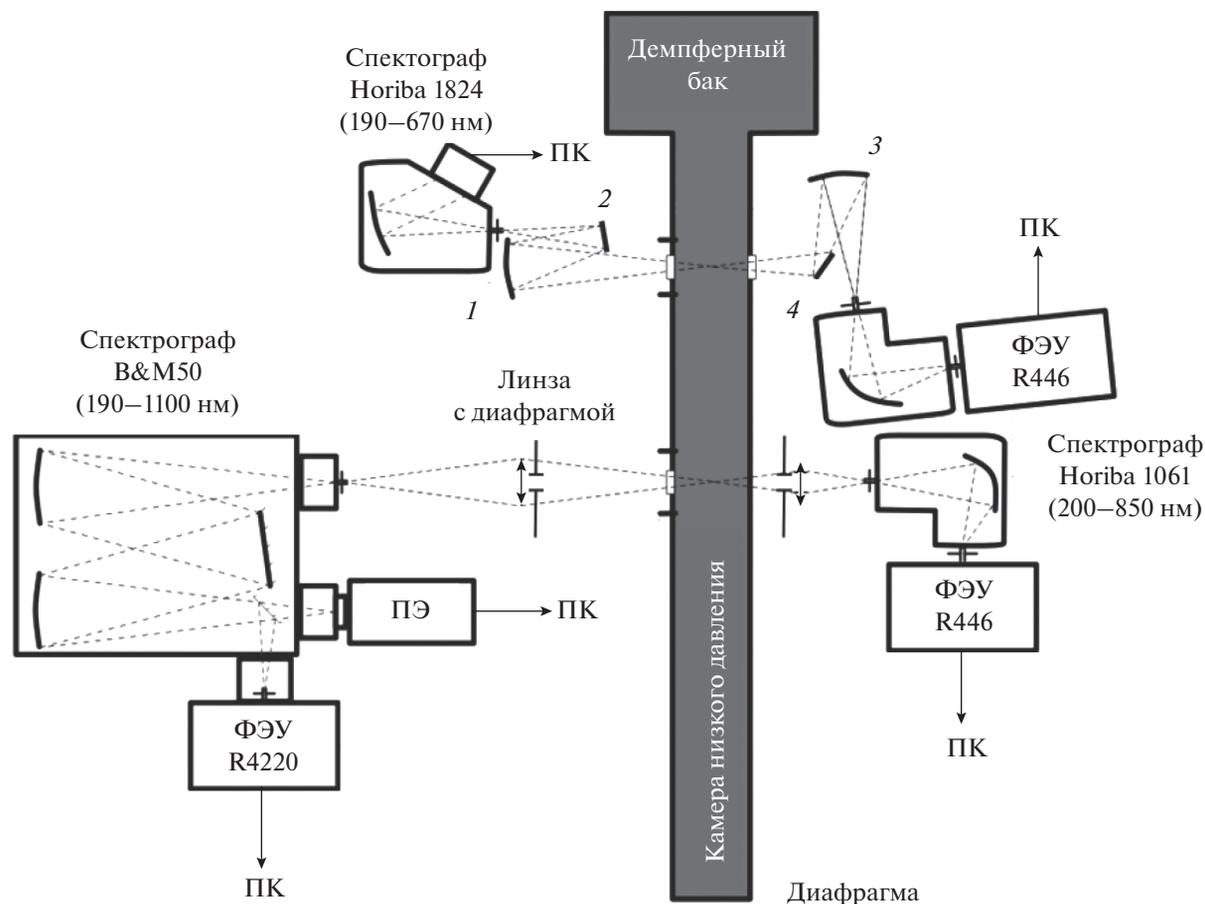


Рис. 1. Схема системы регистрации ударной трубы: 1–4 – зеркала, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, ПК – персональный компьютер, ПЭ – прибор с зарядовой связью с электрооптическим преобразователем.

В настоящей работе представлена методика регистрации интегрального распределения интенсивности излучения ударной волны в широком спектральном диапазоне: 190–1100 нм. При этом основное внимание при описании методики уделяется вопросу получения данных в абсолютных единицах.

МЕТОДИКА РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ВРЕМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗЛУЧЕНИЯ УДАРНО-НАГРЕТЫХ ГАЗОВ

Система регистрации экспериментального комплекса “Ударная труба” НИИ механики МГУ [16] позволяет регистрировать как интегральное (суммарное) излучение ударной волны, проходящей мимо измерительного сечения, так и наблюдать эволюцию во времени излучения на узком участке спектра с высоким временным и спектральным разрешением. Диапазон регистрируемого излучения находится в интервале длин волн от 190 до 1100 нм.

При регистрации панорамного спектра излучения ударной волны обычно используются спектрометры, в которых в качестве приемника излучения служат ПЗС-линейки или матрицы. В настоящее время минимальное время экспозиции, реализуемое на таких устройствах, больше времени прохождения ударной волны в измерительном сечении (особенно при высоких скоростях ударной волны), а следовательно, регистрируемое ими излучение представляет собой интегральный по времени спектр. Регистрация временной эволюции излучения возможна только с помощью фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), обеспечивающих достаточную чувствительность при высоком временном разрешении. Обычно с помощью ФЭУ исследуют временные изменения излучения в узком спектральном диапазоне, который выделяют с помощью монохроматора. Схема системы регистрации представлена на рис. 1.

Для получения значений интенсивности в абсолютных единицах необходимо провести процедуру предварительной калибровки регистрирующей

системы. На рис. 2 приведена эквивалентная оптическая схема измерения. В такой схеме изображение источника излучения на входной щели спектрометра строится в масштабе 1 : 1.

Калибровка ПЗС-приемника и ФЭУ в видимом и ультрафиолетовом диапазонах 190–1100 нм осуществляется с помощью вторичных эталонов энергетической яркости, в качестве которых используются лампы с вольфрамовой нитью накала (вольфрамовая лампа) и дейтериевая лампа. В вольфрамовых лампах СИРШ-8 и СИ-10 нить накала имеет ширину 2 и 3 мм и высоту 10 и 20 мм соответственно.

Вольфрамовые лампы проходят периодическую поверку на спектральную энергетическую яркость (СПЭЯ) или на яркостную температуру [17] в институте службы метрологии. Она представляет собой мощность, излучаемую источником по нормали к поверхности с единицы площади в единичный телесный угол в единичном спектральном диапазоне. В системе СИ СПЭЯ выражается в Вт/м³·ср, но более понятными единицами измерения являются Вт/см²·ср·мкм. При калибровке лампы на СПЭЯ определяется яркость излучения на нескольких длинах волн при заданной величине тока накала.

Возможна также калибровка эталонной лампы на величину яркостной температуры, в результате которой выдается сертификат на соответствие набора значений яркостных температур набору величин тока накала. Яркостную температуру определяют на определенной длине волны (обычно $\lambda = 659$ нм). Неудобство данного метода калибровки вольфрамовых ламп состоит в том, что для получения СПЭЯ нужно провести определенные расчеты. Для этого на первом этапе необходимо установить соответствие яркостной температуры $T_{я}$ истинной температуре T вольфрама с учетом зависимости степени черноты вольфрама, ϵ , от длины волны λ и истинной температуры: $\epsilon(\lambda, T)$. Для этих целей используется следующее соотношение [18]:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{я}} = \frac{\lambda k}{ch} \ln(\epsilon(\lambda, T)), \quad (1)$$

где λ – длина волны, k – постоянная Больцмана, c – скорость света, h – постоянная Планка. Результаты таких расчетов на длине волны $\lambda = 659$ нм представлены в табл. 1.

Далее для любого значения яркостной температуры спектральная энергетическая яркость вольфрамовой лампы рассчитывается с использованием формулы Планка с учетом степени черноты вольфрама $\epsilon(\lambda, T)$:

$$b_{\lambda} = \epsilon(\lambda, T) \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT) - 1}. \quad (2)$$

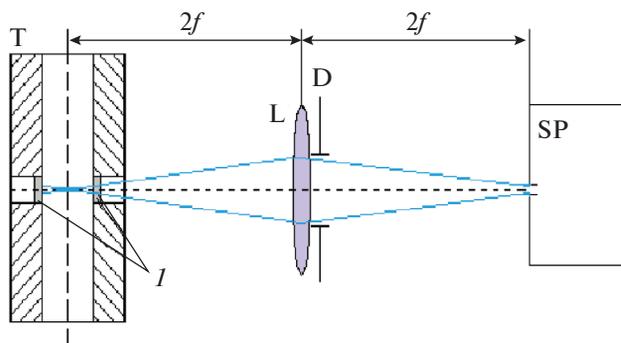


Рис. 2. Эквивалентная оптическая схема измерения излучения ударной волны: Т – сечение ударной трубы, L – линза с фокусным расстоянием f , D – ограничивающая диафрагма, SP – спектрометр, I – кварцевые окошки в измерительной секции.

На рис. 3а приведен пример СПЭЯ вольфрамовой лампы для яркостной температуры, равной 2200 °С. Как видно из этого рисунка, использование вольфрамовых ламп в качестве эталонного источника имеет некоторые ограничения. Поскольку излучение вольфрама с падением температуры ниже 3000 К резко падает на длинах волн ниже 400 нм (рис. 3а), то использование вольфрамовых ламп ограничено диапазоном длин волн не ниже 300 нм (т.е. $\lambda \geq 300$ нм). Для калибровки оптических систем в диапазоне $\lambda < 300$ нм используют дейтериевую лампу [19].

Спектр излучения дейтериевой лампы в относительных единицах представлен на рис. 3б. Абсолютное значение СПЭЯ дейтериевой лампы получают путем сравнения ее излучения с излучением вольфрамовой лампы в общем спектральном диапазоне (300–400 нм). В результате такого сравнения может быть получен коэффициент пе-

Таблица 1. Значения истинной температуры (T) для различных яркостных температур ($T_{я}$)

$T_{я}$, °С	T , К	δT , К
1200	1550	±2
1300	1661	±2
1400	1774	±2
1500	1887	±2
1600	2002	±2
1700	2117	±2
1800	2234	±2
1900	2351	±3
2000	2470	±3
2100	2590	±3
2200	2712	±4
2300	2834	±4

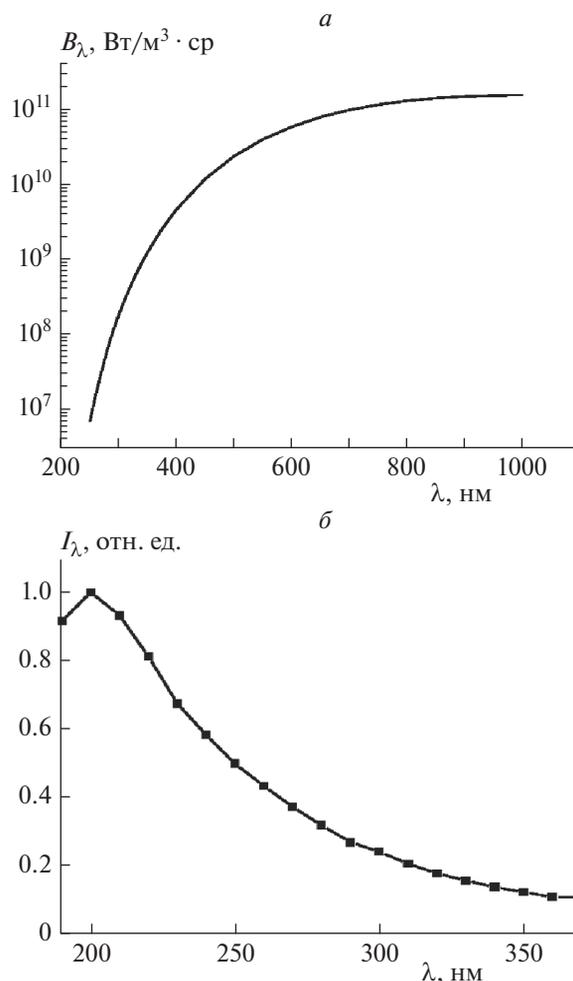


Рис. 3. Спектральные плотности энергетической яркости лампы СИ-10 для яркостной температуры 2200 °С (а) и лампы ДДС-30 (б).

решета, который далее применяется в более коротковолновом диапазоне.

После того как определены СПЭЯ эталонных источников, осуществляется калибровка измерительной (оптической) схемы эксперимента. Эксперимент калибровки состоит в том, что в измерительную схему на место исследуемого источника помещается эталонный источник излучения. В комплексе “Ударная труба” используется схема измерения, приведенная на рис. 2. В этой схеме источник излучения располагается на расстоянии $2f$ от фокусирующей линзы, которая, в свою очередь, отстоит на расстоянии $2f$ от входной щели спектрометра; таким образом, коэффициент увеличения схемы равен единице.

В эксперименте по калибровке оптической схемы энергия от эталонного источника ($P_{\text{эт}}(\lambda)$), поступающая на приемник за время экспозиции ($\tau_{\text{калибр}}$), может быть рассчитана следующим образом:

$$P_{\text{эт}}(\lambda) = b_{\lambda} \tau_{\text{калибр}} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{ср}} \right]. \quad (3)$$

В то же время приемник излучения измеряет эту величину в условных единицах ($I_{\text{ПЗС}}(\lambda)$, ед. отсч.). Пример спектров излучения вольфрамовой лампы СИ-10 и дейтериевой лампы ДДС-30, зарегистрированных за время экспозиции 10 мкс приемником излучения, представлен на рис. 4а.

Функция чувствительности оптической схемы $F(\lambda)$ определяется как отношение измеренного приемником сигнала, ($I_{\text{ПЗС}}(\lambda)$ [ед. отсч.]), к энергии эталонного источника, $P_{\text{эт}}(\lambda)$:

$$F(\lambda) = \frac{I_{\text{ПЗС}}(\lambda)}{P_{\text{эт}}(\lambda)} \left[\frac{\text{ед.отсч.} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{ср}}{\text{Дж}} \right]. \quad (4)$$

Пример функции чувствительности $F(\lambda)$ в интервале длин волн 200–600 нм представлен на рис. 4б.

В эксперименте с ударной волной наблюдаемый в условных единицах $I_{\text{ПЗС}}^{\text{УВ}}(\lambda)$ спектр излуче-

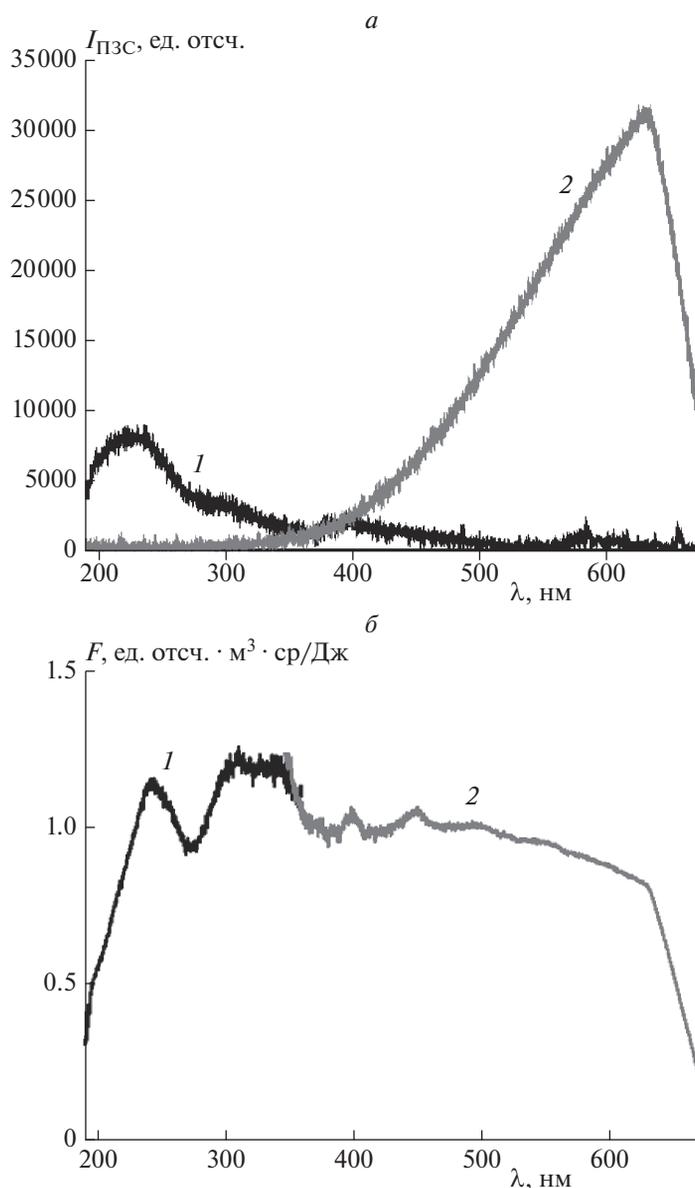


Рис. 4. Спектры излучения эталонных источников, зарегистрированные спектрометром Horiba SP140-1824, при времени экспозиции 10 мкс (*a*) и функция чувствительности оптической схемы (*б*); 1 – дейтериевая лампа ДДС-30, 2 – вольфрамовая лампа СИ-10.

ния переводится в абсолютные энергетические единицы путем деления его интенсивности на функцию чувствительности $F(\lambda)$:

$$P_{\text{УВ}} = I_{\text{ПЗС}}^{\text{УВ}} / F(\lambda) = P_{\text{ЭТ}} I_{\text{ПЗС}}^{\text{УВ}} / I_{\text{ПЗС}} \quad (5)$$

Переход к единицам объемной плотности энергии излучения осуществляется путем деления $P_{\text{УВ}}$ на диаметр ударной трубы в предположении, что ударная волна вдоль оптической оси наблюдения однородна.

Пример спектра излучения воздуха в абсолютных единицах для различных скоростей ударной волны представлен на рис. 5. Данный рисунок по-

лучен с использованием методики, представленной выше.

Необходимо отметить, что вид наблюдаемого спектра, а именно соотношение между максимальными значениями различных компонент спектра, зависит в том числе и от ширины аппаратной функции спектрометра. Особенно сильно такая зависимость проявляется при регистрации линейчатого спектра излучения атомов в силу того, что ширина аппаратной функции спектрометра обычно значительно превышает физическую ширину атомарной линии излучения. В значительно меньшей степени это проявляется при ре-

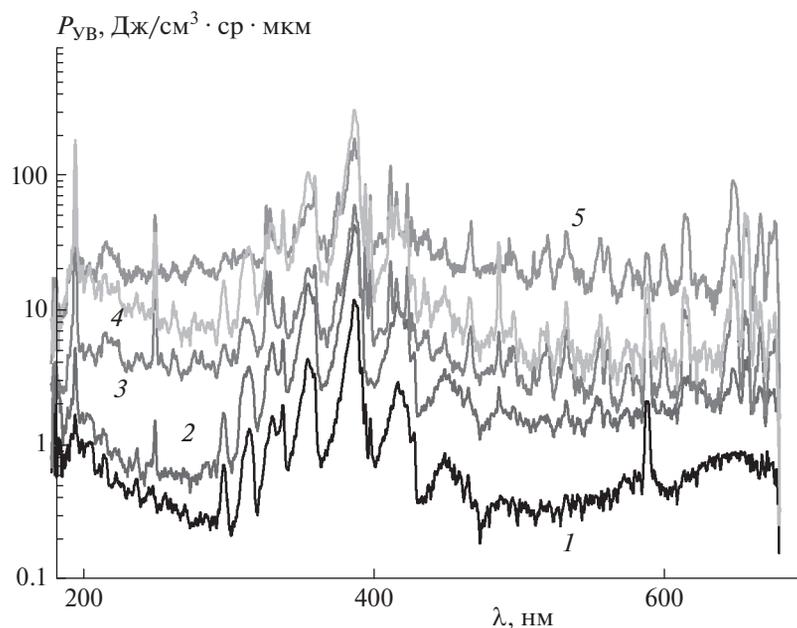


Рис. 5. Спектральная плотность энергии излучения ударной волны в воздухе при начальном давлении $P_1 = 0.25$ Торр и различных скоростях ударной волны V_{SH} , км/с: 1 – 7.7, 2 – 9.1, 3 – 10.0, 4 – 10.6, 5 – 11.4.

гистрации молекулярных полос излучения и не имеет никакого влияния на плавно меняющуюся при изменении длины волны фоновую составляющую спектра.

Для перехода к объемной мощности излучения ударной волны необходимо учитывать тот факт, что в эксперименте время экспозиции спектрометра значительно превышает время излучения ударной волны, поэтому для корректного определения мощности излучения необходимы исследования временных характеристик излучения с достаточным (наносекундным) разрешением.

Проведение таких исследований возможно только на отдельных длинах волн с использованием ФЭУ в качестве приемника излучения. Излучение на определенной длине волны выделяют с помощью монохроматора. В экспериментах на установке “Ударная труба” возможно получение в одном эксперименте данных о временной эволюции излучения на трех длинах волн, а также панорамного спектра.

На рис. 6 приведены осциллограммы излучения ударной волны в воздухе для двух ее скоростей: 8.22 и 10 км/с, на нескольких длинах волн – 213, 391 и 420 нм, принадлежащих излучению разных компонент плазмы. Данные зарегистрированы с помощью монохроматора Horiba 1061 и ФЭУ R446 (Hamamatsu) в качестве приемника излучения. Для определения эффективного времени излучения ударной волны в выделенном узком диапазоне спектра ($\Delta\tau$) используется следующий подход.

Временную осциллограмму излучения, наблюдаемую в эксперименте, заменяют равным ей по площади прямоугольником, высота которого равна значению мощности излучения в максимуме. При этом ширина прямоугольника равна эффективному времени излучения ударной волны.

Из данных, представленных на рис. 6, следует, что для ударной волны в воздухе время $\Delta\tau$ для разных компонент плазмы и разных скоростей волны изменяется от 0.24 до 1.7 мкс. Таким образом, использование одного значения времени излучения $\Delta\tau$ для всего спектрального диапазона может приводить к некорректным данным по мощности излучения. Именно совместное использование данных панорамного спектра с результатами временных исследований может дать правильную информацию о плотности мощности излучения различных компонент плазмы ударной волны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описана методика регистрации излучения ударно-нагретого высокотемпературного газа. Для получения экспериментальной информации в абсолютных единицах необходима предварительная калибровка измерительной системы. Для рассматриваемого в работе диапазона длин волн (190–1100 нм) в качестве эталонного источника излучения используются вольфрамовые и дейтериевые лампы. Отмечается, что при экспериментальном определении объемной мощности излучения необходимо учитывать тот факт, что

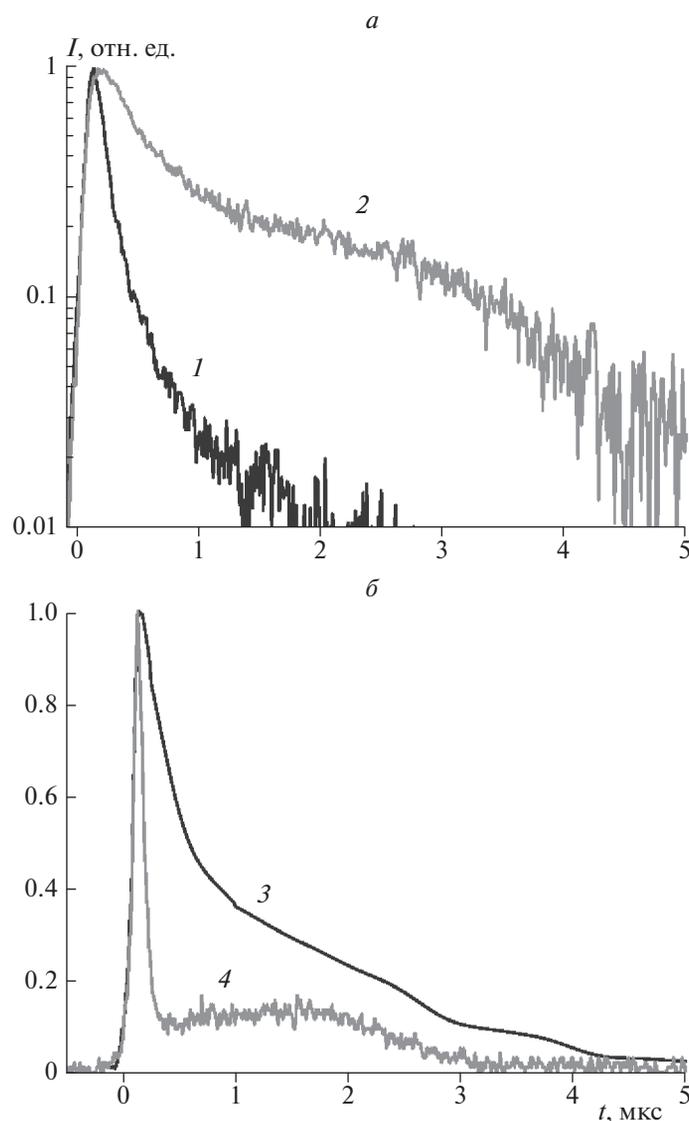


Рис. 6. Временные нормированные профили излучения ударно-нагретого воздуха: *a* – $V_{UB} = 8.22$ км/с, *1* – $\lambda = 213$ нм, $\Delta\tau = 0.24$ мкс, *2* – $\lambda = 391$ нм, $\Delta\tau = 1.10$ мкс; *б* – $V_{UB} = 10$ км/с, $P_0 = 0.25$ Торр, *3* – $\lambda = 420$ нм, $\Delta\tau = 1.71$ мкс, *4* – $\lambda = 213$ нм, $\Delta\tau = 0.46$ мкс.

время экспозиции измерительного оборудования значительно превышает время излучения ударной волны. В этой связи для корректного определения мощности излучения необходимы исследования временных характеристик излучения с достаточным (наносекундным) разрешением.

Работа выполнена в рамках научного плана Института механики МГУ (№ АААА-А19-119012990112-4) при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 20-08-00343).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Streicher J.W., Krish A., Hanson R.K.* // AIAA Scitech 2020 Forum. 2020. V. 1. Pt. F. P. 1.
2. *Левашов В.Ю., Козлов П.В., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 16
3. *Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б., Шаталов О.П.* // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105. № 5. С. 732.
4. *Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
5. *Ибрагимова Л.Б., Кузнецова Л.А.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 5. С. 82.
6. *Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 35.
7. *Ибрагимова Л.Б., Левашов В.Ю., Сергиевская А.Л., Шаталов О.П.* // Изв. РАН. МЖГ. 2014. № 1. С. 131.
8. *Ibragimova L.B., Sergievskaya A.L., Levashov V.Y. et al.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 3. P. 034317.

9. *Cruden B.A., Brandis A.M.* // AIAA Paper. 2019. № 2019–3359.
10. *Козлов П.В., Лосев С.А.* Энцикл. низкотемп. плазмы. Т. 2 / Под ред. Фортова Е.В. М.: Наука, 2000. С. 363.
11. *Минцев В.Б., Фортвов В.Е.* // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 4. С. 745.
12. *Белоцерковский О.М., Биберман Л.М., Бронин С.Я., Лагарьков А.Н., Фомин В.Н.* // Там же. 1969. Т. 7. № 3. С. 529.
13. *Wei H., Morgan R.G., Mcintyre T.J., Brandis A.M., Johnston C.O.* // AIAA Paper. 2017. № 2017-4531.
14. *Johnston C.O., Brandis A.M.* // J. Spacecr. Rockets. 2015. V. 52. № 1. P. 105.
15. *Surzhikov S.* // AIAA Paper. 2013. № 2013-0606.
16. *Акимов Ю.В., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Козлов П.В., Левашов В.Ю.* Экспериментальный комплекс “Ударная труба”; <https://istina.msu.ru/equipment/card/279166300/>
17. *Лебедева В.В.* Техника оптической спектроскопии. М.: Изд.-во МГУ, 1986.
18. *Малышев В. И.* Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979.
19. Hamamatsu deuterium lamps D2 LAMPS. 2020; https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/D2lamps_TLS1017E.pdf

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.124.7

ВЛИЯНИЕ НАСЫПНОГО СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОХОЖДЕНИЕ ФРОНТА ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОГО ПЛАМЕНИ В ОГРАНИЧЕННОМ ПРОСТРАНСТВЕ

© 2021 г. С. Н. Козлов^{1*}, А. М. Тереза², С. П. Медведев²

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

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

*E-mail: kozlovse@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021;

после доработки 18.02.2021;

принята в печать 22.02.2021

В связи с тяжелыми последствиями, возникающими после аварий на АЭС, вызванных или сопровождающихся взрывами и воспламенениями водородно-воздушных смесей, появилась необходимость более тщательного подхода к изучению сопутствующих им физико-химических процессов. В работе представлен краткий анализ данных ситуаций в свете водородной взрывобезопасности на АЭС и применения катализаторов на основе платины и палладия с целью утилизации водорода. Экспериментально исследовано взаимодействие водородно-воздушного пламени с поверхностью насыпного катализатора и проведено сравнение эффективностей выбранных катализаторов по отношению к гетерогенной реакции окисления водорода. Сделан анализ зависимости экспериментальных результатов от конструкции и места расположения функциональных зон реактора.

Ключевые слова: водородная безопасность, эксперимент, катализатор, водородно-воздушная смесь, кварцевый реактор, диффузия реагентов, адсорбция, десорбция, гетерогенная реакция, химический механизм.

DOI: 10.31857/S0207401X21080070

ВВЕДЕНИЕ

В связи с присутствием водорода на АЭС исследования по обеспечению безопасности охватывают вопросы генерации водорода, его распространения по помещениям АЭС, воспламенения и горения, включая вопросы устранения последствий сгорания водорода и контроля, т.е. обнаружения и управления процессами его распределения и накопления. Проблема возникла в связи с известными крупными авариями на АЭС “Три-Майл-Айленд” (США), Чернобыльской АЭС (СССР), Фукусимской АЭС (Япония). Когда в процессе аварии на АЭС образуется значительное количество водорода в корпусе водоохлаждаемого реактора, возникает опасность его истечения и последующего воспламенения. Взрыв такой массы водорода непосредственно угрожает целостности элементов и конструкций герметичного ограждения АЭС. В настоящее время уже сделан значительный шаг в изучении источников образования водорода [1, 2] и созданы программы расчета распространения его по помещениям и накопления под защитной оболочкой [3]. В трехкомпонентной смеси водород – воздух – водяной пар под защитной обо-

лочкой более легкий водород может концентрироваться под потолком помещений, что увеличивает вероятность воспламенения. Взрыв смеси водород–воздух может привести к разгерметизации защитной оболочки, выбросу больших количеств радиоактивных материалов и распространению их на значительные расстояния.

Удаление поверхностных защитных оксидных пленок с металлических материалов реактора в результате аварии при больших температурах способствует генерации водорода в процессе его восстановления из молекул воды. Водород при таких авариях накапливается в основном в результате пароциркониевой реакции $Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2$, а также при взаимодействии расплава активной зоны с бетоном, что может приводить к выбросу большого количества водорода в защитную оболочку. И это стало важной проблемой обеспечения водородной безопасности при авариях на АЭС.

Главной причиной выделения водорода в первом контуре охлаждения является радиолит теплоносителя, происходящий в меньшей мере при штатной и в большей мере при нештатной работе

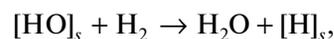
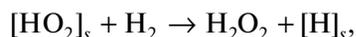
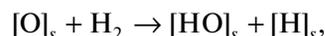
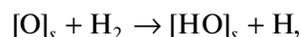
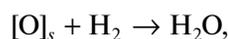
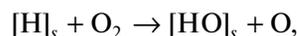
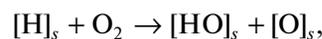
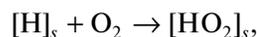
АЭС. При наличии в теплоносителе первого контура аммиака идет его разложение с образованием водорода и азота. При отсутствии в теплоносителе аммиака идет разложение воды с образованием водорода, кислорода и перекиси водорода. Образующиеся при радиолитическом разложении теплоносителя газы в неповрежденных конструкциях, как правило, находятся в растворенном состоянии.

С учетом высокой текучести водорода появляется опасность его накопления в отдельных технологических и строительных конструкциях, что приводит к превышению его допустимых концентрационных пределов в воздухе. Вследствие этого одной из основных задач в обеспечении пожаровзрывобезопасности на АЭС является проведение мероприятий по удалению и утилизации водорода. Один из способов утилизации – каталитическое превращение водорода и кислорода воздуха в воду. Для этого для АЭС разработаны и применяются каталитические устройства, называемые рекомбинаторами водорода (точнее, пассивными каталитическими рекомбинаторами водорода (ПКРВ)) [4]. Термин “пассивный” в данном случае означает энергонезависимый, не потребляющий энергии. Конструкции рекомбинаторов заполняются катализаторами, позволяющими утилизировать водород, т.е. превращать его в воду в гетерогенной реакции окисления даже при низких температурах (273–293 К) и концентрациях водорода в воздухе (0.5–1.0%). Для этой цели чаще всего применяются катализаторы гетерогенного гидрирования, представляющие собой многокомпонентные каталитические системы на основе платины, палладия и других переходных металлов. В большинстве коммерчески доступных конструкций ПКРВ каталитические активные материалы (обычно это платина или палладий) нанесены на несущие элементы – металлические пластины или пористые керамические элементы с развитой поверхностью контакта (шарики, цилиндры и т.д.). Конструкции ПКРВ размещаются в вертикальных металлических шкафах с перфорированными низом и верхом для конвективной смены воздуха помещений АЭС. В связи с вышеизложенным очень большой интерес представляют исследования влияния катализаторов на прохождение фронта водородно-воздушного пламени над их поверхностью в ограниченном пространстве.

Цели данной работы – изучение влияния насыпного слоя катализаторов на распространение водородно-воздушного пламени и сравнение эффективности катализаторов на основе платины и палладия по скорости гетерогенной каталитической реакции окисления водорода в смеси с воздухом при комнатной температуре и начальном атмосферном давлении.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

Несмотря на обширную научную литературу, освещающую каталитическую реакцию водорода с кислородом, в ее детальном механизме еще остается много неясного. Перечислим некоторые, уже принятые положения, относящиеся к данной реакции: преобладание механизма попеременного восстановления–окисления поверхности, имеющего место при обычных температурах катализа; на фоне диссоциативной хемосорбции кислорода и водорода при избытке кислорода происходит взаимодействие молекулярного водорода из газовой фазы с сорбированным атомом кислорода с образованием воды; при избытке водорода взаимодействие молекулярного кислорода с диссоциированным на поверхности водородом приводит к образованию адсорбированных радикалов HO_2 и OH -групп. Схема взаимодействия может быть представлена в следующем виде:



В схему включены только начальные стадии и реакции, непосредственно участвующие в получении конечного продукта – воды. Процессы диссоциативной адсорбции исходных веществ и десорбции продуктов реакции подразумеваются. При достаточно медленной реакции и невысокой температуре в механизм также можно включить равновесную адсорбцию реагирующих веществ в молекулярной форме. Реакция идет до тех пор, пока не закончатся реагенты.

Наибольшей активностью обладают платина, палладий, никель. Чаще всего в научной литературе и учебных пособиях рассматривается окисление водорода в присутствии платины [5–7]. На металлической платине, обладающей развитой поверхностью, реакция катализа протекает очень быстро. Платина в ходе катализа испытывает значительное влияние реакционной смеси, которое заключается в растворении кислорода в поверхностном слое металла. Кинетика окисления водорода платиной исследовалась во многих рабо-

тах, где применялись статический или проточный методы [8, 9].

При избытке кислорода в реакционной смеси предполагается существование двух стационарных режимов, для каждого из которых характерны свои скорость и кинетика окисления водорода [7]. В области высоких скоростей возможен цепной механизм реакции; активными центрами являются лабильные, богатые энергией поверхностные соединения. При снижении температуры и откатке эти соединения разрушаются, и в реакции участвует адсорбированный кислород, реагирующий по обычному (нецепному) механизму с меньшей скоростью. Уменьшение скорости при повышении давления кислорода можно объяснить усилением блокировки поверхности прочносвязанным кислородом.

В работе Г. Эртеля [10] с помощью метода сканирующей туннельной микроскопии удалось проследить стадии окисления H_2 на платине. Водород и кислород адсорбируются в виде атомов и образуют далее ОН-группы. Также они могут образоваться в ходе реакции $[O]_s + H_2O \rightarrow 2[OH]_s$. Малые островки ОН-групп концентрируются с образованием кольца, которое расширяется внутрь поверхности, покрытой кислородом. Продукт реакции аккумулируется позади фронта реакции. Общая картина оказалась более сложной, чем предполагали.

Следует отметить, что существует проблема совместимости данных, полученных в области глубокого вакуума и в области реального катализа [11]. Было показано, что окисление водорода является структурно-нечувствительной реакцией. Удельная каталитическая активность и кинетика реакции на изученных гранях платины практически одинаковы и совпадают с данными для поликристаллических образцов. Скорость стационарной реакции определяется стадиями диссоциативной адсорбции водорода и кислорода и не зависит от их дальнейшего превращения вследствие больших констант взаимодействия в адсорбированном слое.

Существует целый ряд веществ, вызывающих потерю активности катализатора — обратимое или необратимое отравление катализатора [12]. При обратимом отравлении катализатора молекулы “яда” адсорбируются на поверхности катализатора, блокируют ее, прекращая доступ молекулам реагирующего вещества к активным центрам. Примером обратимого отравления катализатора в реакции окисления водорода может быть дезактивация платины окисью углерода, этиленом или самим молекулярным кислородом. В работе [13] исследовали скорость гетерогенного окисления водорода в области между вторым и третьим пределом воспламенения на поверхностях реактора из SiO_2 , MgO и нержавеющей стали. При смене очередно-

сти отдельного напуска кислорода и водорода в реактор скорости реакции различались на порядки величины. Когда напускали сначала O_2 , скорость была намного ниже.

При взаимодействии водорода с палладием, а также с некоторыми другими металлами образуются объемные гидриды. Например, в системе $Pd-H_2$, в которой при температуре 203 К образуется PdH_2 , а при более высокой температуре (373 К) и при достаточных давлениях водорода над поверхностью — $PdH_{0,6}$ [5]. Таким образом, часть водорода из водородно-воздушной смеси поглощается палладием и может не участвовать в процессе окисления. При нагревании катализатора водород выделяется и уменьшает степень “гидридности” Pd . То же самое происходит в системе $Ti-H_2$ [14], но только в другом температурном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемых объектов использовали следующие каталитически активные вещества.

1. Катализатор селективного гидрирования марки РК-415 (КПШ-1.5) состава 1.5% $Pd/\gamma-Al_2O_3$ в виде шарообразных гранул диаметром 4 мм и удельной поверхностью 120 м²/г (далее — катализатор 1).

2. Катализатор очистки газовых выбросов АЭС от водорода и дейтерия марки ОПК-2 состава 0.2% $Pt/\gamma-Al_2O_3$ в виде шарообразных гранул диаметром 4 мм (далее — катализатор 2).

3. Катализатор рекомбинации водорода для систем водородной безопасности марки РК-104 состава 1% $Pd/\gamma-Al_2O_3$ в виде экструдатов (цилиндров) диаметром 4 мм и длиной 2–8 мм (далее — катализатор 3).

Функциональная схема установки представлена на рис. 1. Откачка установки осуществлялась с помощью форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ через ресивер и ловушки с жидким азотом. Исследовано влияние насыпного слоя катализаторов на распространение водородно-воздушного пламени и проведено сравнение трех видов катализаторов по их эффективности для гетерогенной каталитической реакции водородно-воздушной смеси.

Проведение экспериментов

В смесительной камере 9 (рис. 1) составляли нужную смесь водорода с воздухом общим давлением в 0.2 МПа. После откачки реактора до давления в 1 Па, в него вводили смесь до атмосферного давления. Зажигание смеси производили с помощью электрической искры в разрядной камере 4 (см. рис. 1). Факт прохождения пламени устанавливали по измерению манометрами начального и конечного давления в реакторе. Визу-

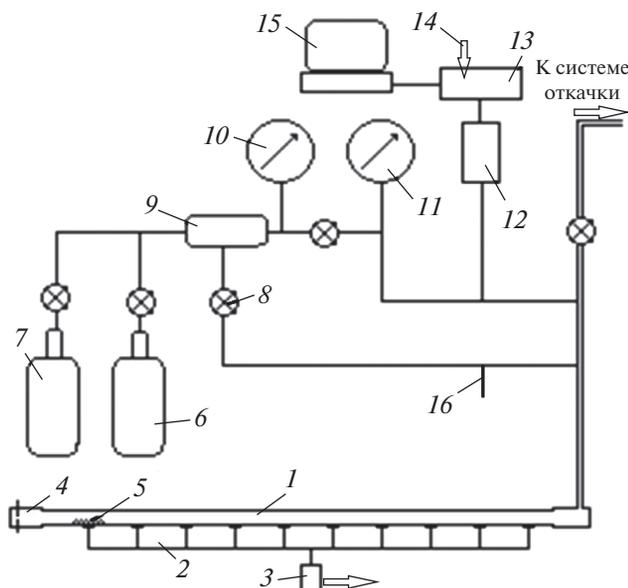


Рис. 1. Схема установки для проверки эффективности действия катализаторов на распространение пламени в реакции водорода с воздухом: 1 – трубчатый кварцевый реактор с внутренним диаметром 12 мм, длиной 130 см и объемом ≈ 150 см³; 2 – световоды для 10 точек регистрации свечения фронта пламени на длине реактора 90 см; 3 – фотодиод марки С30839 (RCA Solid State Division, USA) со спектральной чувствительностью на длинах волн в диапазоне 200–1000 нм; 4 – искровая камера для поджигания смеси; 5 – расположение катализатора в реакторе; 6 – баллон с водородом; 7 – баллон с воздухом; 8 – газовые вентили; 9 – смесительная камера для газов из нержавеющей стали емкостью 3 л; 10 – манометр образцовый с диапазоном измерения давления до 0.4 МПа; 11 – вакуумметр образцовый с диапазоном измерения давления 0–100 кПа; 12 – датчик давления–разрежения “Сапфир-22 ДВ-2240” с диапазоном измерения давления 100–0 кПа; 13 – электронный блок обработки сигналов с АЦП Е14-140-М фирмы “L-CARD”; 14 – вход для сигнала с фотодиода; 15 – компьютер с программным обеспечением PowerGraph Professional; 16 – трубочатый отросток для вымораживания газообразных продуктов реакции.

ально и фотоприемником через световоды пламя не было зарегистрировано ввиду слабости свечения. Базовые эксперименты проводили без катализатора при атмосферном давлении смеси водорода с воздухом и начальной концентрации водорода 6%. Поскольку кварцевая трубка-реактор имеет малый внутренний диаметр (12 мм), следовало ожидать, что искровое поджигание смеси при горизонтальном распространении пламени будет эффективным при концентрациях водорода, превышающих 6%. Неустойчивое горение с выгоранием не более 1.5% и погасанием пламени вблизи точки поджигания наблюдали при концентрации водорода в воздухе 8%. Выгоранием будем называть разницу между начальным и конечным значениями давления при проведении эксперимента, выраженную

в процентах. При концентрации водорода 10% наблюдали нестабильность в воспроизведении опытов, и выгорание смеси от опыта к опыту изменялось от 2 до 6.5%. Наиболее устойчивое горение смеси наблюдали при концентрации водорода в смеси 12% при стабильных конечных выгораниях от 9.1 до 9.5% от общего давления смеси. Такие, кажущиеся “аномально” большими, выгорания появляются из-за процесса конденсации образующихся в реакции паров воды на стенках реактора при комнатной температуре. Смесь 12% водорода с воздухом была выбрана в качестве “рабочей” для испытания катализаторов.

Влияние катализаторов на распространение пламени

Навеску гранулированного материала катализатора 5 размещали на расстоянии в 20 см от искровой камеры равномерно на длине около 7 см, как это показано на рис. 1. Каждый катализатор в гранулах общим весом 2.4 г вводили в реактор путем насыпки продолговатой формы в один-два слоя, причем высота середины насыпки не перекрывала половины сечения трубы реактора. Влияние катализатора на способность смеси к воспламенению будет зависеть от времени ее выдержки до искрового поджига. При зажигании смеси, сразу после ее напуска в реактор в присутствии катализатора, выгорание по сравнению с реактором без катализатора резко сокращается и составляет не более 2.5% от общего давления смеси.

Через 2–3 мин выдержки смеси в присутствии катализатора прекращается ее искровое воспламенение, и падение давления в реакторе происходит только за счет каталитической реакции окисления водорода. Эти явления вполне понятны. При напуске в реактор смесь на пути к искровой камере 4 (см. рис. 1) проходит зону реактора с катализатором и обедняется водородом. Условия для поджигания смеси в искровой камере ухудшаются, и с течением времени воспламенение смеси становится невозможным.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по регистрации пламени в присутствии катализатора 1. Датчик давления разрежения дает положительный возрастающий сигнал при уменьшении давления от атмосферного до нуля, поэтому для удобства на рис. 2 и 3 представлен инвертированный сигнал датчика.

При проведении экспериментов варьируемым параметром является время t_{ign} от окончания напуска смеси до инициирования электрического разряда. Как упоминалось выше, при выдержке более 2 мин смесь от искры не воспламеняется и “выгорание” происходит только за счет гетерогенной каталитической реакции. На кривой 3 рис. 2 поджигание смеси произвели на 113-й се-

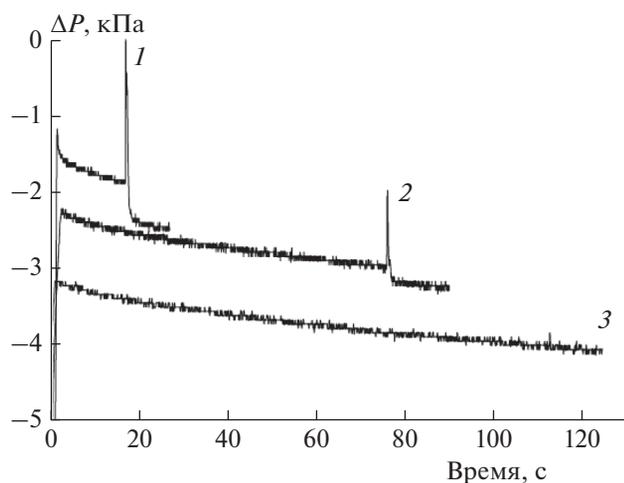


Рис. 2. Влияние времени задержки зажигания смеси на ее способность к воспламенению в присутствии катализатора: кривая 1 – опыт 4, кривая 2 – опыт 8, кривая 3 – опыт 7. В соответствии с результатами и параметрами опытов, представленными в табл. 1.

кунде, и произошла едва заметная вспышка. В табл. 1 представлены результаты опытов по определению критических условий поджигания смеси в реакторе в присутствии катализатора 1.

Исходя из формы и продолжительности по времени импульса давления в реакторе в зависимости от вспышки и прохождения фронта пламени, можно оценить среднюю скорость распространения фронта пламени по трубчатому реактору.

Поскольку фронт пламени движется по реактору до тех пор, пока идет реакция в газовой фазе, которая сопровождается выделением тепла и повышением давления в реакторе, то время тепловыделения и есть время, за которое фронт пламени проходит весь реактор.

На рис. 3 представлены два вида формы импульса давления (данные опыта № 3 и № 8 из табл. 1) для следующих случаев: 1 – когда пламя распространяется только от искровой камеры до конца трубки реактора, 2 – когда пламя переходит в конце реактора в перпендикулярную ему подводящую трубку меньшего диаметра с небольшой задержкой по времени. Когда фронт пламени достигает конца реактора, пламя гаснет. Подводящая трубка (меньшего диаметра) заполнена такой же смесью, но расположена она перпендикулярно направлению трубки реактора, и поэтому не всегда создаются условия для продолжения распространения пламени в ней. Когда эти условия созданы, импульс давления имеет “двугорбый” характер, связанный с задержкой воспламенения в подводящей трубке. Средняя скорость распространения пламени определяется по длительности переднего фронта импульса давления при известной длине реактора. Обратный склон импульса давления соответствует времени тепловой релаксации смеси. Время переднего фронта импульса давления для кривой 1 рис. 3 составило 0.074 с, а для кривой 2 – 0.078 с, и, соответственно, средние скорости распространения пламени будут равны 17.5 и 16.7 м/с при длине реактора 1.3 м. Данные по скорости распространения фронта

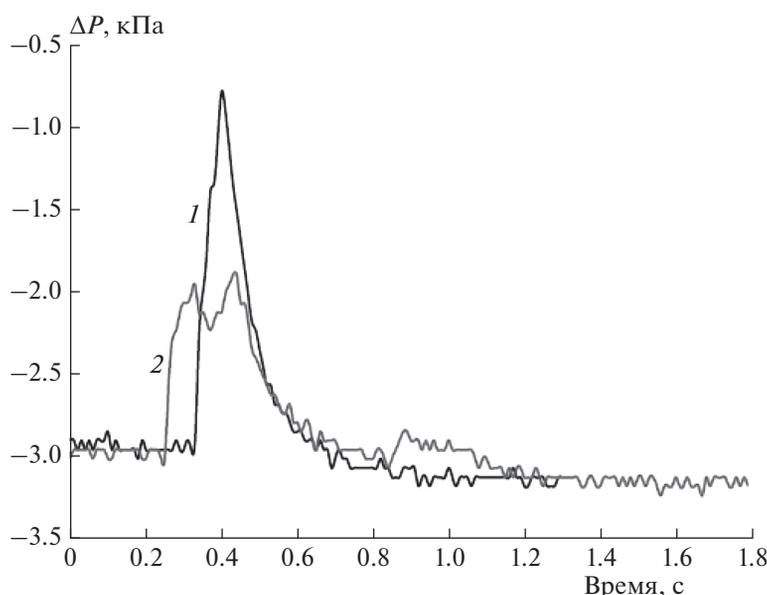


Рис. 3. Формы импульсов давления при прохождении фронта пламени по реактору, когда реакционный фронт движется только по горизонтальной трубке реактора (1) и когда пламя переходит в конце реактора в перпендикулярную ему подводящую трубку меньшего диаметра с небольшой задержкой по времени (2).

Таблица 1. Результаты экспериментов с катализатором 1

Номер опыта	Время напуска, с	Время до вспышки t_{ign} , с	Степень выгорания смеси за счет распространения фронта пламени, кПа	Средняя скорость распространения фронта пламени, м/с
1	5	7	0.67	16.25
2	14	8	0.17	18.5
3	5	10	0.17	17.5
4	4	16.5	0.50	16.25
5	7	5	0.22	16.25
6	5	42	0.12	16.25
7	14	113	0	0
8	8	73.5	0.22	16.7

пламени для других опытов также представлены в табл. 1.

Из проведенных экспериментов следует важный вывод: катализаторы, применяемые в реакторах, понижают концентрацию водорода в смеси и затрудняют при искровом поджоге воспламенение и распространение пламени водородно-воздушных смесей. Это хорошо видно в реакторах малого объема в статических условиях опыта. Данное свойство катализатора можно использовать для повышения водородной взрывобезопасности. Вблизи катализатора вероятность поджигания смеси будет ниже. Все три катализатора проявляют подобные свойства, но в разной степени. Следует заметить, что в условиях, более благоприятных для прохождения гетерогенной реакции окисления (стехиометрическая смесь водорода с кислородом, отсутствие отвода тепла), катализатор может нагреваться до высоких температур и способствовать самовоспламенению реакционной смеси при концентрации водорода более 5%. Аналогичные явления наблюдались в работах [15, 16], в которых установлено, что воспламенение может произойти от активированной кварцевой поверхности [15] или воздействия светового облучения [16], возможного при авариях на АЭС.

Результаты экспериментов показывают, что, несмотря на разную интенсивность горения во фронте пламени (по степени выгорания), скорости его распространения имеют достаточно близкие значения, и в качестве первого приближения в данных условиях экспериментов скорость можно считать постоянной и не зависящей от степени выгорания смеси и амплитуды импульса давления. Это означает, что из-за разных масштабов времен процессов, происходящих во фронте пламени и при гетерогенной каталитической реакции окисления водорода, их взаимное влияние в одном опыте минимизировано. Время прохождения фронта пламени над насыпкой катализатора составляет $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ с.

Сравнение эффективности катализаторов по скорости гетерогенной реакции

Эффективности катализаторов по отношению к реакции окисления водорода лучше всего сравнивать по ее скорости. Все три катализатора испытывали в одинаковых условиях: температура комнатная, 293 К; смесь 12% водорода с воздухом; начальное давление — 100 кПа. Для непрерывной регистрации кинетики изменения давления в реакторе при гетерогенной каталитической реакции применяли датчик-преобразователь давления разрежения “Сапфир-22ДВ-2240” с диапазоном измерения 100–0 кПа.

На рис. 4 представлена зависимость изменения давления водородно-воздушной смеси от времени (скорость уменьшения давления смеси можно считать аналогом эффективности катализатора). Непрерывная регистрация кривой I относится к катализатору 1, порция которого подвергалась предварительному воздействию водородно-воздушного пламени и гетерогенной реакции. Точки ▲, ● и ■ отображают регистрацию давления, а нумерация “кривых” соответствует номеру катализатора. Понижение давления фиксировали во времени через каждые 0.5 кПа на образцовом вакуумметре II (см. рис. 1). Каждый образец перед опытом выдерживали 15 мин в реакторе при давлении 1 Па. Катализаторы 1–3, которые использовали при точечной регистрации, не подвергались предварительным испытаниям. Из рис. 4 видно, что активность катализатора 1 (1.5% Pd) изменяется в сторону уменьшения с увеличением времени его обработки реакционной смесью и практически сравнивается с активностью свежего катализатора 2 (0.2% Pt). Практика применения водородных реакторов на АЭС показывает, что при долговременной эксплуатации катализаторов их свойства стабилизируются, а реанимационные мероприятия для них потребуются реально через 1–2 года (заявленный некоторыми производителями срок службы каталитических блоков ПКРВ —

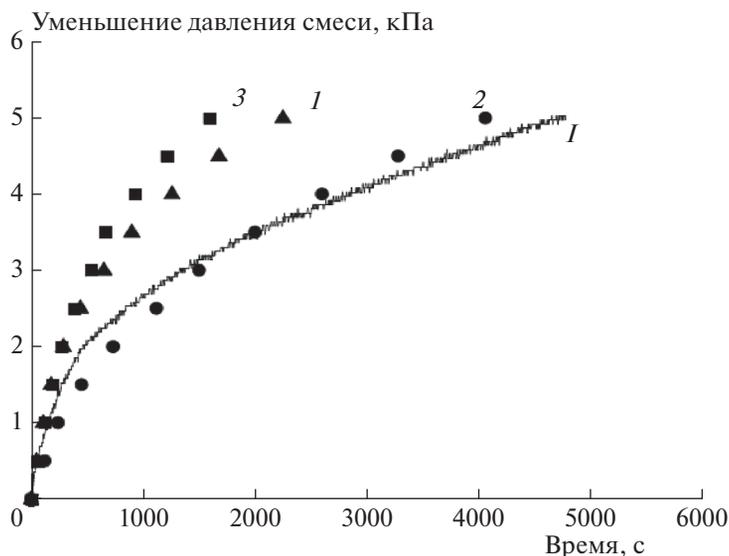


Рис. 4. Сравнение эффективности катализаторов по скорости гетерогенной реакции окисления водорода в зависимости от времени. Номера кинетических кривых с экспериментальными точками соответствуют номеру катализатора.

до 5 лет). В наших экспериментальных условиях среди свежих катализаторов лучший результат по активности показал образец 3 (1.0% Pd).

Анализ прохождения гетерогенной каталитической реакции окисления водорода

На рис. 5 показаны непрерывная кинетическая кривая падения давления в результате гетерогенного окисления водорода на катализаторе 1 и момент определения количества паров воды методом вымораживания. В районе 500-й секунды реакции хорошо заметен излом на кинетической кривой, что означает смену механизма (характера) реакции.

Проанализируем промежуточное состояние реагирующей смеси на 6000-й секунде проведения реакции каталитического окисления водорода на катализаторе 1. Для определения парциального давления паров воды в газовой фазе вымораживаем их в отводе 16 (см. рис. 1) при температуре жидкого азота. Изменение давления в реакторе показано на рис. 5. После этого воду вернули в газовую среду реактора. Изменение давления в реакторе при этом составило 1.3 кПа. Такое количество паров воды присутствовало в реакторе на данный момент времени. Давление насыщенного пара при температуре реактора 293 К составляет 2.34 кПа, т.е. процесс конденсации не происходит (возможные процессы капиллярной конденсации в порах носителя катализатора не учитываем). Изменение давления в реакторе с учетом вымораживания паров воды на 6000-й секунде реакции составило 6.83 кПа. В этом случае при соблюдении стехиометрии реакции на данный момент

времени в реакцию должно вступить 4.56 кПа водорода, 2.28 кПа кислорода и образоваться 4.56 кПа воды. Поскольку в газовой фазе реактора присутствует только 1.3 кПа воды, то в сорбированном виде на катализаторе и, возможно, в виде капиллярного конденсата в порах носителя катализатора и на стенках реактора (в малой доле) должен рассредоточиться объем паров воды, эквивалентный 3.25 кПа. При общей поверхности 2.4 г катализатора $\approx 300 \text{ м}^2$ это вполне вероятно. Если принять во внимание, что на 1 нм^2 поверхности катализатора приходится четыре посадочных места для ад-

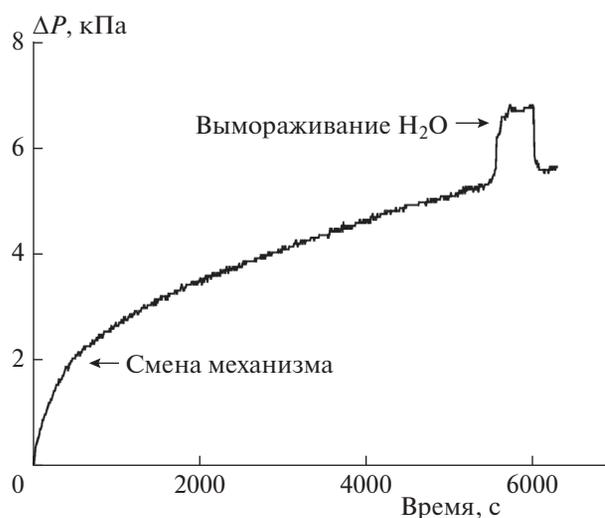


Рис. 5. Определение количества паров воды в газовой фазе на момент времени 6000 с в гетерогенной реакции окисления водорода на образце катализатора 1.

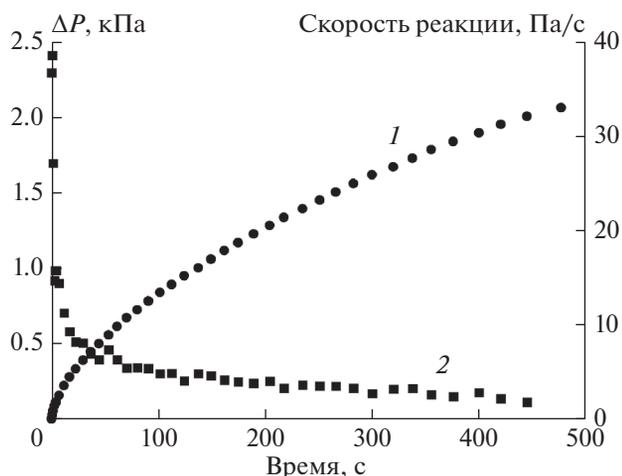


Рис. 6. Гетерогенная реакция окисления водорода в начальный период времени ее развития на катализаторе 1. Кривая 1 — изменение давления в реакторе, 2 — изменение скорости реакции.

сорбции среднего размера молекул [5], то на 1 м^2 можно будет адсорбировать $4 \cdot 10^{18}$ молекул воды, а на 300 м^2 — $1.2 \cdot 10^{21}$. Количество молекул, эквивалентное числу молекул в 3.25 кПа паров воды в объеме 200 мл (объем реактора + соединительные трубки), составляет $\approx 2 \cdot 10^{20}$ молекул. При адсорбции они будут занимать на поверхности катализатора 16% его площади (при условии, что поверхность до этого была свободна от адсорбированных частиц). Конечно, идеальных условий не бывает, но расчет показывает возможность размещения такого количества воды на поверхности катализатора в адсорбированном виде. Если оценка состояния реакционной смеси справедлива, то в данный момент времени реакция прошла на 38%.

Рассмотрим характерные времена диффузии реагентов к месту расположения катализатора из различных участков реакционной трубки. Применим для их оценки формулу Энштейна—Смолуховского для одномерной диффузии: $x^2 = 2D\tau$, где x — средний размер диффузионного пути, D — коэффициент диффузии молекулярного водорода в воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении, τ — характерное время диффузии. Для времени реакции $t = 100 \text{ с}$, $\tau = 100 \text{ с}$, $D = 0.64 \text{ см}^2/\text{с}$ [17] получаем, что $x = 11.3 \text{ см}$. Это означает, что в реакции в первые 100 с в основном участвуют молекулы со средним расстоянием от центра катализатора, равным 11.3 см . Для $t = 500 \text{ с}$ это расстояние равно 25.3 см . Для $t = 6000 \text{ с}$ расстояние составляет 87.6 см . При длине реактора 130 см наши оценки состояния реакционной среды и степени “выгорания” выглядят вполне адекватными. Наши экспериментальные данные уже позволяют с уверенностью сказать, что в закрытых протяженных реакторах скорость каталитического процесса окисления во-

дорода (кроме начальной стадии) лимитируется процессом диффузии компонентов реакционной смеси из дальних зон реактора к месту расположения катализатора. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что экспериментальные результаты по величине выгорания, способности пламени распространяться по реактору, способности реакционной смеси поджигаться от искры будут зависеть от конфигурации реактора, места расположения насыпного катализатора и искровой камеры зажигания, направления впуска в реактор реакционной смеси. И, кроме этого, общим фоном при проведении экспериментов будет постоянное уменьшение концентрации реагентов по всему реактору из-за взаимодействия с каталитическим материалом.

Начальные стадии гетерогенной реакции

Рассмотрим начальные стадии каталитической реакции окисления водорода применительно к нашим условиям. На рис. 6 представлены экспериментальные данные по кинетике падения давления и скорости рассматриваемой реакции на начальной стадии во временном пределе до 500 с .

Согласно полученным нами экспериментальным результатам, отображенным на рис. 5 и 6, процессы в реакторе можно условно разделить на три временные функциональные зоны: 1 — от 0 до 20 с , 2 — от 20 до 500 с и 3 — от 500 с до окончания реакции.

Первая зона характеризуется быстрым падением давления и скорости реакции в реакторе. Причиной этого может быть повышенная скорость сорбционных процессов в приповерхностных слоях катализатора после длительной выдержки реактора при давлении $\approx 1 \text{ Па}$.

Вторая зона может характеризоваться скоростью самой каталитической реакции и диффузией реагентов в глубь пористого материала носителя катализатора с последующей адсорбцией и реакцией.

Третья зона характеризуется процессами диффузии реагентов из более дальних районов объема реактора к месту расположения катализатора, диффузией реагентов в глубь пористого катализатора, десорбцией и встречной диффузией продуктов реакции из пор носителя катализатора, самой каталитической реакцией. Скорость указанных процессов лимитируется самым медленным процессом — диффузией реагентов из более дальних частей реактора по отношению к расположению катализатора. Смена определяющего скорость реакции диффузионного механизма транспортировки реагентов к месту расположения катализатора происходит предположительно на 500 -й секунде реакции в месте излома кинетической кривой.

ВЫВОДЫ

1. Определена степень взаимодействия фронта водородно-воздушного пламени с поверхностью катализатора. Из-за разных масштабов времен процессов, происходящих во фронте пламени и при гетерогенной каталитической реакции окисления водорода, их взаимное влияние в одном опыте минимизировано.

2. Оценены средние скорости распространения фронта пламени в трубчатом кварцевом реакторе в присутствии насыпного катализатора. Их можно считать, в первом приближении, одинаковыми для разных опытов и не зависящими от степени выгорания смеси и амплитуды импульса давления.

3. Главной причиной прекращения воспламенения смеси является понижение концентрации водорода в районе искровой камеры реактора из-за каталитической реакции окисления водорода.

4. Проведено сравнение активности трех видов катализаторов платиновой группы по отношению к гетерогенной реакции окисления водорода. Наиболее активным при наших испытаниях оказался катализатор 3 (см. раздел “Экспериментальная часть”).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке госкорпорации Росатом (ГК № Н.4ч.241.09.20.1075).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллов И.А., Харитонов Н.Л., Шарафутдинов Р.Б., Хренников Н.Н. // Ядерная и радиационная безопасность. 2017. № 2(84). С. 26; https://nrs-journal.ru/upload/iblock/b84/hydrogen_safety.pdf
2. Mitigation of hydrogen hazards in water cooled power reactors. IAEA-TECDOC-1196. Vienna: IAEA, 2001.
3. Григорьев С.Ю. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИБРАЭ РАН, 2016.
4. Келлер В.Д. // Теплоэнергетика. 2007. № 3. С. 65.
5. Крылов О.В. // Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. С. 679.
6. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. С. 488.
7. Матрос Ю.Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. Новосибирск: Наука, 1987. С. 228.
8. Netzer F.R., Kneringer G. // Surface Sci. 1975. V. 51. P. 526.
9. Acres G.J.K. // Platinum Met. Rev. 1966. V. 10. P. 60.
10. Ertl G. // Adv. Catal. 1990. V. 37. P. 213.
11. Катализ и катализаторы. Фундаментальные исследования Института катализа им. Г.К. Борескова / Под ред. чл.-корр. РАН Буянова Р.А. Новосибирск.: ИК СО РАН, 1998.
12. Захарьевский М.С. Кинетика и катализ. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963.
13. Козлов С.Н., Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Маркевич Е.А. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 11. С. 75.
14. Козлов С.Н., Сажина Н.Н., Кузнецов Н.М., Александров Е.Н. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 12. С. 3.
15. Козлов С.Н. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 40; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080075>
16. Кузнецов Н.М., Козлов С.Н. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 29; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19050078>
17. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.

1. Кириллов И.А., Харитонов Н.Л., Шарафутдинов Р.Б., Хренников Н.Н. // Ядерная и радиационная без-

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

ОЧАГОВОЕ ЗАЖИГАНИЕ ГОМОГЕННОГО ПОРОХА НАКАЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2021 г. В. Г. Крупкин^{1*}, Г. Н. Мохин¹

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

*E-mail: krupkin49@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2020;
после доработки 14.12.2020;
принята в печать 21.12.2020

Горение гомогенных энергетических материалов, таких как баллистические пороха и взрывчатые вещества, как правило, начинается с образования очага воспламенения. В данной работе проанализированы условия возникновения такого очага в случае нагрева вещества накаленной поверхностью постоянной температуры. Показано, что очаг образуется на определенной глубине от поверхности, а конкретное место его возникновения определяется геометрией поверхности. Приведены безразмерные критерии, позволяющие оценить эту глубину и предсказать расположение очага воспламенения. В ряде предельных случаев найден вид функции для времени зажигания шероховатой поверхности с выступами разной высоты и разными углами при вершине, а также приведены зависимости от этих параметров времени зажигания в характерных геометрических конфигурациях поверхности.

Ключевые слова: горение порохов, неустойчивость горения, очаги воспламенения, критические явления, теория горения.

DOI: 10.31857/S0207401X21080082

ВВЕДЕНИЕ

Горение энергетических материалов, таких как гомогенные пороха и взрывчатые вещества, является многостадийным процессом, сложным для моделирования и экспериментального изучения [1, 2]. Основные химические превращения в зоне горения осуществляются за очень короткое время; особую сложность представляет изучение процессов вблизи границы раздела фаз, где в узком приповерхностном слое наиболее интенсивно протекают химические реакции. При этом накопленные к настоящему времени экспериментальные данные [3, 4] указывают, что многие существенные особенности горения конденсированных веществ обусловлены явлениями в так называемых очагах: небольших по сравнению с пространственным масштабом образца участках вещества, где химическая реакция протекает в данный момент наиболее интенсивно.

Воспламенение как начальная стадия горения начинается с образования небольшого очага там, где возникает локальный максимум тепловыделения вследствие неоднородности внешнего нагрева и самого вещества, а также наличия трещин и шероховатости поверхности и других факторов [5]. Изучение воспламенения в очагах чрезвычайно важно для безопасности обращения с энергетиче-

скими материалами. На практике требуется обеспечить контролируемое зажигание с минимальными затратами энергии или, наоборот, исключить самопроизвольное воспламенение вещества с переходом в горение или взрыв. Несмотря на более чем вековой опыт исследований и практики, такая задача по-прежнему остается актуальной, а промышленные катастрофы большого масштаба происходят регулярно в разных странах.

Важную роль очаги воспламенения играют и в некоторых режимах горения. Так, при низких давлениях горение пороха становится нестационарным, а структура волны горения – существенно неоднородной. Такие режимы получили название очагово-пульсирующих; при этом на поверхности пороха возникает совокупность потухающих и повторно воспламеняющихся очагов и поперечных волн горения, распространяющихся вдоль поверхности образца [3, 4].

Качественный анализ влияния неоднородности поверхности на процессы воспламенения был выполнен в классическом обзоре Мержанова [6]. Если глубина прогрева вещества сравнима с характерной высотой неоднородностей поверхности, то равномерность прогрева вещества нарушается и в нем могут возникать локальные горячие очаги. Вследствие самоускорения химической реакции

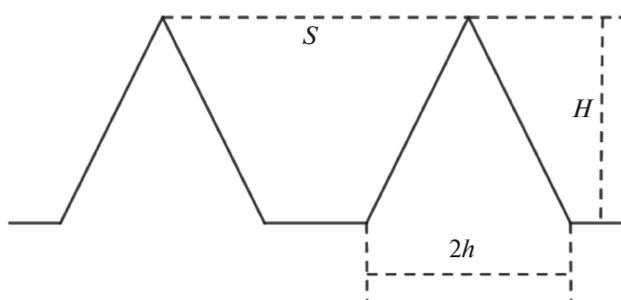


Рис. 1. Модельная конфигурация шероховатой поверхности.

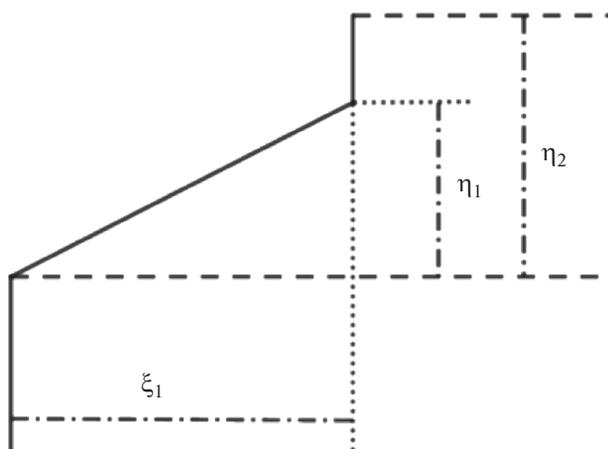


Рис. 2. Единичный выступ и оси симметрии для расчетной области.

в горячих очагах возникает положительная обратная связь и они дополнительно разогреваются уже за счет химической энергии. В результате время зажигания заметно уменьшается и энергия, необходимая для инициирования устойчивого горения всего вещества, также снижается. Однако выражения, количественно описывающие время зажигания в очагах в общем случае неоднородной поверхности в различных условиях нагрева, остаются неизвестными.

Задача о зажигании полубесконечной пластины накаливаемой поверхностью рассматривалась многими авторами с помощью различных приближенных аналитических и численных методов. Рассматривалось также зажигание симметричных тел — цилиндра и шара, а также простых двумерных конфигураций, например прямого угла. Обзор этих работ представлен в монографиях Вилюнова [7] и Ассовского [8].

В данной работе анализируются условия возникновения очага в конденсированном веществе сложной геометрической формы, нагреваемом накаливаемой поверхностью постоянной температуры.

Предложена геометрическая конфигурация, которая позволяет предсказать место и время возникновения очага. Тем самым в модели удастся выделить специфику влияния геометрической формы вещества на зажигание и определить безразмерные параметры, отвечающие за образование очага.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Далее в работе рассматривается геометрическая конфигурация неоднородной поверхности, показанная на рис. 1. Эта конфигурация моделирует шероховатую поверхность, составленную идентичными клиновидными выступами конечной высоты и с конечным углом при вершине. Обозначим высоту выступов как H , полуширину при основании выступов — как h , расстояние между выступами — как S . Угол при вершине выступа в этих обозначениях выражается как $2\psi = 2\arctg(h/H)$.

Пусть в момент времени $t = 0$ на поверхности вещества с начальной температурой T_0 задается температура T_s , которая в дальнейшем поддерживается постоянной. Область вблизи вершины выступа прогревается быстрее, чем области, удаленные от вершины, и химическая реакция начинается именно вблизи вершины.

В данной работе основное внимание уделяется определению зависимости характеристик воспламенения от геометрических параметров, а именно: от угла при вершине клина, высоты выступа и расстояния между выступами. Поэтому для моделирования химической реакции в веществе применяется простая кинетическая схема тепловой теории зажигания с нулевым порядком реакции [6].

В обычных предположениях твердофазной теории зажигания запишем уравнение теплопроводности с объемным источником тепла — гомогенной химической реакцией. Из симметрии задачи следует, что расчеты можно проводить для половины единичного выступа. Безразмерные обозначения в расчетной области показаны на рис. 2.

В декартовой системе координат с началом в вершине клина и осью x , направленной вдоль его оси, грань клина описывается уравнением $y = x \operatorname{tg} \psi$ ($0 < x < H$). Запишем уравнение для распределения температуры в веществе при наличии химической реакции в виде

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q_z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

со следующими начальными и граничными условиями:

$$t = 0: T = T_0; \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 0 < x < H: T(y = x \operatorname{tg} \psi) &= T_s; \\
 h < y < S/2: T(x = H) &= T_s; \\
 x &= +\infty: T = T_0; \\
 y = 0: \partial T / \partial y &= 0; \quad y = S/2, \\
 H < x < +\infty: \partial T / \partial y &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Здесь T – температура, t – время, c – теплоемкость, ρ – плотность, k – коэффициент теплопроводности, Q – тепловой эффект химической реакции, z – предэкспонент, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Поскольку в задаче есть характерная температура T_s , то, используя разложение температуры по Франк-Каменецкому в окрестности T_s , запишем уравнения в безразмерном виде:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} + \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta}\right)
 \tag{4}$$

с начальными и граничными условиями –

$$\tau = 0: \theta = \theta_0;
 \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
 0 < \xi < \xi_1: \theta(\eta = \xi \operatorname{tg} \psi) &= 0; \\
 \eta_1 < \eta < \eta_2: \theta(\xi_1) &= 0; \quad \xi = +\infty: \theta = \theta_0; \\
 \eta = 0: \partial \theta / \partial \eta &= 0; \quad \eta = \eta_2, \\
 \xi_1 < \xi < +\infty: \partial \theta / \partial \eta &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

Введены следующие безразмерные переменные и параметры: $\theta = E(T - T_s) / RT_s^2$ – безразмерная температура; $\tau = t / t_{ad}(T_s)$ – безразмерное время, где $t_{ad}(T_s) = c\rho RT_s^2 \exp(E/RT_s) / EQz$ – период индукции теплового взрыва при температуре T_s ; $\xi = x/x_0$ и $\eta = y/x_0$ – безразмерные координаты, где $x_0 = (kRT_s^2 \exp(E/RT_s) / EQz)^{0.5}$; $\theta_0 = E(T_0 - T_s) / RT_s^2$ – безразмерная начальная температура; $\xi_1 = H/x_0$ – безразмерная высота выступов; $\eta_1 = h/x_0$ – безразмерная полуширина выступа; $\eta_2 = S/2x_0$ – безразмерное расстояние между соседними выступами; $\beta = RT_s/E$ – малый параметр.

Решением системы (4)–(6) является функция от времени и координат, зависящая от пяти безразмерных параметров:

$$\theta = \theta(\tau, \xi, \eta, \theta_0, \xi_1, \eta_1, \eta_2, \beta).
 \tag{7}$$

В дальнейшем считается, что зависимостью от β можно пренебречь.

Система (4)–(6) решалась численными методами с использованием явной разностной схемы. С учетом сделанных допущений о нулевом порядке реакции и в пренебрежении зависимостью от β время воспламенения τ_i и координаты очага воспламенения (ξ_i, η_i) будут функциями от соответствующих безразмерных параметров:

$$\begin{aligned}
 \tau_i &= \tau_i(\theta_0, \xi_1, \eta_1, \eta_2), \\
 \xi_i &= \xi_i(\theta_0, \xi_1, \eta_1, \eta_2).
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Из симметрии следует, что очаг воспламенения расположен на оси клина, т.е. $\eta_i = 0$. Задача состоит в нахождении данных функций. В расчетах удалось установить зависимости, описывающие вид функции (8) в некоторых предельных случаях.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ КЛИНА БЕСКОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ

Длинный выступ является важным предельным случаем, когда характерная высота шероховатостей заметно превышает глубину прогрева основной массы вещества за время воспламенения. Вследствие воздействия горячих стенок вещество внутри выступа быстро прогревается. Через какое-то время вблизи вершины возникает горячий очаг, в котором температура начинает быстро возрастать и за конечное время уходит в бесконечность. В силу того, что температура стенок постоянная, этот очаг развивается в глубине вещества на определенном расстоянии от поверхности. Как только максимальная температура в очаге превысит температуру поверхности, возникает поток тепла в стенки, которые из источника тепла превращаются в сток, и очаг начинает мигрировать в глубь вещества. В силу симметрии центр очага все время располагается на оси клиновидного выступа, но дрейфует в направлении от вершины вглубь. Для выступа достаточно большой длины (т.е. в безразмерном виде: $\xi_1 \gg 1$ и $\eta_1 \gg 1$) наличие холодного основания не сказывается на распределении температуры, и функции (8) могут быть записаны как $\tau_i = \tau_i(\theta_0, \psi)$ и $\xi_i = \xi_i(\theta_0, \psi)$, где $\operatorname{tg} \psi = \eta_1 / \xi_1$.

В численных расчетах была обнаружена экспоненциальная зависимость времени воспламенения от угла при вершине выступа в широком диапазоне его значений, $10^\circ < 2\psi < 150^\circ$. Эта зависимость может быть аппроксимирована следующей формулой:

$$\tau_i = f(|\theta_0|) \exp[g(|\theta_0|)\psi],
 \tag{9}$$

где угол ψ выражен в градусах, а функции $f(x)$ и $g(x)$ имеют вид

$$\begin{aligned}
 f(x) &= 2.6 + 0.14x - 0.0076x^2 - 0.001x^3, \\
 g(x) &= 0.0056 + 0.0028x - 5 \cdot 10^{-6}x^2.
 \end{aligned}$$

В оценках можно считать, что время воспламенения $\tau_i \sim |\theta_0|^{4\psi/\pi}$. Отметим, что эта формула дает правильную квадратичную зависимость времени воспламенения от начальной температуры и для плоской поверхности ($2\psi = \pi$): $\tau_i \sim |\theta_0|^2$. Резкая экспоненциальная зависимость времени воспламенения от угла ψ связана с тем, что прогрев выступа происходит намного быстрее, чем в одно-

мерном случае. Для плоской поверхности в одномерном режиме воспламенение требует создания прогретого слоя достаточной глубины, и время инертного прогрева сильно зависит от начальной температуры. В выступе химическая реакция инициируется сразу же при воздействии горячих стенок, и возникает очаг, где безразмерная температура больше нуля. При этом время воспламенения очага определяется тем, как быстро его размер достигает величины порядка единицы (в наших безразмерных параметрах), после чего происходит тепловой взрыв очага.

В расчетах обнаружено, что центр очага располагается на примерно постоянном расстоянии от стенки в момент воспламенения независимо от угла и начальной температуры. Таким образом, место расположения очага можно предсказать с хорошей точностью, определив на оси выступа точку, для которой расстояние от стенки выступа ≈ 1.5 . Отметим, что значение очень близко к определенному ранее в нашей работе по тепловому взрыву тел произвольной формы [9].

Для очень малых углов ($2\psi < 10^\circ$) время воспламенения стремится к постоянной величине: $\tau_i = 3-4$, и фактически не зависит от начальной температуры вещества. Этот режим соответствует воспламенению слоя вещества, нагреваемого с двух сторон горячими пластинами.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ МАЛЫХ ШЕРОХОВАТОСТЕЙ

В другом важном предельном случае характерная высота шероховатостей мала по сравнению с глубиной прогрева основной массы вещества за время воспламенения. При этом время воспламенения стремится к значению времени воспламенения плоской поверхности. Однако присутствие шероховатостей нарушает однородность распределения температуры вдоль оси вещества и играет роль возмущающего фактора для решения уравнения теплопроводности при наличии химического источника. Член уравнения, относящийся к химическому источнику, зависит от температуры экспоненциально, в то время как характерные параметры диффузионного члена в уравнении теплопроводности зависят от температуры степенным образом.

Поэтому даже при наличии малых шероховатостей поверхности воспламенение вещества происходит в отдельных горячих точках. Если и высота выступов, и характерное расстояние между ними много меньше характерного размера очага (т.е. много меньше единицы в наших безразмерных параметрах), то эти горячие точки в дальнейшем сливаются и образуют единую волну горения. На практике, как правило, неоднородность поверхности сочетается с неравномерностью нагрева, и до-

биться равномерного воспламенения вещества по всей поверхности крайне сложно. В случае нагрева внешним тепловым потоком наличие шероховатостей поверхности приводит к тому, что увеличивается эффективная поверхность взаимодействия с внешним источником и тепловой поток в вещество также возрастает.

ПРОНИКНОВЕНИЕ ОЧАГА ПОД ПОВЕРХНОСТЬ ВЕЩЕСТВА

Когда характерная высота выступов по порядку величины равна единице, очаги проникают в глубь вещества. На рис. 3 показаны результаты численного расчета для следующих типичных для задач зажигания значений параметров: начальная температура $\theta_0 = -10$, прямой угол при вершине выступа высотой $\xi_1 = \eta_1 = 2$.

В расчетах обнаружено, что очаги проникают в глубь вещества, но не сливаются между собой. В ходе развития очага можно выделить следующие этапы. На стадии инертного прогрева (рис. 3а) тепловые погранслои от стенок выступа смыкаются в области вершины, где образуется зародышевый очаг — небольшая область с превышением температуры в центре над температурой стенок. На рис. 3а эта область практически незаметна, однако она постепенно продвигается по оси выступа в направлении основной массы вещества, увеличиваясь в размерах (рис. 3б, в). Максимальная температура в очаге также растет, однако из-за близости стенок воспламенение в зародыше очага невозможно, пока он находится на расстоянии меньше критического от стенок.

Когда центр очага отдалется от стенок на расстояние более единицы, температура в центре очага быстро растет и происходит воспламенение (рис. 3г, д). Расстояние от центра воспламенившегося очага до ближайшей точки стенки практически не зависит от начальной температуры и геометрических параметров и всегда составляет ≈ 1.5 в наших безразмерных переменных.

Эксперименты показывают, что после воспламенения в очаге режимы развитой волны горения существенным образом зависят от внешних условий. При больших давлениях существенная роль принадлежит реакциям в газовой фазе: зона интенсивной химической реакции расположена близко к поверхности и дает существенный вклад в баланс тепла у поверхности. Тем самым волна горения поддерживается внешним источником тепла и распространяется в виде однородного фронта. При малых давлениях относительная роль тепловыделения в конденсированной фазе возрастает, одномерный фронт теряет устойчивость и распадается на совокупность потухающих и воспламеняющихся очагов и поперечных волн горения.

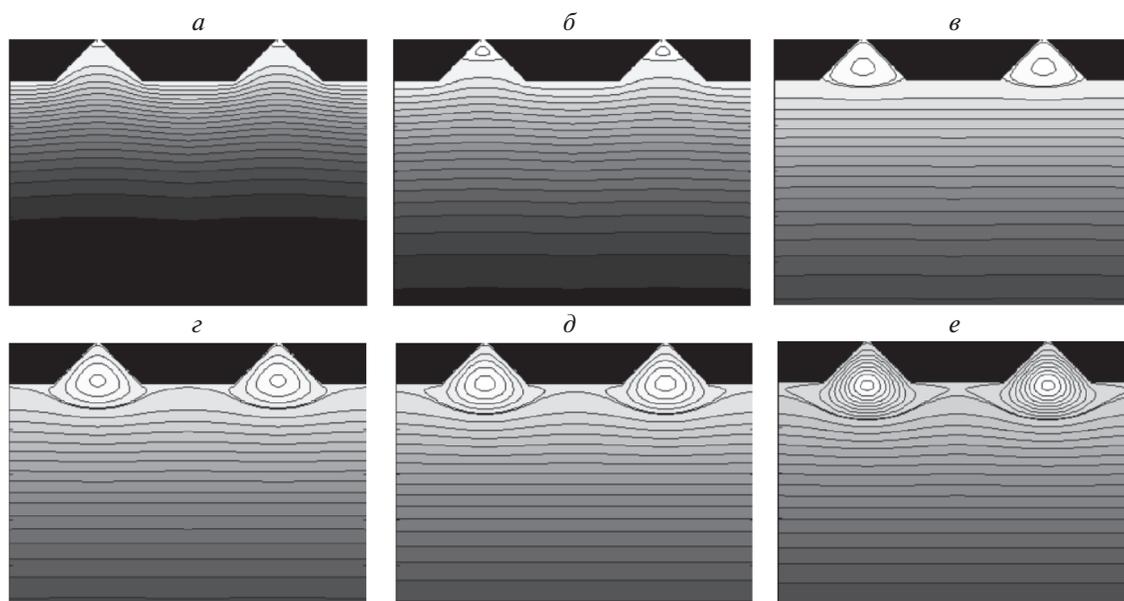


Рис. 3. Проникновение очага в глубь вещества: *a* – инертный прогрев; *б* – возникновение очага вблизи вершины; *в–г* – миграция очага в глубь вещества; *е* – конечное положение очага.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Как было отмечено ранее в нашей работе по изучению теплового взрыва в телах произвольной формы [9], при зажигании вещества накаленной поверхностью постоянной температуры сама поверхность из источника тепла превращается в сток, как только температура внутри вещества становится выше, чем температура поверхности. Образующийся под поверхностью вещества очаг “отодвигается” от поверхности до тех пор, пока параметры очага не станут достаточными для самовоспламенения (в терминологии и по механизму Мержанова с соавт. [10]).

Обращает на себя внимание тот факт, что при зажигании вещества накаленной поверхностью даже небольшие неоднородности последней нарушают одномерное распределение температуры и приводят к образованию очагов. Определяющим фактором для такого поведения реакционноспособного вещества является сильная экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры. Несмотря на то, что для возникшего в глубине вещества очага поверхность является стоком тепла, она не способна предотвратить воспламенение, если очаг мигрирует в глубь вещества на расстояние порядка единицы в наших безразмерных координатах. Такой очаг развивается в режиме теплового взрыва, его воспламенение происходит за время порядка одного периода теплового взрыва вещества при данной температуре, так как реакционный член в уравнении баланса тепла явным образом доминирует над диффузионным.

Этот механизм может играть важную роль и в так называемых очагово-пульсирующих режимах горения пороха [11]. В нашей работе [12] показано, что при наличии теплопотерь с поверхности вещества может возникать пульсирующий режим горения пороха вследствие неустойчивости горения подповерхностного слоя по механизму теплового взрыва. Фронт горения распространяется с непостоянной скоростью, а характерный размер пульсаций фронта определяется шириной реагирующего слоя в конденсированной фазе и увеличивается с уменьшением температуры поверхности. Частота пульсаций обратно пропорциональна времени адиабатического теплового взрыва очага, возникающего под поверхностью вещества. Описание такого нестационарного режима горения выходит за рамки данной статьи, требует накопления экспериментальных данных и развития соответствующих многомерных моделей.

Таким образом, в работе показано, что наличие выступов и шероховатостей поверхности может служить причиной образования очагов воспламенения. Найдены безразмерные параметры, характеризующие время воспламенения очага и место возникновения очага в веществе.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 44.8 “Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессам” (регистрационный номер АААА-А17-117040610346-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новожилов Б.В.* Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
2. *Зельдович Я.Б., Лейпунский О.И., Либрович В.Б.* Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975.
3. *Marshakov V.N., Krupkin V.G., Mokhin G.N.* // Zel'dovich Memorial: Accomplishments in the combustion science in the last decade / Eds. Borisov A.A., Frolov S.M. V. 2. М.: Torus Press, 2014. P. 127.
4. *Крупкин В.Г., Мохин Г.Н.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 62; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19010096>
5. *Крупкин В.Г., Маршаков В.Н., Рашковский С.А.* // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 1. С. 90; <https://doi.org/10.30826/CE19120111>
6. *Merzhanov A.G., Averson A.E.* // Combust. and Flame. 1971. V. 16. P. 89.
7. *Вилунов В.Н.* Теория зажигания конденсированных веществ. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1984.
8. *Ассовский И.Г.* Физика горения и внутренняя баллистика. М.: Наука, 2005.
9. *Крупкин В.Г., Мохин Г.Н.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 2. С. 43.
10. *Мержанов А.Г., Абрамов В.Г., Гонтковская В.Т.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. № 1. С. 156.
11. *Маршаков В.Н., Финяков С.В.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 24; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17060103>
12. *Крупкин В.Г., Мохин Г.Н.* // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. Вып. 7. М.: Торус Пресс, 2014. С. 293.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 544.45

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ЕГО ИСТЕЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ В КАНАЛ, ЗАПОЛНЕННЫЙ КИСЛОРОДОМ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

© 2021 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 28.12.2020;

после доработки 19.01.2021;

принята в печать 20.01.2021

Работа посвящена анализу методами численного моделирования процесса истечения водорода под давлением в 60 атм через раскрывающуюся диафрагму в канал, заполненный кислородом с добавками нейтральных с химической точки зрения веществ: азота, водяного пара, углекислого газа, гелия. Показано, что при определенном содержании добавок самовоспламенение водорода при истечении отсутствует. Получены качественные закономерности, показывающие, что в случае добавления в атмосферу кислорода водяного пара эффект замедления и в конечном счете подавления самовоспламенения наиболее выражен по сравнению с действием других добавок, перечисленных далее в порядке снижения эффекта: гелий, углекислый газ, азот. Продемонстрированы и описаны два сценария развития горения в канале. В обоих вариантах самовоспламенение возникает у боковой стенки канала, а далее интенсивное горение развивается либо во всем поперечном сечении канала, либо внутри очага, локализованного у стенки канала и распространяющегося в потоке в направлении выхода из канала.

Ключевые слова: водород, кислород, нейтральные добавки, самовоспламенение, предварительно не перемешанное горение, численное моделирование.

DOI: 10.31857/S0207401X21080124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальным сценарием при оценке рисков возникновения пожаров и взрывов на промышленных объектах, работа которых связана либо с использованием водорода в качестве топлива [1–3], либо с рисками его накопления в ограниченном объеме [4], является самовоспламенение водорода при его истечении в атмосферу [5–7]. Здесь целесообразно отметить, что в рамках перспективного направления использования водорода в энергетике возникает необходимость хранения больших объемов водорода под высоким давлением. Разгерметизация резервуара высокого давления определяет высокоскоростное струйное истечение сильно сжатого водорода в атмосферу [6]. Формируемая при этом ударная волна нагревает атмосферу и входящий в ее состав кислород, тогда как струйный характер истечения водорода определяет интенсивное перемешивание водорода с нагретым кислородом и самовоспламенение, характеризуемое предельно короткими временными масштабами [8]. Такой сценарий самовоспламенения истекающего в атмосферу водорода представляется наиболее опасным с точки зрения водородной безопасно-

сти и, несмотря на простоту общих представлений о его развитии, на сегодняшний день не получил полного исчерпывающего описания, что необходимо для разработки систем его предупреждения и/или подавления. В рамках современных исследований предлагаются различные методы подавления самовоспламенения водорода при его истечении под давлением в окружающую среду, включая использование отводных трубок [9, 10] и разбавление водорода менее энергетическим топливом метаном [11] или химически нейтральными компонентами, например азотом [12]. Важно отметить, что наравне с практической важностью решения задачи о самовоспламенении водорода сложный газодинамический процесс истечения водорода, сопровождающийся процессами молекулярного переноса и химического превращения и приводящий к самовоспламенению, представляет интерес для фундаментального исследования процессов воспламенения и горения предварительно не перемешанных горючих систем. Здесь следует выделить работы, посвященные детальному исследованию механизма самовоспламенения [13–15]. Отметим также, что конкретные

механизмы воспламенения остаются не до конца исследованными даже для случая предварительно перемешанных систем [16, 17], при этом вопросы воспламенения в предварительно не перемешанных системах представляются куда более важными с практической точки зрения.

Остановимся далее на вопросах самовоспламенения водорода в присутствии добавок. В этом направлении можно выделить целый класс работ, посвященных исследованию составов как горючего, так и окислителя, отличных от чистого водорода и воздуха. Так, уже в пионерской работе [5] наравне с процессом истечения водорода в воздух был рассмотрен случай истечения в чистый кислород, при этом в качестве горючего наравне с чистым водородом использовался синтез-газ (смесь водорода с монооксидом углерода). В работе [18] также анализировался сценарий истечения водорода в чистый кислород. В рамках исследования, проведенного в работе [19], водород истекал в воздух с добавками водорода, а в [20] – в воздух с добавками диоксида углерода. Среди работ, в которых варьировался состав горючего, наряду с упомянутой работой [5], стоит отметить из работы [11, 12, 21–23]. Так, в экспериментах из работ [11, 21–23] к водороду добавлялся метан, а в [12] водород разбавлялся азотом. Отметим, что в качестве наиболее перспективной меры предотвращения самовоспламенения водорода при его истечении под давлением, по всей видимости, следует рассматривать добавление ингибирующих добавок в окружающую атмосферу, а не внутрь резервуара. Более того, инертизация атмосферы представляется (в рамках водородной безопасности АЭС) одним из перспективных подходов к ингибированию взрыва водорода при его нештатном накоплении в реакторной зоне АЭС и дальнейшем выбросе в объем под контейнментом [4, 24].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса самовоспламенения водорода при его истечении под давлением в отводной канал в атмосферу различного состава. Исследование выполнено методами численного моделирования. В рамках исследования проведен анализ истечения чистого водорода в атмосферу кислорода с добавлением варьируемого количества различных нейтральных с точки зрения их участия в химическом превращении добавок. В качестве таких добавок рассмотрены: азот, диоксид углерода, водяной пар и гелий. При этом диоксид углерода уже рассматривался ранее [20]. Азот целесообразно рассматривать как естественный компонент атмосферного воздуха. Водяной пар был выбран как продукт горения водорода, а значит, как потенциально доступное вещество в перспективных системах, использующих водород в качестве топлива. Более того, водяной пар является неотъемлемой составляющей атмосферы внутри помещений АЭС при развитии аварийной ситуации, что

также определяет актуальность его рассмотрения в качестве составляющей атмосферы. Гелий рассмотрен как вариант использования инертного газа для подавления самовоспламенения водорода.

Цель настоящей работы – показать в первую очередь на качественном уровне, как химический состав атмосферы влияет на задержку самовоспламенения и его пределы и, в частности, какая из добавок наиболее эффективным образом подавляет самовоспламенение. Настоящая работа является продолжением исследования авторов [25], в котором детально рассматривался механизм самовоспламенения на примере истечения водорода в воздух.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Численное моделирование процесса истечения водорода под высоким давлением в канал проводилось на основе математической модели газодинамики сжимаемой среды, включающей в себя систему уравнений Навье–Стокса с учетом процессов молекулярного переноса (вязкости, теплопроводности, диффузии) и процессов химического превращения. Численное решение системы уравнений газодинамики проводилось с использованием модифицированного метода “крупных частиц” [26], имеющего первый порядок точности по времени и второй порядок точности по пространству. В предыдущих работах авторов продемонстрировано, что используемый численный алгоритм позволяет получать достоверные на качественном и количественном уровне результаты при моделировании разных режимов горения в различных конфигурациях, включая ускорение пламени и переход к детонации в каналах и трубах [27, 28], горение в двигателе с искровым зажиганием [3], а также воспламенение струи водорода, что продемонстрировано в [6] и в работе [25], использующей близкую к настоящему исследованию постановку.

Моделирование химического превращения проводилось с использованием детального механизма химической кинетики, описывающего окисление водорода и состоящего из 21 двусторонней реакции между восемью компонентами [29]. При этом предполагалось, что добавки к окислителю: азот N_2 , диоксид углерода CO_2 , гелий He, не принимают участия в химических реакциях, выступая исключительно как третье тело в трехчастичных взаимодействиях. Водяной пар входит в механизм [29] как основной компонент, однако как продукт окисления водорода он не является промежуточным звеном в цепной реакции, поэтому его также можно рассматривать как нейтральную добавку. Расчет коэффициентов переноса для многокомпонентной смеси проводился с использованием традиционных эмпирических моделей [30].

Несмотря на то, что работа носит исключительно теоретический характер, численное моделирование проводится в постановке с соблюдением параметров экспериментального исследования [31]. Отметим, что такая же постановка (с незначительным отличием от используемой здесь) применялась ранее авторами в работе [25]. Для случая истечения водорода в воздух проводится сравнение по времени задержки воспламенения с экспериментальными данными [20, 31]. При обсуждении результатов проводится сопоставление расчетных данных по предельному содержанию CO_2 в смеси с воздухом, обеспечивающему самовоспламенение, а также по задержке и месту воспламенения с результатами работы [20].

Приведем здесь параметры постановки задачи численного моделирования, воспроизводящей натурный эксперимент на реальном экспериментальном стенде. Расчетная область представляет собой цилиндрическую трубу, изображенную схематично на рис. 1. Диафрагма 5 разделяет камеру высокого давления (КВД, слева от диафрагмы) и камеру низкого давления (КНД). Торец 1 КВД закрыт. Торец 3 КНД открыт. Цифрой 2 обозначена боковая стенка трубы, 4 – ось симметрии. Диаметр трубы постоянен и составляет 18 мм, длины КВД и КНД одинаковы и равны 80 мм, что отмечено на рис. 1. Здесь КВД короче, чем в эксперименте [31] или расчете [25], однако выбранной длины КВД оказывается вполне достаточно для того, чтобы отраженная от ее торца волна разрежения не оказывала влияние на истечение водорода внутрь КНД. В начальный момент времени КВД была заполнена водородом при 60 атм и 300 К, КНД – кислородом в смеси с добавкой (N_2 , CO_2 , H_2O или He) при 1 атм и 300 К. Содержание добавок варьировалось в серии расчетов и в дальнейшем указано в процентах по объему. Диафрагма в начальный момент времени была полностью закрытой и далее раскрывалась в течение 30 мкс. При этом предполагалось, что скорость раскрытия, определяемая как изменение во времени радиуса открытой части диафрагмы, неизменна. Толщина диафрагмы составляла 0.2 мм. Время раскрытия было выбрано на основе экспериментальных данных [31]. Отметим, что время раскрытия связано с начальным давлением сжатого водорода и толщиной диафрагмы. На границах 1 и 2 (на стенке канала) задавалось условие прилипания. Расчеты проводились в приближении аксиальной симметрии, что позволило ограничиться двумерной записью основных уравнений в цилиндрических координатах. Расчетная область была разделена на два блока с разной по пространству расчетной сеткой. Область 6, выделенная на рис. 1 темным цветом, имела однородную сетку размером 200 мкм, вся остальная расчетная область – 50 мкм. Такое закругление сетки (в 4 раза по линейному размеру) в области 6, не представляющей интерес с точки

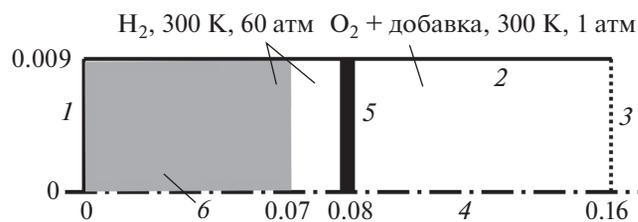


Рис. 1. Схематичное изображение расчетной области: 1 и 2 – жесткие стенки, 3 – открытый конец канала, 4 – ось симметрии, 5 – диафрагма, 6 – область с грубой сеткой.

зрения исследования процесса самовоспламенения, происходящего в оставшейся части области, позволило ускорить выполнение отдельного расчета на 30%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представим результаты расчетов для различных составов, наполняющих КНД. На рис. 2 приведены зависимости задержки самовоспламенения (τ) от содержания различных инертных добавок к кислороду в процентах по объему. Задержка самовоспламенения определялась по хронограмме максимальной температуры как момент времени, соответствующий резкому росту температуры, определяемому формированием очага воспламенения. Анализ расчетов показывает, что в зависимости от состава смеси, наполняющей КНД, возможны два различных сценария развития горения: при малом содержании инертных добавок горение развивается во всем поперечном сечении канала, при большом содержании добавок очаг горения локализован у боковой стенки канала и в ядро потока не распространяется. В обоих случаях, т.е. при любом содержании добавок, в выбранной постановке задачи (давление 60 атм) самовоспламенение происходит вблизи стенки канала. Крупные символы на рис. 2 соответствуют случаю горения во всем поперечном сечении канала, мелкие – случаю локализации очага горения у боковой поверхности ударной трубы. Светлые символы соответствуют режиму со срывом горения; в этом случае локализованный вблизи боковой стенки, очаг горения затухает со временем и не доходит до выхода из канала. Отсутствие самовоспламенения наблюдалось в следующих составах: $(4.5 \pm 0.5)\% \text{H}_2\text{O}$, $(8.5 \pm 1.5)\% \text{He}$, $(52.5 \pm 2.5)\% \text{CO}_2$, $(88.5 \pm 1.5)\% \text{N}_2$.

Наименьшая задержка самовоспламенения в 43.0 мкс достигается при истечении водорода в чистый кислород. На рис. 2 точечная линия соответствует этой минимальной величине. Таким образом, все рассматриваемые добавки способствуют только замедлению самовоспламенения или его предотвращению.

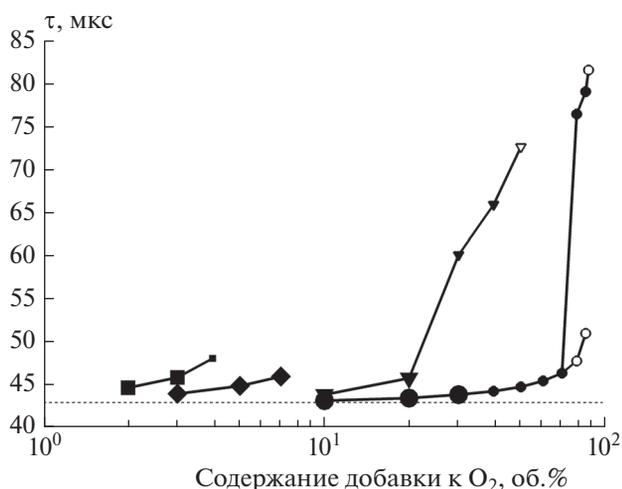


Рис. 2. Зависимость задержки самовоспламенения от процентного (по объему) содержания инертной добавки к кислороду: H₂O (■), He (◆), CO₂ (▼), N₂ (●). Символы большого размера указывают на развитие горения во всем поперечном сечении канала, малого размера — на развитие горения только у стенки; незакрашенные символы указывают на возникновение затухающего очага.

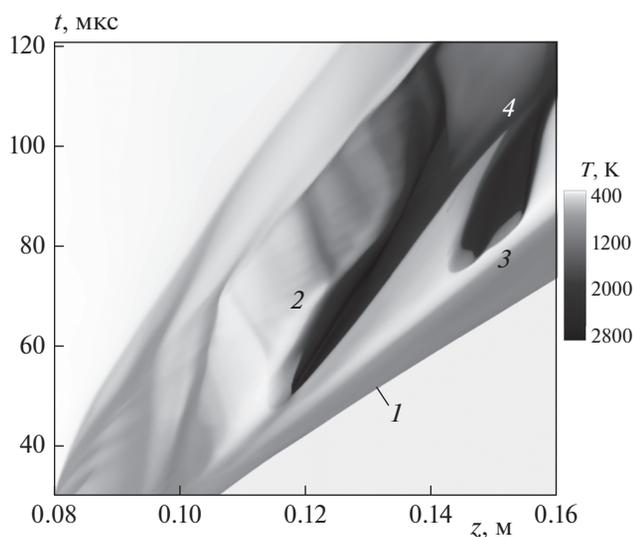


Рис. 3. $x-t$ -Диаграмма при истечении водорода в кислород с 70%-ной добавкой азота. Цифрами обозначены: 1 — фронт ударной волны, 2 — ранний очаг, 3 — поздний очаг, 4 — объединение очагов.

При разбавлении азотом, начиная с 40%-ного его содержания в смеси, включительно, наблюдается возникновение двух независимых очагов, которые характеризуются разным временем возникновения, поэтому в дальнейшем будем обозначать эти очаги как “ранний” и “поздний”. При содержании N₂ 40–70% в смеси время возникновения раннего очага составляет около 45–

50 мкс, позднего — около 75–80 мкс. Эволюция обоих очагов достаточно сложная, но в некоторый момент времени происходит их объединение, что можно видеть из анализа пространственно-временной развертки процесса ($x-t$ -диаграммы, рис. 3), представляющей эволюцию температуры для слоя газа, отстоящего от боковой стенки канала на расстоянии 50 мкм. На рис. 3 $x-t$ -диаграмма приведена для 70%-ного содержания N₂ в смеси с кислородом. Отметим, что точное время возникновения второго очага для случая 40–70% N₂ по зависимости от времени максимальной температуры в канале определить невозможно, так как в нем уже развивается первый очаг, поэтому на рис. 2 в указанном диапазоне содержаний добавки N₂ в смеси отмечены только времена возникновения первого очага. Для воздуха (79% N₂) и смесей с большим (до 85%) содержанием N₂ первый очаг затухает до возникновения второго, поэтому на рис. 2 показаны два времени возникновения очагов. При содержании N₂ 87% ранний очаг отсутствует и имеет место только очаг, возникающий в момент времени 81.5 мкс, который тем не менее затухает и не доходит до выхода из канала.

Процесс возникновения очагов самовоспламенения при истечении водорода, сжатого до давления в 60 атм, в газовую смесь любого состава одинаков: самовоспламенение возникает вблизи поверхности боковой стенки канала. В работе [25] подробно описан механизм возникновения очага самовоспламенения для схожих с рассматриваемыми в настоящей работе условий (в [25] в качестве окислителя использовался воздух). При истечении в чистый кислород или при малом содержании инертных добавок, как упоминалось выше, горение развивается во всем поперечном сечении канала. Сформировавшись вблизи боковой стенки канала в области пограничного слоя и повышенной за счет вязкого трения температуры, очаг воспламенения распространяется внутри области перемешивания водорода с окислительной средой. Как показывает анализ картины течения, перемешивание существенно интенсифицируется за счет вихревых структур, возникающих на боковой поверхности струи водорода по механизму сдвиговой неустойчивости. Картина течения представлена на рис. 4, где для иллюстрации в разные моменты времени приведены теневые картины (или поля градиента температуры), поля давления и изолинии концентраций H₂, H₂O при истечении водорода в чистый кислород. В расчетах наблюдалось развитие горения вдоль контактной границы водорода с кислородом, причем в той ее области (или слое), где водород находится в избытке. Очаг развивается довольно интенсивно и к моменту выхода из канала занимает уже все сечение последнего.

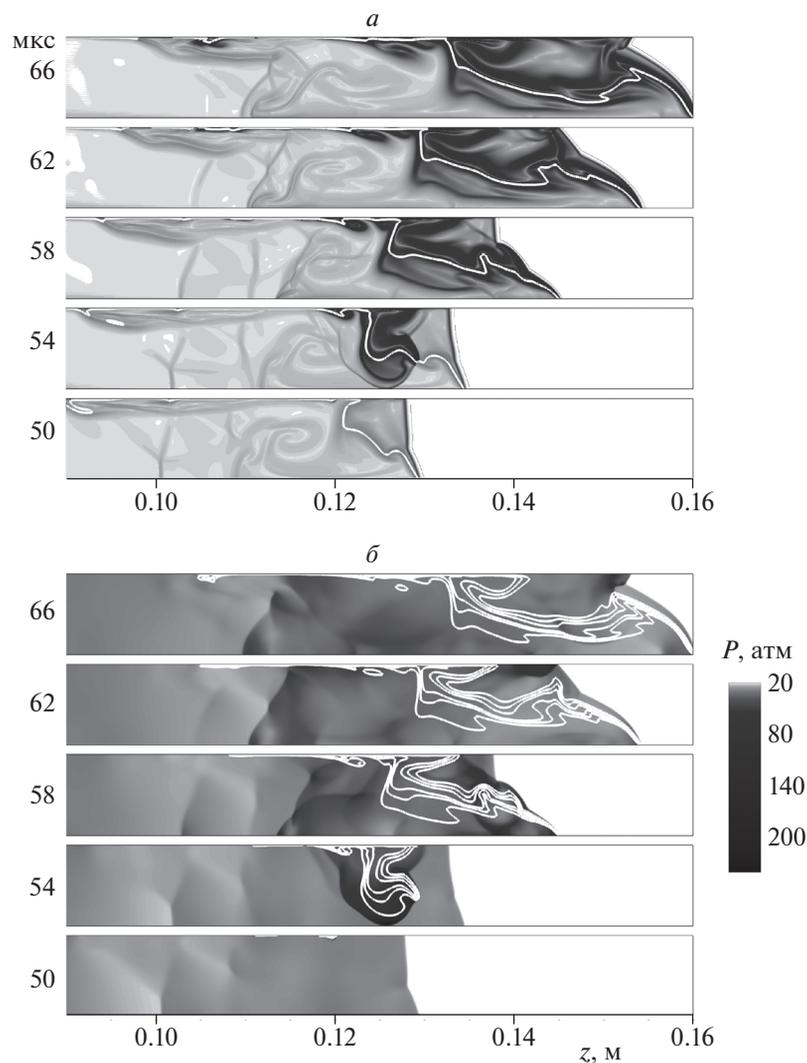


Рис. 4. *a* – Поля градиента температуры и контактная граница, показанная изолинией концентрации водорода в 0.5 моль (белая линия); *b* – поля давления (в атм) и изолинии мольной доли водяного пара (белые линии) при истечении водорода в кислород без добавок. Для каждого отсчета времени нижняя граница области – ось симметрии, верхняя – стенка.

Сравнение характера влияния различных добавок к кислороду на время самовоспламенения (рис. 2) показывает, что по эффективности замедления и подавления процесса самовоспламенения исследуемые добавки можно расположить в порядке убывания следующим образом: водяной пар, гелий, диоксид углерода, азот. Под эффективностью в данном случае следует понимать то, что одно и то же увеличение задержки самовоспламенения достигается при меньшей добавке данного вещества по сравнению с добавкой другого вещества.

Результаты и выводы настоящей работы построены полностью на анализе результатов проведенных расчетов. Сопоставим некоторые результаты с экспериментальными данными из литературы. В

работе [31, рис. 5*b*], из которой были взяты параметры экспериментальной установки для настоящей работы, время самовоспламенения при истечении водорода в воздух при начальном давлении водорода в 60 атм и времени раскрытия диафрагмы в 30 мкс составило около 75–80 мкс, что согласуется с временем формирования устойчивого второго очага в представленных выше расчетах.

В экспериментальной работе [20] показано, что при истечении водорода при начальном давлении 60 атм в воздух уже добавление 15% CO_2 приводит к отсутствию самовоспламенения. В настоящей работе соответствующая предельная добавка CO_2 к кислороду составляет 55%, однако ниже приведены также результаты дополнительных расчетов при добавлении CO_2 к воздуху, что

позволило оценить предельную величину содержания добавки, обеспечивающую отсутствие воспламенения водорода при истечении в воздух. Стоит отметить, что отличие от постановки эксперимента в работе [20] состоит в разной геометрии канала: в [20] длина канала КНД составляла 360 мм, диаметр – 15 мм, в настоящей работе – 80 и 18 мм соответственно. Различие может также иметь место для времени раскрытия диафрагмы (в [20] величина времени раскрытия не указана), и это может существенно сказаться на результатах, что продемонстрировано в работах [25, 31].

Дополнительно проведенные расчеты при добавлении CO_2 к воздуху в КНД в принятой постановке задачи (длина КНД – 80 мм, время раскрытия диафрагмы – 30 мкс), показали, что в случае содержания CO_2 в его смеси с воздухом, составляющего 5, 10 и 15 об.%, имеет место нестабильный очаг у боковой стенки, возникающий при ~50 мкс, который уже через ~20 мкс полностью затухает и не доходит до выхода из канала. При 30%-ном содержании CO_2 в воздухе очагов не наблюдается. При 2%-ном содержании процесс протекает аналогично случаю с истечением в воздух: при ~50 мкс имеет место затухающий очаг, а при ~80 мкс – стабильный очаг, достигающий выхода из канала. Таким образом, в расчетах получено, что при длине КНД 80 мм предельное содержание CO_2 , при котором происходит стабильное самовоспламенение водорода, составляет 2–5%.

Стоит отметить, что, согласно [20], при длине канала 360 мм предельное содержание CO_2 составляет 15%. Однако, как показывают работы по исследованию влияния длины канала на самовоспламенение [9, 10], при использовании более протяженных каналов самовоспламенение происходит при меньших интенсивностях истечения и меньших интенсивностях химического превращения. Таким образом, напротив, в более коротком канале (длиной в 80 мм) следует ожидать существенное уменьшение предельного содержания CO_2 по сравнению с 15%, и полученные здесь результаты отражают эту закономерность.

Сравнивая предельные составы для случаев добавления CO_2 к воздуху и кислороду, можно сделать вывод, что их различие оказывается существенным, поскольку воздух без каких-либо добавок уже приводит к достаточно сильному замедлению воспламенения, как видно из рис. 2. При отсутствии добавки CO_2 , т.е. при истечении водорода в воздух, время самовоспламенения по данным работы [20] составило около 70 мкс, что согласуется с результатом настоящей работы. При этом в [20] очаг самовоспламенения зарождался на расстоянии от 90 до 180 мм от диафрагмы. В настоящей работе для соответствующей величины было получено значение, равное 65.5 мм.

В завершении раздела укажем, что выбранный размер расчетной ячейки для основной части расчетной области, составляющий 50 мкм, представляется достаточным для исследования процесса и получения основных зависимостей, поскольку такое разрешение позволяет иметь качественно одинаковую картину течения, что и при более детальном разрешении, а также удовлетворительное согласие с экспериментами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методами численного моделирования получены зависимости времени самовоспламенения водорода при его истечении под давлением в 60 атм в канал, заполненный смесью кислорода с различными инертными добавками. Показано, что наиболее эффективно замедляет и подавляет самовоспламенение добавление в кислород паров H_2O ; далее в порядке снижения эффективности следуют He, CO_2 , N_2 . Во всех рассмотренных случаях самовоспламенение зарождается вблизи боковой стенки канала. При истечении водорода в чистый кислород и при малых содержаниях добавок очаг горения развивается в поперечном направлении и охватывает все сечение канала. При больших содержаниях добавок очаг локализуется у боковой стенки канала во время всего процесса его распространения вместе со струей водорода к выходу из канала. Отметим, что основную ценность работы представляют указанные качественные зависимости, поскольку, во-первых, численные результаты (в первую очередь время самовоспламенения) не имеют точного количественного совпадения с экспериментальными данными, во-вторых, количественные результаты имеют большую чувствительность к таким параметрам задачи, как геометрические характеристики канала (его длина, диаметр), начальное давление водорода, время раскрытия диафрагмы и ее толщина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Verhelst S., Wallner T. // Prog. Energy Combust. Sci. 2009. V. 35. Issue 6. P. 490.
2. Фролов С.М., Дубровский А.В., Иванов В.С. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 2. С. 56.
3. Зайченко В.М., Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Цып-лаков А.И. // Изв. РАН. Энергетика. 2018. № 4. С. 87.
4. Mitigation of Hydrogen Hazards in Severe Accidents in Nuclear Power Plants. IAEA-TECDOC-1661. Vienna: IAEA, 2011.
5. Wolanski P., Wojcicki S. // Proc. 14th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1973. P. 1217.
6. Баженова Т.В., Брагин М.В., Голуб В.В., Иванов М.Ф. // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 5. С. 733.

7. *Медведев С.П., Хомик С.В., Максимова О.Г. и др.* // Технологии техносферной безопасности. 2015. № 6(64). С. 38; <http://ipb.mos.ru/ttb>
8. *Головастов С.В., Бакланов Д.И., Володин В.В. и др.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 5. С. 19.
9. *Duan Q.L., Xiao H.H., Gong L. et al.* // Fire Safety J. 2018. V. 97. P. 44.
10. *Wang Z.L., Pan X.H., Jiang Y.M. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. Issue 35. P. 18042.
11. *Zeng Q., Duan Q.L., Li P. et al.* // Ibid. Issue 4. P. 3381.
12. *Rudy W., Teodorczyk A., Wen J.* // Ibid. 2017. V. 42. Issue 11. P. 7340.
13. *Zhong C., Gou X.L.* // Fuel. 2020. V. 282. 118838.
14. *Gong L., Li Z.S., Jin K.Y. et al.* // Saf. Sci. 2020. V. 129. 104807.
15. *Баженова Т.В., Головастов С.В., Голуб В.В. и др.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 11. С. 38.
16. *Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 35.
17. *Medvedev S.P., Agafonov G.L., Khomik S.V., Gelfand B.E.* // Combust. and Flame. 2010. V. 157. P. 1436.
18. *Maxwell B.M., Tawagi P., Radulescu M.I.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. Issue 6. P. 2908.
19. *Gong L., Duan Q.L., Liu J.L. et al.* // Ibid. 2018. V. 43. Issue 52. P. 23558.
20. *Gong L., Duan Q.L., Liu J.L. et al.* // Ibid. 2019. V. 44. Issue 13. P. 7041.
21. *Zeng Q., Duan Q.L., Sun D.X. et al.* // Fuel. 2020. V. 277. 118217.
22. *Golovastov S.V., Bocharnikov V.M., Samoiloa A.A.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. Issue 30. P. 13322.
23. *Rudy W., Dabkowski A., Teodorczyk A.* // Ibid. 2014. V. 39. Issue 35. P. 20388.
24. *Fernandez-Cosials K., Jimenez G., Serrano C., Peinado A., Ibañez L.* // J. Nucl. Eng. Radiat. Sci. 2018. V. 4. № 3. 031016; <https://doi.org/10.1115/1.4038595>
25. *Ivanov M.F., Kiverin A.D., Smygalina A.E. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. Issue 16. P. 11902.
26. *Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М.* Метод крупных частиц в газовой динамике. М.: Наука, 1982.
27. *Иванов М.Ф., Киверин А.Д., Гальбурт В.А.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 5. С. 35.
28. *Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Яковенко И.С.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 9.
29. *O Conaire M., Curran H.J., Simmie J.M. et al.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2004. V. 36. № 11. P. 603.
30. *Варнац Ю., Маас У., Диббл Р.* Горение. М.: Физматлит, 2006.
31. *Golovastov S., Bocharnikov V.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. Issue 14. P. 10956.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.6 : 621.373

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2021 г. А. М. Тереза^{1*}, Г. Л. Агафонов¹, Э. К. Андержанов¹, С. П. Медведев¹

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

*E-mail: tereza@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 28.01.2021;
после доработки 18.02.2021;
принята в печать 22.02.2021

Проведено численное моделирование термической конверсии продуктов газификации полиэтилена (ПГПЭ) при атмосферном давлении в диапазоне температур от 700 до 1200 К. За начальные условия были приняты экспериментальные данные, представленные в литературе. Использование различных детальных кинетических механизмов (ДКМ) показало, что процесс конверсии ПГПЭ сопровождается выделением тепла, которое резко возрастает после убыли концентрации углеводородов C₂+. В результате термической конверсии образуются преимущественно метан и водород. Установлено, что остальными продуктами конверсии являются различные ароматические соединения C₆+. Несмотря на то, что все используемые ДКМ показали одинаковые качественные тенденции в термической конверсии ПГПЭ, характерные времена разогрева реагирующей смеси в ходе расчетов по этим ДКМ сильно различаются. Показано, что все ДКМ предсказывают близкие по значению выходы метана и водорода с характерным одинаковым тепловыделением.

Ключевые слова: пиролиз, утилизация, отходы полиэтилена, продукты газификации, численное моделирование, химическая кинетика, термическая конверсия.

DOI: 10.31857/S0207401X21080136

ВВЕДЕНИЕ

Высокая энергоёмкость и экологические нормы утилизации твердых и коммунальных бытовых отходов в совокупности с отходами химической промышленности требуют рациональных путей их переработки [1–4]. Одним из способов переработки таких отходов является их пиролиз [5–11]. Продукты пиролиза образуются в твердой, жидкой и газовых фазах при температурах, значительно превышающих условия их транспортировки и хранения. С изменением температуры происходят не только межфазовые переходы между состояниями веществ, но и химические превращения продуктов пиролиза. Такие процессы часто сопровождаются преобразованиями энергии, что накладывает определенные условия на эффективность дальнейшего использования продуктов пиролиза. Помимо естественного охлаждения прямых продуктов пиролиза отходов определенный интерес представляет их нагрев, в ходе которого происходит термическая конверсия [12–15]. В случае комбинированного подхода к утилизации отходов процесс осуществляется в две стадии. Сначала происходит тот или иной вид пиролиза отходов. Затем полученные продукты пиролиза сжигаются с целью

получения тепла и энергии [16] либо используются для производства энергетического сырья [17, 18] и моторного топлива [19, 20]. Конечный результат второй стадии утилизации сильно зависит не только от состава продуктов, получаемых на первой стадии пиролиза отходов, но и от условий, в которых проходит дальнейшая их конверсия [11, 20]. В этой связи получение новой информации о путях термической конверсии газообразных продуктов представляется актуальным.

Практически во всех твердых и коммунальных бытовых отходах и в целом ряде отходов химической промышленности присутствует пластик. Пиролиз является одним из распространенных и перспективных способов его переработки [7, 21]. В отходах пластика полиэтилен (ПЭ) является одним из основных компонентов. В процессе его термического разложения образуется достаточно заметное количество пиролизных газов [1, 20]. Существующий рынок вторичной переработки чистых пластмасс, особенно ПЭ, а также отходов производства пластмасс в настоящее время активно развивается [22]. В работе [20] показано, что максимальный выход газовой фазы при пиролизе ПЭ высокого давления оптимален при $650 < T < 850$ К. В обзоре [7] представлена картина

влияния рабочей температуры пиролизных установок и вида ПЭ на изменение доли выхода основных газообразных продуктов пиролиза полиэтилена. Установлено, что пиролизные газы, образующиеся из ПЭ, содержат высокотоксичные углеводороды [1, 7]. В частности, при пиролизе пластика в реакторе с кипящим слоем образуется ряд ароматических соединений, объединенных аббревиатурой ВТХ по первым буквам углеводородов – бензол, толуол, ксилол [5, 20]. Смеси подобных углеводородов рационально либо утилизировать, применяя в качестве энергоэффективного топлива, либо использовать для получения менее токсичного углеводородного сырья [4, 7, 20]. Поскольку данные процессы происходят при повышении температуры, то оба эти способа обременены не только энергозатратами, но и появлением сажи – еще одного токсичного продукта [14].

Развитие численного моделирования и расширение детальных кинетических механизмов (ДКМ), учитывающих углеводородные компоненты C_4+ , позволяют в настоящее время значительно упростить развитие конструкторских работ по созданию рациональных методик использования продуктов пиролиза ПЭ. Однако, несмотря на обилие различных ДКМ, представленных в литературе, нет согласия в результатах численного моделирования [23]. Существует две основные причины расхождений результатов моделирования при использовании различных ДКМ. Первая связана с ограниченностью ДКМ по компонентам и каналам их превращений. Вторая обусловлена различием в значениях констант скорости ведущих реакций. Следу-

ет учитывать, что каждый ДКМ адаптировался и проходил валидацию под конкретные физико-химические условия по ограниченному количеству параметров. При моделировании других процессов применяемый ДКМ может давать ошибочный результат. Вследствии этого целесообразно при численном моделировании использовать различные ДКМ.

Целью настоящей работы было проведение численного моделирования термической конверсии продуктов газификации полиэтилена (ПГПЭ) для выявления путей сепарации высокоэнергетических и экологически выгодных углеводородов.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Изучение термической конверсии заключалось в проведении расчетов ее параметров с единым фиксированным составом ПГПЭ при увеличении начальной температуры смеси. Численное моделирование проводилось с помощью программного пакета CHEMKIN III [24] при условии $V = \text{const}$. Был определен расчетный интервал времени термической конверсии, который не превышал 1 ч. Теплообмен с внешней средой, гетерогенные процессы и межфазовые переходы не учитывались. Данные по исходному составу ПГПЭ были взяты из работы [25] при температуре в газогенераторе около 950 К. Согласно [26], на выходе из газогенератора в зоне отбора проб температура на 100–150 градусов ниже. Состав исходной смеси ПГПЭ в мольных долях представлен ниже:

H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{10}	C_6H_{12}
0.045	0.18	0.326	0.108	0.19	0.038	0.0395	0.0445	0.019	0.005	0.005

Проведение газохроматографического анализа для углеводородов C_4+ бывает часто затруднено [27, 28]. В работе [25] идентифицировать точно все углеводороды C_4+ не удалось, поэтому выше они представлены в соответствии с оценками, данными самими авторами работы [25]. Согласно [25], фракции C_4 идентифицировались преимущественно как бутadiен-1,3 и бутилен-1, фракция C_5 состояла из непредельных углеводородов, относящихся к пентенам (C_5H_{10}), большую часть из которых составлял пентен-1. Фракция C_6 в основном состоит из непредельных углеводородов C_6H_{12} , циклогексена и незначительного количества углеводородов группы C_6H_{10} . Выбор используемых при численном моделировании ДКМ определялся учетом в них углеводородов C_4+ , представленных выше. Этому условию смогли соответствовать только четыре ДКМ, представленные в работах [29]

(версия 1412), [30] (версия N1HMS53506), [31] и [32] (версия Xylene+C12_v1.mech). В ходе численного моделирования были проведены тестовые расчеты, в которых C_6H_{10} и C_6H_{12} заменялись на другие изомеры. Различие в численных результатах не превысило в этих случаях 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены временные профили изменения концентраций прямых ПГПЭ, рассчитанные по ДКМ из работ [29–32] при начальной температуре $T_0 = 800$ К. Видно, что тенденции изменения концентраций ПГПЭ схожи при расчетах по всем трем представленным ДКМ. Во всех расчетах наблюдается некоторый индукционный период убыли углеводородов C_2 и C_3 . По достижении определенного момента времени индукции

(t_{ind}) содержание углеводородов C_2 и C_3 резко спадает до нулевых значений. В противоположность углеводородам C_2 и C_3 концентрации водорода и метана начинают резко увеличиваться с достижением t_{ind} . Концентрация метана, достигая максимума, плавно снижается до некоторого квазиравновесного уровня. Рассчитанные профили концентрации водорода (рис. 1) демонстрируют характерный S-образный рост, не достигая максимального значения, а асимптотически приближаясь к своему квазистационарному уровню насыщения. Детальный кинетический механизм из [32] предсказывает несколько больший уровень выхода метана и в полтора раза меньший выход водорода по сравнению с расчетами по ДКМ из работ [29] и [31]. Концентрации углеводородов C_4+ в расчетах по всем ДКМ [29–32] ведут себя аналогичным образом, как и концентрации C_2 и C_3 . В расчетах по ДКМ из этих работ наблюдается относительно плавный индукционный период, при котором концентрация углеводородов C_2+ либо динамично уменьшается, либо незначительно изменяется в пределах своего начального значения.

Рисунок 1 показывает, что, несмотря на схожие тенденции роста концентраций водорода и метана и одновременное с этим уменьшение мольной доли углеводородов C_2+ , характерные значения t_{ind} различаются. При этом время резкого изменения конверсии по ДКМ из [29] более чем в 10 раз меньше соответствующих интервалов времени, рассчитанных по ДКМ из [31] и [32]. На рис. 1 не представлены расчеты по ДКМ из [30], поскольку заметная конверсия ПГПЭ для этого кинетического механизма начинается при начальной температуре $T_0 > 850$ К. С ростом T_0 все наблюдаемые тенденции конверсии ПГПЭ для ДКМ из работ [29–32] сохраняются.

На рис. 2 представлены временные профили изменения температуры T в процессе конверсии ПГПЭ, рассчитанные по ДКМ из работ [29–32] для двух значений начальной температуры T_0 . Видно, что при $T_0 = 800$ и 900 К изменение температуры во всех расчетах, как и концентрационных профилей на рис. 1, характеризуется определенным индукционным периодом, по истечении которого наблюдаются резкое тепловыделение до достижения максимума температуры и затем спад до квазиравновесного уровня. Из сравнения рис. 1 и 2 можно заметить, что профили концентрации метана и температуры симбатны по времени при $T_0 = 800$ К. При этом времена достижения максимумов концентрации метана и температуры практически совпадают и соответствуют моменту максимальной скорости нарастания концентрации водорода. И в этот же момент количество всех углеводородов C_2+ резко уменьшается. Таким образом, время достижения максимумов концентрации ме-

тана и температуры целесообразно выбрать как характерное время длительности температурной конверсии ПГПЭ. По истечении этого времени заметного изменения конверсии ПГПЭ не наблюдается. Было установлено, что с повышением начальной температуры конверсии характер изменения и роста температуры для каждого используемого в расчетах ДКМ [29–32] не меняется.

На рис. 3 представлена зависимость изменения температуры ΔT в процессе конверсии ПГПЭ от T_0 . Видно, что с ростом T_0 тепловой эффект от конверсии ПГПЭ понижается одинаково для всех ДКМ [29–32]. При этом различие в значениях повышения температуры, рассчитанных с помощью ДКМ из работ [29–32], не превышает 20% во всем температурном диапазоне. Такой результат позволяет утверждать, что все используемые ДКМ предсказывают достаточно близкий тепловой эффект конверсии ПГПЭ. Результаты расчетов этого энергетического параметра по ДКМ из [30] и [32] фактически совпадают и находятся между результатами по ДКМ из [29] и [31].

Иная ситуация наблюдается по результатам расчетов времени, за которое проходит активная фаза конверсии. За характерное время конверсии t_c был выбран временной интервал, соответствующий промежутку от начала конверсии до момента достижения максимума концентрации метана. На рис. 4 представлена температурная зависимость t_c , рассчитанная по ДКМ из работ [29–32]. Видно, что при $T_0 > 950$ К значения t_c , рассчитанные по ДКМ из [31] и [32] близки к значению, полученному по ДКМ из [29], в то время как при $T_0 = 800$ К время t_c , рассчитанное по ДКМ из [31] и [32], на порядок больше, чем по ДКМ из [29]. Расчеты t_c по ДКМ из [30] дают на порядок большее его значение по сравнению с соответствующими расчетами по ДКМ из работ [29, 31, 32] во всем представленном температурном интервале.

При анализе рис. 1 видно, что на образование метана потребовалось меньшее количество атомов углерода, чем могло появиться при убыли концентрации углеводородов C_2+ . То же самое можно сказать про атомы водорода. Анализ продуктов конверсии по всем четырем ДКМ [29–32] показывает выход целого ряда тяжелых ароматических углеводородов после достижения t_c . В то же время в каждом ДКМ предсказываются продукты различного состава (табл. 1). Только бензол является одинаковым продуктом конверсии ПГПЭ для всех ДКМ. Нафталин (naphthalene, $C_{10}H_8$) накапливается по результатам расчетов по ДКМ из работ [30–32], но фактически отсутствует как продукт в ДКМ из [29]. С другой стороны, отсутствие заметного значения концентрации $C_{10}H_8$ в расчетах по ДКМ из [29] показывает, что это компенсируется относительно высоким выходом

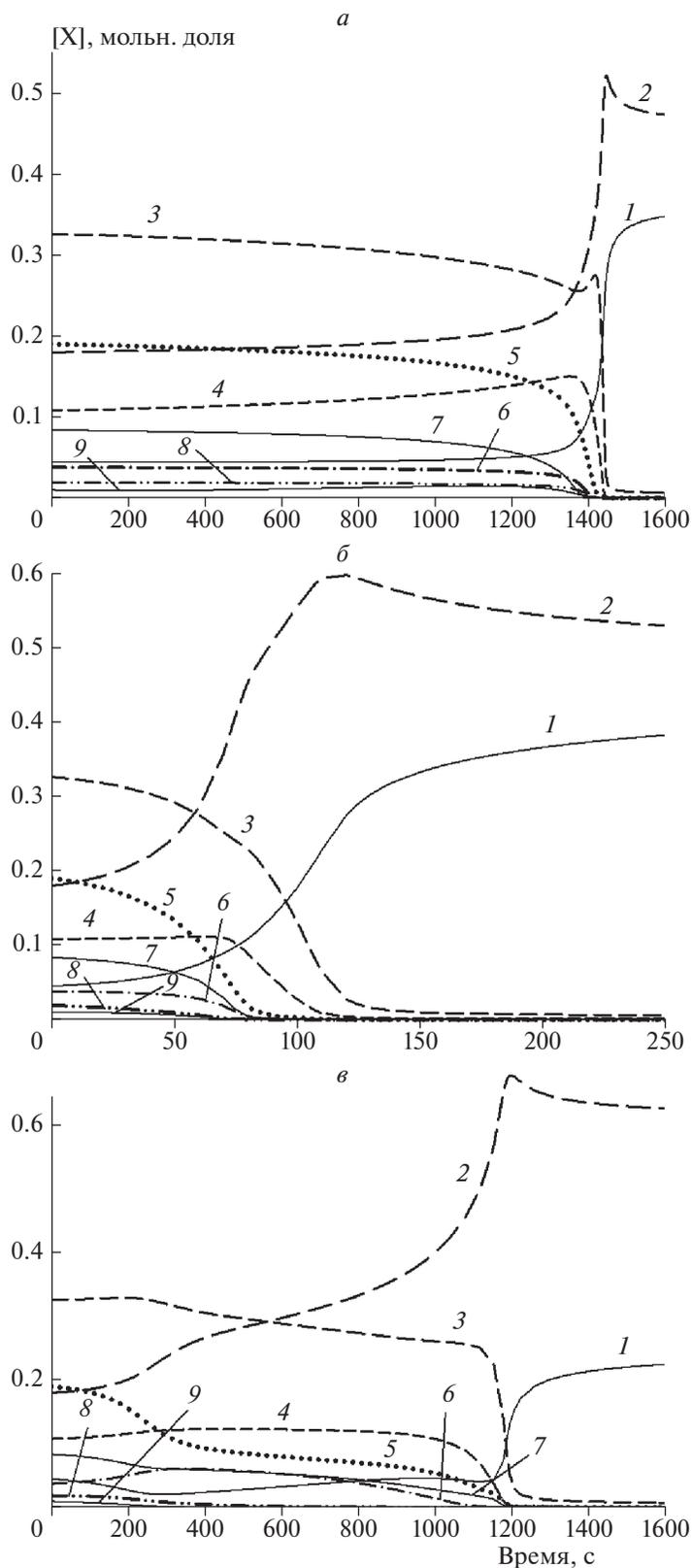


Рис. 1. Временные зависимости изменения концентрации исходных продуктов пиролиза ПЭ при $T_0 = 800$ К и $P = 0.1$ МПа для исходной смеси (см. текст), рассчитанные по ДКМ: *а* – [31], *б* – [29], *в* – [32]. Линии соответствуют следующим расчетам: 1 – $[H_2]$, 2 – $[CH_4]$, 3 – $[C_2H_4]$, 4 – $[C_2H_6]$, 5 – $[C_3H_6]$, 6 – $[C_3H_8]$, 7 – $[C_4H_6] + [C_4H_8]$, 8 – $[C_5H_{10}]$, 9 – $[C_6H_{10}] + [C_6H_{12}]$.

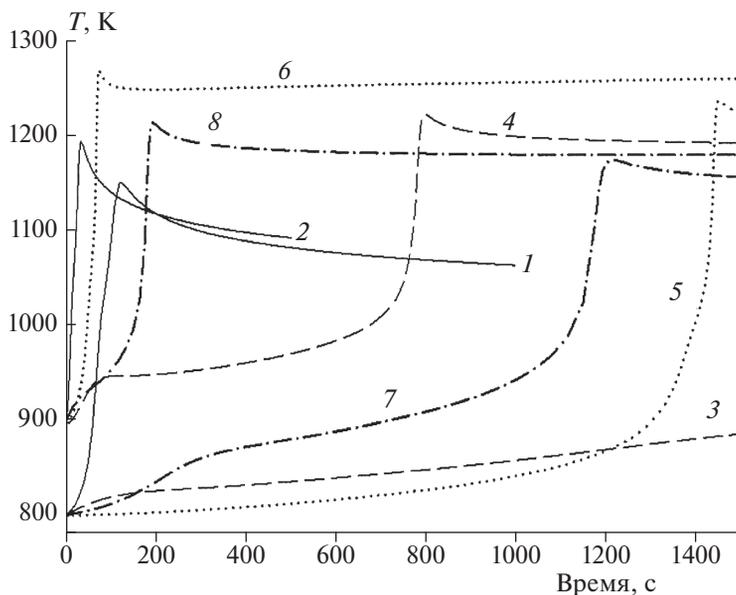


Рис. 2. Изменение температуры со временем в процессе конверсии продуктов пиролиза ПЭ для начальных температур $T_0 = 800$ и 900 К при $P = 0.1$ МПа. Линии соответствуют расчетам по ДКМ: 1, 2 – [29]; 3, 4 – [30]; 5, 6 – [31]; 7, 8 – [32].

ароматических углеводородов C_{20} , которые не представлены в трех других ДКМ [30–32]. В расчетах по ДКМ из [30] основным вторичным продуктом представлен именно $C_{10}H_8$, в то время как по ДКМ из [31] и [32] значения концентрации нафталина на порядок меньше. Разброс в концентрациях вторичных продуктов температурной конверсии ПППЭ в расчетах с применением различных ДКМ (табл. 1) позволяет сделать только качественное утверждение, что наряду с ростом выхода метана

и водорода образуются ароматические соединения C_6+ . Наличие C_6H_6 во вторичных продуктах конверсии ПППЭ согласуется с экспериментальными данными по регистрации этого углеводорода при пиролизе различных отходов [33–36]. В этих же работах указывается и на появление толуола, что можно видеть из результатов, полученных по ДКМ из [32]. Образование ацетилена по ДКМ из [31] можно объяснить конверсией самого бензола, когда с ростом температуры C_2H_2 обра-

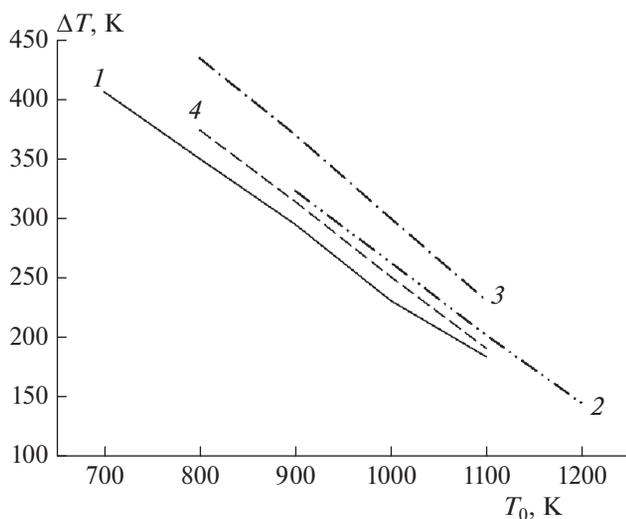


Рис. 3. Температурная зависимость роста температуры в процессе конверсии ПППЭ. Линии соответствуют расчетам по ДКМ: 1 – [29], 2 – [30], 3 – [31], 4 – [32].

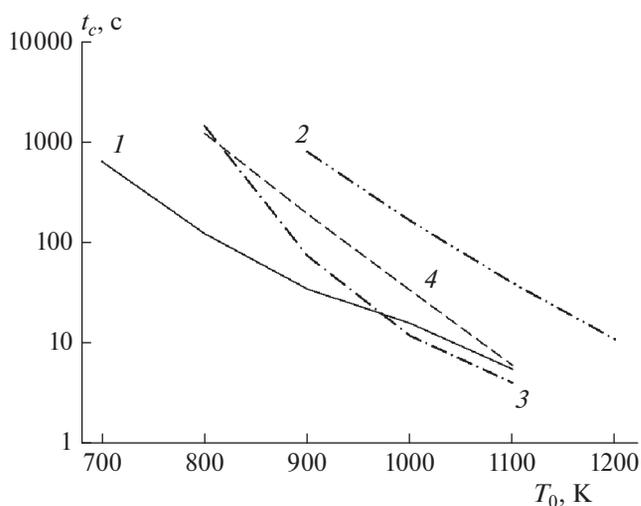


Рис. 4. Температурная зависимость характерного времени протекания конверсии ПППЭ. Линии соответствуют расчетам по ДКМ: 1 – [29], 2 – [30], 3 – [31], 4 – [32].

Таблица 1. Основные вторичные продукты температурной конверсии ПППЭ, рассчитанные по ДКМ из работ [29–32]

Продукт	[29]	[30]	[31]	[32]
Ацетилен C ₂ H ₂			+	
Бензол C ₆ H ₆	+	+	+	+
Толуол C ₇ H ₈				+
Бициклопропил-1,1 (1,1-Bicyclopropyl C ₆ H ₁₀)			+	
Инден (Indene C ₉ H ₈)				+
Нафталин (Naphthalene C ₁₀ H ₈)		+	+	+
Бифенил (Biphenyl C ₁₂ H ₁₀)				+
Фенантрен (Phenanthrene C ₁₄ H ₁₀)				+
Коранулен (Corannulene C ₂₀ H ₁₀)	+			
Диметилбензантрацен (Dimethylbenzanthracene C ₂₀ H ₁₆)	+			
Трифенилэтилен (Triphenylethylene C ₂₀ H ₁₆)	+			

зуется в качестве одного из основных продуктов его пиролиза [23].

Образование в процессе температурной конверсии ПППЭ легкой энергетически и экологически выгодной фракции смеси метана с водородом, с одной стороны, и тяжелой фракции углеводородов C₆+, с другой, позволяет путем быстрого охлаждения проводить экономически выгодное разделение газовой и твердой фаз. Дальнейшая более высокотемпературная термическая конверсия C₆+ способна приводить к образованию ацетилена и водорода в качестве продуктов [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты численного моделирования термической конверсии ПППЭ показали, что все используемые при расчетах ДКМ одинаково качественно описывают данный процесс. При этом различные ДКМ предсказывают сильно различающиеся по времени характерные особенности процесса термической конверсии ПППЭ. Расчеты показали значительный рост концентрации метана и водорода с одновременной убылью концентрации всех углеводородов C₂+. Процесс термической конверсии ПППЭ характеризуется индукционным периодом, в течение которого концентрация всех ПППЭ изменяется незначительно. Начало резкого увеличения концентрации метана и водорода сопровождается быстрым повышением температуры до максимального значения. Все ДКМ предсказывают приблизительно равный выход метана и водорода при одинаковом тепловыделении. Установлено, что убыль углеводородов C₂+ приводит к образованию ряда ароматических соединений C₆+. Дальнейшее быстрое охлаждение вторичных продуктов термической конверсии ПППЭ позволит отделять энергетически выгод-

ную смесь метана с водородом от тяжелых фракций C₆+

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Российской академии наук на 2013–2021 гг. по теме ФИЦ ХФ РАН № 49.23 (регистрационный номер ЦИТИС – АААА-А18-118031590088-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilkins E.S., Wilkins M.G.* // J. Environ. Sci. Health. 1985. V. 20 № 2. P. 149; <https://doi.org/10.1080/10934528509375217>
2. *Thogersen J.* // Environ. Behavior. 1996. V. 28. № 4. P. 536; <https://doi.org/10.1177/0013916596284006>
3. *Рзаев К.В.* // Твердые бытовые отходы. 2017. № 1. С. 7.
4. *Janani R., Kaveri V.* // Materials Today: Proceed. 2020; <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.015>
5. *Cho M.-H., Jung S.-H., Kim J.-S.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 1389.
6. *Williams P.T.* // Waste Management. 2013. V. 33. P. 1714.
7. *Chen D., Yin L., Wang H., He P.* // Waste Manage. (Oxford). 2014. V. 34. P. 2466.
8. *Ложечник А.В., Савчин В.В.* // Инж.-физ. журн. 2016. Т. 89. № 6. С. 1504; <https://doi.org/10.1007/s10891-016-1517-2>
9. *Czajczynska D., Krzyzynska R., Jouhara H., Spencer N.* // Energy. 2017. V. 134. P. 1121; <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042>
10. *Салганский Е.А., Полянчик Е.В., Манелис Г.Б.* // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 1. С. 45.
11. *Цветков М.В., Кислов В.М., Салганский Е.А.* // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 11. С. 1363.
12. *Remmler M., Kopinke F.-D.* // Thermochem. Acta. 1995. V. 263. P. 113.

13. Ямпольский Ю.П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. М.: Химия, 1990. С. 218.
14. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 21.
15. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58.
16. Леончик А.И., Савчин В.В., Долголенко Г.В. и др. // Инж.-физ. журн. 2018. Т. 91. № 6. С. 1544; <https://doi.org/10.1007/s10891-018-1882-0>
17. Кислов В.М., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Салганский Е.А. // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 1. С. 61.
18. Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Глазов С.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 64.
19. Shudo T., Nagano T., Kobayashi M. // Intern. J. Automotive Technol. 2003. V. 4. № 1. P. 1.
20. Czajczynska D., Anguilano L., Ghazal H. et al. // Therm. Sci. Engineer. Progress. 2017. V. 3. P. 171.
21. Saptoadi H., Rohmat T.A., Sutoyo // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1737. Paper 030006; <https://doi.org/10.1063/1.4949286>
22. Kaminsky W. // J. Phys. IV. 1993. V. 3. P. 1543.
23. Tereza A., Agafonov G., Anderzhanov E. et al. // High Temp. Mater. Processes. 2019. V. 23. P. 291; <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2019033024>
24. Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E., Miller J.A. CHEM-KIN III. Livermore, CA: Sandia National Laboratories, Tech. Report № SAND96-8216. 1996.
25. Фролов С.М., Звегинцев В.И., Шамшин И.О. и др. // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 2. С. 48.
26. Фролов С.М., Звегинцев В.И., Аксёнов В.С. и др. // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 4. С. 44.
27. Генарова Т.Н., Лещев С.М., Савчин В.В., Левкина В.В. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. науки. 2020. Т. 56. № 2. С. 235; <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-235-249>
28. Лещев С.М., Генарова Т.Н., Савчин В.В., Левкина В.В. // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 401; <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.004>
29. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R. et al. // Prog. Energy Combust. Sci. 2012. V. 38. № 4. P. 468; <http://creck-modeling.chem.polimi.it/>
30. Herbinet O., Husson B., Ferrari M., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. // Proc. Combust. Inst. 2013. V. 34. № 1. P. 297; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.06.005>
31. Schönborn A., Le M.D., Fournet R. et al. // Combust. and Flame. 2019. V. 205. P. 466.
32. Mehl M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Curran H.J. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. № 1. P. 193; <https://combustion.llnl.gov/mechanisms/surrogates/gasoline-surrogate>
33. Kiran N., Ekinci E., Snape C.E. // Resources, Conservation and Recycling. 2000. V. 29. P. 273.
34. Nishino J., Itoh M., Fujiyoshi H., Uemichi Y. // Fuel. 2008. V. 87. P. 3681.
35. Gaurh P., Pramanik H. // Waste Manage. (Oxford). 2018. V. 77. P. 114.
36. Ramirez-Canon A., Munoz-Camelo Y.F., Singh P. // Environments. 2018. V. 5. P. 72.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.6.07

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СФЕРИЧЕСКОЙ
УДАРНОЙ ВОЛНЫ СО СЛОЕМ НАСЫПНОГО МАТЕРИАЛА
В КОНИЧЕСКОЙ УДАРНОЙ ТРУБЕ

© 2021 г. С. В. Хомик^{1*}, И. В. Гук², А. Н. Иванцов¹, С. П. Медведев¹, Э. К. Андержанов¹,
А. И. Михайлин^{1,2}, М. В. Сильников^{1,2}, А. М. Тереза¹

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

²АО «НПО Спецматериалов», Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: sergei.khomik@gmail.com

Поступила в редакцию 02.02.2021;

после доработки 15.03.2021;

принята в печать 22.03.2021

В экспериментах с использованием конической ударной трубы определены избыточное давление и импульс фазы сжатия, передаваемые жесткой стенке через слой дисперсного материала при распространении вдоль него сферической ударной волны. Исследованы слои песка различной дисперсности и толщины при варьировании интенсивности ударной волны. Выявлены условия, при которых происходит увеличение амплитуды ударной волны. Импульс фазы сжатия ударной волны, передаваемый через насыпную среду, слабо зависит от толщины слоя и интенсивности ударно-волнового воздействия.

Ключевые слова: коническая ударная труба, сферическая ударная волна, дисперсный материал, взрывозащитное покрытие.

DOI: 10.31857/S0207401X21080045

ВВЕДЕНИЕ

Проблема взаимодействия воздушной ударной волны со слоем насыпного материала имеет разнообразные аспекты, связанные как с фундаментальными закономерностями двухфазных течений, так и с практическими вопросами обеспечения взрывобезопасности. Исторически научно-исследовательская активность в этой области была обусловлена проблемой предотвращения и подавления пылевых взрывов [1–3]. Пылевой взрыв (ПВ) на практике, как правило, не ограничивается локальным актом сгорания изолированной газодисперсной системы. Особенностью ПВ является его способность распространяться на большие расстояния, вовлекая во взрывной процесс все новые массы пылевого материала. Так, значительные разрушения наблюдаются при взрывах в угольных шахтах и в системах пневмотранспорта, где сыпучий материал не локализован, а как правило, распределен в виде осевшего на стенках и дне канала слоя. Другим примером подобного рода может служить процесс последовательного воспламенения муки в хранилище элеватора при распростра-

нении волны давления и горячих продуктов взрыва по системе вентиляции.

Для рассматриваемых сценариев аварий типичной является ситуация, когда волны сжатия или ударные волны (УВ) проникают в объем, частично заполненный насыпной средой. Исторически специалистов, исследующих ПВ, интересовали два аспекта проблемы взаимодействия УВ со слоями сыпучих веществ. Первый аспект связан с изучением структуры ударной волны, скользящей вдоль поверхности слоя, а второй – с исследованием динамики подъема пыли и создания взрывоопасного облака в газовом потоке, индуцированном УВ. В работе [4] представлен подробный обзор экспериментальных и теоретических работ в этой области. Для моделирования взрывных процессов критическое значение играют также исследования воспламенения пылевзвесей за ударными волнами [5].

Однако, как оказалось, формирование пылевого облака не исчерпывает картину ударно-волнового действия в объемах, частично заполненных насыпной средой или содержащих таковую в виде тонких слоев на ограничивающих поверхностях. Так же,



Рис. 1. Вид внутренней поверхности КУТ: 1 – слой песка толщиной $h = 20$ мм, дисперсность – 0.5–0.8 мм; 2 – датчик давления перед насыпным слоем.

как и для пористого сжимаемого материала, такого, например, как пенополиуретан [6, 7], при наличии насыпного слоя на жесткой подложке наблюдается эффект значительного кратковременного усиления приложенной ударно-волновой нагрузки [8]. Этот фактор следует учитывать при оценках динамического воздействия пылевых взрывов, а также при использовании насыпных материалов в качестве взрывозащитных покрытий. Экспериментальные данные, представленные в работе [8] и затем подтвержденные в [9], получены в случае плоских УВ, формирующихся в ударных трубах постоянного сечения. Между тем применительно к реальным сценариям аварийных ситуаций повышенный интерес представляют сферические взрывные волны (СУВ) со спадающим за фронтом давлением. Такие профили давления характерны для взрывов в открытом пространстве зарядов конденсированных взрывчатых веществ и для разлета газонаполненных сосудов. Отдельные наблюдения в работе [8] свидетельствуют о том, что форма профиля давления может оказывать влияние на параметры передаваемой через насыпной слой ударно-волновой нагрузки. Этот эффект был установлен с помощью методики генерации в ударной трубе плоской УВ треугольного (взрывного) профиля давления [10]. Однако, как показано в работах [11, 12], несмотря на возможности расширения области применения ударной трубы постоянного сечения [13], для моделирования СУВ целесообразно использовать конические ударные трубы (КУТ). В работе [14] продемонстрирована эффективность КУТ для исследования взрывозащитных свойств покрытия из текстиля.

Цель работы – выявление с помощью экспериментов в конической ударной трубе закономерностей взаимодействия сферической ударной волны со слоем насыпного материала. В качестве

объекта исследования выбран песок различной дисперсности. Основное внимание уделено определению влияния размера частиц на избыточное давление и импульс фазы сжатия, передаваемые защищаемому объекту (жесткой подложке) при различных интенсивностях СУВ. Полученные данные могут быть полезны для феноменологического описания поведения взрывозащитных покрытий при воздействии динамической нагрузки и для валидации расчетных моделей, как уже зарекомендовавших себя [15–17], так и разработанных недавно [18–20].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились в конической ударной трубе КУТ-14, состоящей из камеры высокого давления (КВД) и открытой конической камеры низкого давления с углом раствора 14° и длиной до 3 м. Камеры разделялись разрывными мембранами из алюминиевой или медной фольги с различными давлениями разрыва. Камера высокого давления представляет собой цилиндр длиной 100 мм и радиусом 54 мм. Общий вид горизонтально расположенной КУТ-14, оснащенной датчиками давления, приведен в работе [14]. В представленных опытах один из датчиков, смонтированных вдоль нижней образующей конуса, был покрыт слоем песка толщиной от 10 до 30 мм. Внутренняя часть трубы со слоем песка толщиной 20 мм показана на рис. 1 со стороны открытого выходного сечения КУТ-14. Использовали две ситовые фракции – с размером частиц 0.1–0.2 и 0.5–0.8 мм. На верхней образующей конуса, в том же сечении трубы, что и датчик, покрытый насыпным слоем, располагался дублирующий датчик давления. Таким образом, в каждом эксперименте одновременно регистрировались профили давле-

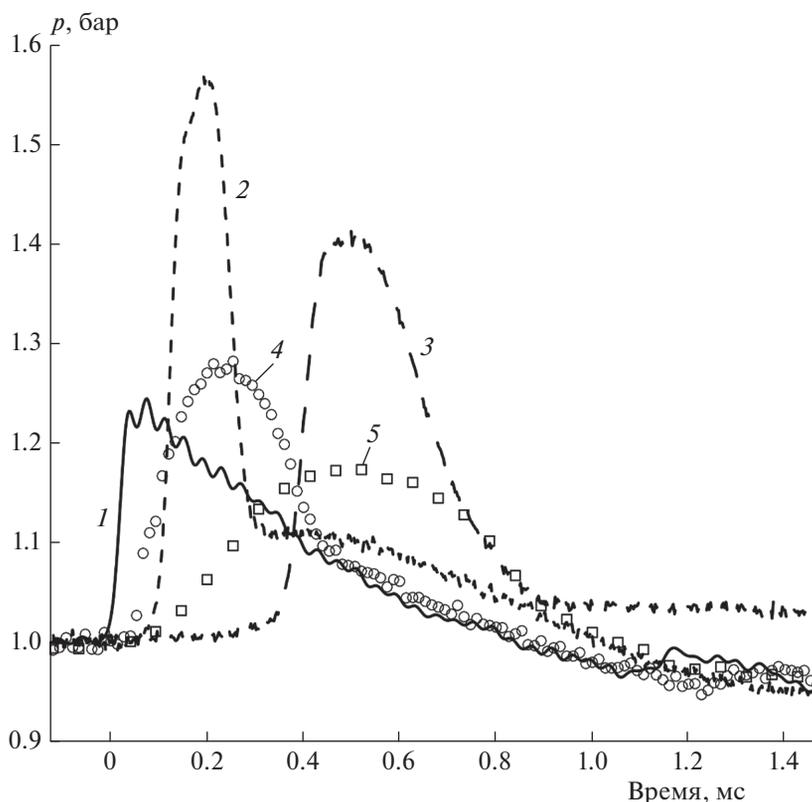


Рис. 2. Профили давления на стенке конической ударной трубы при различных параметрах насыпного слоя. Толщина слоя: 1 — 0; 2, 4 — 10 мм; 3, 5 — 30 мм. Размер частиц песка: 2, 3 — 0.1–0.2 мм; 4, 5 — 0.5–0.8 мм.

ния и под слоем, и на стенке над ним. В качестве толкающего газа в КВД использовалась смесь гелия с воздухом при различном начальном давлении, определяемом давлением разрыва мембраны. Расстояние от КВД до посадочных отверстий датчиков, расположенных друг напротив друга, составляет 1.144 м. В этом сечении на фронте проходящей ударной волны избыточное давление в газе составляло от 0.16 до 0.75 бар в зависимости от используемой мембраны. Во всех опытах коническая камера низкого давления была заполнена воздухом при нормальных условиях.

Разработанная методика определения взрывозащитных свойств различных покрытий основана на предположении, что помещенный на датчик давления слой насыпного или другого материала несущественно искажает картину течения в КУТ. Действительно, в месте измерений поперечное сечение конической секции составляет около 300 мм, что намного больше максимальной толщины насыпного слоя (30 мм). Тем не менее для обоснования применяемой методики, наряду с получением экспериментальных данных, целесообразно провести численное моделирование влияния наличия слоя насыпного материала на картину течения в КУТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах проводилось сравнение амплитуды и профиля давления СУВ, регистрируемых на стенке трубы в отсутствие насыпного слоя и при его наличии. Пример такого сравнения приведен на рис. 2, где представлены зависимости давления от времени, записанные датчиками над слоем и под ним при толщине слоя $h = 10$ и 30 мм для насыпной среды различной дисперсности. Избыточное давление на фронте СУВ $\Delta p_0 = 0.23$ бар. Как видно, давление на стенке под слоем растет достаточно плавно, и по мере увеличения толщины слоя возрастает ширина профиля волны сжатия с одновременным уменьшением амплитуды. Одновременно с этим происходит увеличение задержки между моментами прихода ударной волны на датчик в газе и датчик, расположенный под слоем. Этот эффект хорошо виден при сравнении кривых 2 и 3 для частиц размером 0.1–0.2 мм, что обусловлено малой скоростью распространения волн давления в мелкодисперсной насыпной среде [21]. При этом максимальная амплитуда избыточного давления под слоем, Δp_m , значительно превышает величину Δp_0 . Из представленных на рис. 2 записей

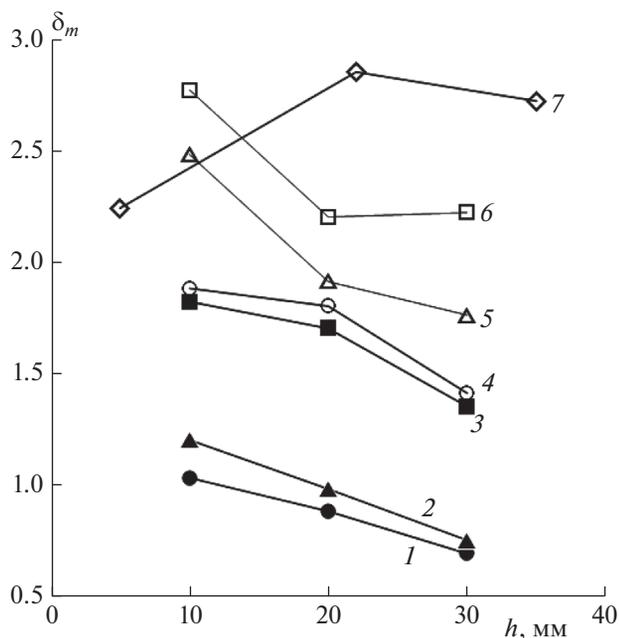


Рис. 3. Зависимость максимальной величины коэффициента относительной нагрузки от толщины слоя песка фракций 0.1–0.2 мм (кривые 4–6) и 0.5–0.8 мм (кривые 1–3) при различных интенсивностях СУВ: $\Delta p_0 = 0.16$ (кривые 1, 4), 0.23 (кривые 2, 5), 0.5 бар (кривые 3, 6); кривая 7 – данные [8].

профилей давления видно, что увеличение размера частиц до 0.5–0.8 мм приводит к сильному уменьшению максимального избыточного давления на стенке под слоем. И если при толщине слоя 10 мм наблюдается небольшое усиление нагрузки ($\Delta p_m \approx 1.2\Delta p_0$), то при $h = 30$ мм интенсивность волны оказывается меньше, чем в его отсутствие.

При анализе полученных экспериментальных зависимостей полезно использовать введенный в [8] коэффициент максимальной относительной

нагрузки: $\delta_m = \Delta p_m / \Delta p_0$. По аналогии введем коэффициент изменения импульса фазы сжатия: $\eta_m = I_m / I_0$, где I_m – импульс фазы сжатия под насыпным слоем, а I_0 – импульс фазы сжатия без слоя. Оба эти импульса определялись путем расчета площади под графиком профиля давления соответствующего датчика. На рис. 3 представлены результаты экспериментально определенных величин δ_m для фракций песка 0.1–0.2 мм (кривые 4–6) и 0.5–0.8 мм (кривые 1–3) при различных интенсивностях СУВ. Из графиков видно, что при толщине слоя 10 мм для исследованного диапазона величин Δp_0 всегда $\delta_m > 1$, т.е. происходит усиление передаваемого на подложку ударно-волнового воздействия. Ослабление СУВ дисперсным материалом имеет место только в случае слоя крупнодисперсного песка толщиной $h = 30$ мм (кривая 2) при интенсивности СУВ 0.23 бар и слоев толщиной $h = 20$ и 30 мм (кривая 1) при $\Delta p_0 = 0.16$ бар. С уменьшением размера частиц отмечается увеличение параметра δ_m . Как отмечено в [8], это происходит за счет возможности сжатия насыпного слоя (более плотной упаковки) в случае свободной засыпки мелкодисперсным материалом. Для крупных частиц такая возможность практически отсутствует, что подтверждается уменьшением величины δ_m . Обращает на себя внимание полное качественное и близкое количественное соответствие изменения коэффициента δ_{max} для слоя частиц размером 0.5–0.8 мм при интенсивности нестационарной ударной волны $\Delta p_0 = 0.5$ бар (кривая 3) и слоя частиц размером 0.1–0.2 мм при в два раза меньшей интенсивности СУВ (кривая 4). Таким образом, как уменьшение размера частиц, так и увеличение интенсивности ударной волны приводят к одинаковому результату. На этом же рисунке (рис. 3, кривая 7) приведены данные из работы [8] для зависимости величины δ_m от толщины слоя песка дисперсностью 0.1–0.2 мм при

Таблица 1. Зависимость коэффициента изменения импульса фазы сжатия (η_m) от дисперсности, толщины слоя (h , мм) и интенсивности СУВ

Дисперсность частиц, мм	Δp_0 , бар	η_m		
		$h = 10$	$h = 20$	$h = 30$
0.1–0.2	0.16	1.42	1.55	1.38
	0.23	1.42	1.52	1.55
	0.50	1.4	1.46	1.6
0.5–0.8	0.16	0.91	0.98	0.82
	0.23	0.89	0.77	0.89
	0.50	0.72	0.92	0.83

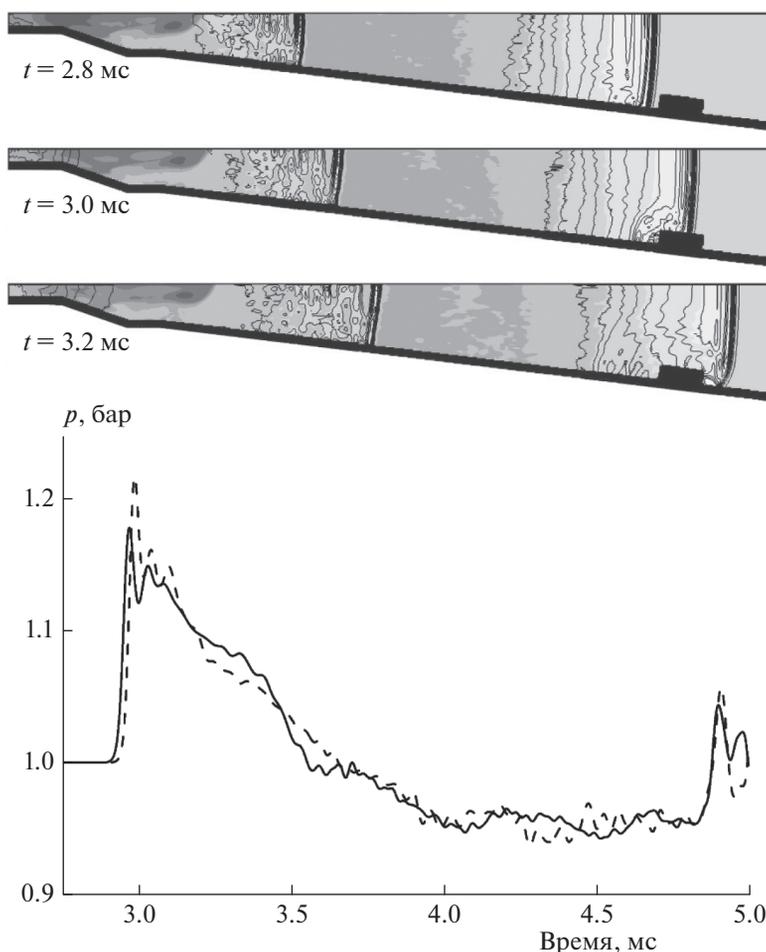


Рис. 4. Расчетные кадры картины течения и профили давления в измерительном сечении. Ось симметрии для КУТ расположена по горизонтали в верхней части каждого кадра. Изолинии давления – через 0.02 бар. Профили давления: сплошная линия – в отсутствие модельного цилиндра, штриховая – в центре цилиндра на его поверхности.

воздействию на него плоской ударной волны ступенчатого профиля давления с $\Delta p_0 = 1.5$ бар. Видно, что характер зависимости разный и максимум достигается при $h = 20\text{--}30$ мм, а не при $h = 10$ мм, как в экспериментах в КУТ. Этот эффект является следствием быстрого спада давления за фронтом СУВ.

Данные по влиянию дисперсности, толщины насыпного слоя и интенсивности нестационарной ударной волны на коэффициент изменения импульса фазы сжатия (η_m) представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что для песка фракции 0.1–0.2 мм, несмотря на разброс опытных данных, коэффициент η_m во всем диапазоне величины h и интенсивности СУВ больше единицы: $\eta_m = 1.4\text{--}1.6$. Увеличение размера частиц приводит к изменению характера зависимости η_m от интенсивности волны и толщины слоя. Коэффициент изменения импульса фазы сжатия для частиц фракции 0.5–

0.8 мм становится меньше единицы $\eta_m = 0.7\text{--}0.9$. Таким образом, в случае мелких частиц следует ожидать усиление передаваемой через насыпной слой ударно-волновой нагрузки как по давлению, так и по импульсу фазы сжатия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для обоснования применяемой экспериментальной методики необходимо оценить, как изменяется картина течения в КУТ в присутствии насыпного слоя. В работе [11] показано, что особенности течения в КУТ могут быть выявлены с помощью численного моделирования с использованием пакета прикладных программ для газодинамических расчетов GAS DYNAMICS TOOL (GDT) [22]. Пакет GDT ранее апробирован на различных задачах определения закономерностей течения в КУТ [11, 12], а также инициирования детонации в сложной гео-

метрической конфигурации [23]. Особенности и детали методики численного моделирования течения в КУТ подробно рассмотрены в [11]. Расчеты для текущей задачи проведены в трехмерной постановке при размере расчетной ячейки, равной 2 мм. На рис. 4 представлены результаты численного моделирования картины течения и профиля давления в измерительном сечении. С учетом того, что объем песка под действием УВ уменьшается незначительно [8], локализованный насыпной слой задавался в виде недеформируемого твердого тела цилиндрической формы диаметром 60 мм, выступающего на 30 мм от нижней образующей КУТ. Указанный объект легко различим в правой части расчетных кадров, представленных на рис. 4. Время на первом и последующих кадрах, а также на профилях давления отсчитывается от момента разрыва виртуальной мембраны, разделяющей КВД и коническую секцию низкого давления. Сравнение между собой кадров при $t = 2.8$ и 3.0 мс показывает, что после взаимодействия с передней границей модельного цилиндра фронт СУВ несколько искажается за счет формирования присоединенных ударно-волновых конфигураций. После прохождения цилиндра картина течения восстанавливается. В нижней части рис. 4 представлены профили давления в отсутствие модельного цилиндра и в центре цилиндра, когда по его поверхности распространяется СУВ. Видно, что профили давления различаются незначительно. Отметим, что при моделировании насыпного слоя в виде цилиндра не учитывается реальная экспериментальная конфигурация с пологими границами слоя (см. рис. 1). Таким образом, проведенные расчеты выполнены для наиболее неблагоприятных условий с точки зрения искажения фронта ударной волны. Учитывая эти факторы, можно заключить, что методика одновременной регистрации профиля давления под слоем и на стенке может быть использована для определения величины коэффициента передачи ударно-волновой нагрузки как по давлению, так и по импульсу фазы сжатия СУВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе экспериментов с использованием конической ударной трубы разработана и обоснована методика исследования закономерностей передачи ударно-волновой нагрузки через слой насыпного материала при воздействии сферической ударной волны. Эксперименты показали, что давление и импульс, передаваемые через слой насыпного материала (песка), зависят от интенсивности СУВ и толщины слоя. Установлено, что максимальное давление, передаваемое подложке, может значительно превышать величину давления

при распространении СУВ в отсутствие покрытия. С увеличением размера частиц и уменьшением интенсивности СУВ этот эффект исчезает, и насыпное покрытие ослабляет ударно-волновое воздействие. Передаваемый через насыпной слой импульс фазы сжатия превышает исходный в случае мелкодисперсных материалов и уменьшается при использовании крупных частиц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00554).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таубкин С.И., Таубкин И.С. Пожаро- и взрывоопасность пылевидных материалов и технологических процессов их переработки. М.: Химия, 1976.
2. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность промышленной пыли. М.: Химия, 1986.
3. Eckhoff R.K. Dust Explosions in the Process Industries: Identification, Assessment and Control of Dust Hazards. Elsevier, 2003.
4. Федоров А.В. // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. № 1. С. 21.
5. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Тимофеев Е.И., Цыганов С.А., Хомик С.В. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 8. С. 1127.
6. Гельфанд Б.Е., Губин С.А., Когарко С.М., Попов О.Е. // ЖПМТФ. 1975. № 6. С. 74.
7. Гельфанд Б.Е., Медведев С.П., Поленов А.Н., Фролов С.М. // ЖТФ. 1987. Т. 57. № 4. С. 831.
8. Gelfand B.E., Medvedev S.P., Borisov A.A., Polenov A.N., Frolov S.M., Tsyganov S.A. // Arch. Combust. 1989. V. 9. № 1/4. P. 153.
9. Ben-Dor G., Britan A., Elperin T., Igra O., Jiang J.P. // Exp. Fluids. 1997. V. 22. № 5. P. 432.
10. Гельфанд Б.Е., Поленов А.Н., Фролов С.М., Цыганов С.А. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 1. С. 121.
11. Медведев С.П., Иванцов А.Н., Михайлин А.И., Сильников М.В., Тереза А.М., Хомик С.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 3.
12. Medvedev S.P., Khomik S.V., Ivantsov A.N., Anderzhanov E.K., Tereza A.M., Mikhailin A.I., Silnikov M.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1686. P. 012084.
13. Gelfand B.E., Bartenev A.M., Medvedev S.P., Polenov A.N., Khomik S.V., Lenartz M., Grönig H. // Shock Waves. 1994. V. 4. № 2. P. 137.
14. Медведев С.П., Андержанов Э.К., Гук И.В., Иванцов А.Н., Михайлин А.И., Сильников М.В., Помазов В.С., Тереза А.М., Хомик С.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 24.
15. Кутушев А.Г., Родионов С.П. // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 2. С. 105.
16. Gubaidullin A.A., Britan A., Dudko D.N. // Shock Waves. 2003. V. 13. P. 41.
17. Fedorov A.V., Fedorchenko I.A., Leont'ev I.V. // Shock Waves. 2006. V. 15. P. 453.
18. Уткин П.С. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 61.

19. Сидоренко Д.А., Уткин П.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 43.
20. Порошина Я.Э., Уткин П.С. // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 1. С. 95.
21. Гельфанд Б.Е., Медведев С.П., Поленов А.Н., Тимофеев Е.И., Фролов С.М., Цыганов С.А. // ЖПМТФ. 1986. № 1. С. 141.
22. Зибаров А.В. Пакет прикладных программ GAS DYNAMICS TOOL и его применение в задачах численного моделирования газодинамических процессов. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Тула: ТГУ, 2000. С. 317.
23. Михалкин В.Н., Медведев С.П., Маилков А.Е., Хомик С.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 52.

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 537.525

**КОНСТАНТА СКОРОСТИ ХЕМИИОНИЗАЦИИ
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ НЕОНА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ
ПРИ КРИОГЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**
© 2021 г. В. В. Шумова^{1,2*}, Д. Н. Поляков¹, Л. М. Василяк¹¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 28.12.2020;

после доработки 11.02.2021;

принята в печать 22.02.2021

Проведено моделирование экспериментально полученной зависимости от давления P приведенной напряженности E электрического поля, E/N (N – концентрация газа), в положительном столбе тлеющего разряда в неоне при температуре 77 К и давлении 20–200 Па. Плазма разряда описывалась моделью в диффузионно-дрейфовом приближении. В результате моделирования получена величина скорости хемионизации метастабильных атомов неона при 77 К, равная $0.64 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Получено, что с повышением давления влияние скорости процессов с участием метастабильных атомов на относительную точность моделирования зависимости E/N от P увеличивается.

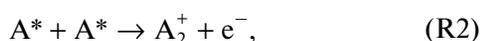
Ключевые слова: хемионизация, неон, тлеющий разряд, электрофизические параметры плазмы, криогенная температура.

DOI: 10.31857/S0207401X21080112

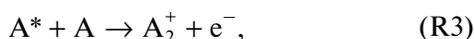
ВВЕДЕНИЕ

Хемионизация играет немаловажную роль в процессах, протекающих в широком диапазоне температур: от пламен и высокотемпературного пиролиза [1–6] до низкотемпературной плазмы газовых разрядов [7, 8]. Так, наблюдается прямая связь между хемионизацией и хемилюминесценцией за ударными волнами [3, 4]; совместно с термической ионизацией хемионизация имеет определяющее значение при ударно-волновом нагреве газа [5, 6], а также является основным источником ионов в прикатодной области в газовых разрядах [8].

Под хемионизацией при столкновении возбужденных атомов A^* понимают процессы типа



и при столкновении возбужденных атомов с атомами A –



в которых ионизация с образованием ионов A^+ и молекулярных ионов A_2^+ происходит за счет внутренней энергии сталкивающихся возбужденных

частиц. Такие процессы, как правило, протекают без активационного барьера, а избыток внутренней энергии уносит электрон e^- [9].

В газоразрядной плазме процессы столкновений, протекающие с тепловыми скоростями с участием возбужденных атомов, непосредственно влияют на концентрации последних [7]. Несмотря на очевидную важность учета процессов хемионизации для моделирования электрофизических и оптических свойств газовых разрядов и длинную историю вопроса, константы скоростей этих процессов изучены недостаточно. Данные о константах скоростей хемионизации базируются на теоретических методах расчета, либо могут быть извлечены из результатов, получаемых различными экспериментальными методами, например методом плазменной электронной спектроскопии, основанным на расшифровке энергетического спектра электронов, образующихся в этих реакциях [7, 9]. Так, с помощью этого метода в работе [10] была измерена концентрация электронов, образующихся в столкновениях между $2p^53s$ -атомами неона в плазме послесвечения тлеющего разряда низкого давления, и были определены соответствующие константы скоростей при температуре 310 К.

Характеристики плазмы газовых разрядов существенно меняются с изменением температуры газа [11–15]. Охлаждение разряда увеличивает плотность газа при постоянном давлении [15]. При этом обычно возрастает концентрация возбужденных атомов, вследствие чего растет частота парных столкновений возбужденных атомов между собой и связанных с этим нелинейных (по плотности газа) процессов ионизации. Следует отметить, что при росте концентрации газа относительный вклад хемиионизации возрастает, так как частота ионизации, осуществляемой прямым электронным ударом, растет линейно с ростом концентрации газа, а вклад метастабильных атомов растет квадратично. Уменьшение температуры является еще одним фактором для увеличения концентрации метастабильных атомов. В криогенной плазме диффузионные потери метастабильных атомов на стенках уменьшаются из-за снижения их тепловой скорости, поэтому роль нелинейных процессов возрастает. Состав пылевой (комплексной) плазмы, образованной тлеющим разрядом, изменяется как за счет более высокой скорости рекомбинации заряженных частиц плазмы на поверхности пылевых частиц по сравнению со скоростью снятия возбуждения нейтралов, так и за счет повышения температуры электронов [14, 16].

Для описания процессов, происходящих в плазме разряда низкого давления при криогенной температуре, оказалось весьма полезным жидкостное приближение [11]. Такая модель с учетом соответствующих кинетических процессов в положительном столбе тлеющего разряда использовалась также для описания электрофизических характеристик, теплофизических коэффициентов и термодинамических параметров комплексной плазмы [17–19].

В данной работе ставилась задача получить данные о скорости хемиионизации неона при криогенной температуре из сравнения результатов измерений электрических характеристик положительного столба тлеющего разряда и результатов их определения с помощью диффузионно-дрейфовой модели. Данные по константам скоростей хемиионизации в криогенных разрядах в литературе практически отсутствуют, несмотря на отмечаемую в литературе важность этих процессов в широком классе физико-химических процессов [7].

Данные о скорости хемиионизации неона при криогенной температуре необходимы для уточнения модели плазмы положительного столба тлеющего разряда в неоне при криогенной температуре [11]. Поскольку при криогенной температуре константы скоростей столкновительных процессов с участием электронов известны с гораздо более высокой точностью, чем константа скорости хемиионизации, значение последней варьирова-

лось для описания полученных нами ранее экспериментальных данных [11]. Значение константы скорости реакции (R1) с участием двух возбужденных атомов $Ne(1s_{2,3,4,5})$ при температуре стенки разрядного устройства 77 К предполагается использовать для развития моделей взаимодействия криогенной плазмы с пылевыми облаками. Полученные данные представляются актуальными как для совершенствования приложений комплексной плазмы при низких и криогенных температурах [20, 21], так и развития моделей физико-химических процессов в заряженных аэрозольных слоях атмосферы [22].

МОДЕЛЬ И ЕЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ

В основу формулировки предлагаемой физико-химической модели легли данные экспериментов по изучению электрических характеристик разряда постоянного тока в неоне при криогенной температуре [11]. В этой работе эксперименты выполнялись в разрядной трубке диаметром 1.65 см, много меньшим ее длины $d \ll L$, в диапазонах давлений неона 20–200 Па и тока разряда 0.1–3 мА, при которых плазма положительного столба разряда может быть описана в рамках диффузионно-дрейфовой приближения [14, 17–19, 23].

В настоящее время имеются достаточно детальные модели плазмы неона, учитывающие структуру нижних электронных термов (см., например, [13, 24, 25]). Разработанная нами модель ионизации близка к моделям, предложенным в работах [23, 26] для аргона, а для неона она была реализована в работе [11]. Помимо ионизации, осуществляемой прямым электронным ударом, мы рассматриваем хемиионизацию и ступенчатую ионизацию через метастабильный уровень неона из группы уровней $2p^53s$ с энергией 16.62 эВ (см. табл. 1). Возбужденные атомы этого уровня участвуют в реакции хемиионизации, а также тушатся в столкновениях с другими атомами либо электронами. Однако, несмотря на важность процессов с участием метастабильных атомов в ионизации, на данном этапе развития модели криогенного разряда мы не проводим рассмотрение тонкой структуры возбужденных уровней неона в связи с отсутствием данных по температурным зависимостям этих процессов. Мы не учитываем реакции (R2), (R3) с образованием молекулярных ионов Ne_2^+ , так как в наших условиях их скорости ниже, чем скорость реакции (R1) [11, 27]. Рекомбинация в объеме плазмы в тройных столкновениях также не учитывается. В модели учитывается диффузия ионов, электронов и метастабильных атомов неона (с концентрациями n_i , n_e и n_m соответственно) на стенку разрядной трубки и диссипация энергии плазмы на стенке разрядной

Таблица 1. Основные химические реакции в плазме неона низкого давления

Реакция	ΔH , эВ	Константы скорости	
Ионизация из основного состояния	$\text{Ne} + e^- \rightarrow \text{Ne}^+ + 2e^-$	21.56	k_i [30]
Возбуждение метастабильного уровня	$\text{Ne} + e^- \rightarrow \text{Ne}^* + e^-$	16.62	k_{exc} [30]
Ионизация метастабильного уровня	$\text{Ne}^* + e^- \rightarrow \text{Ne}^+ + 2e^-$	4.94	k_{im} [30]
Хемиионизация	$2\text{Ne}^* \rightarrow \text{Ne}^+ + \text{Ne} + e^-$	—	k_{ch} (см. текст)
Тушение электронами	$\text{Ne}^* + e^- \rightarrow \text{Ne}^{**} + e^-$	—	k_{qe}^* [31]
Тушение атомами	$\text{Ne}^* + \text{Ne} \rightarrow 2\text{Ne}$	—	k_{qa} [32]

* Суммарная константа скорости тушения метастабильного состояния Ne^* в основное или резонансное состояние, обозначенное как Ne^{**} .

трубки за счет рекомбинации ионов и тушения возбуждения метастабильных атомов.

Плотности радиальных потоков ионов, электронов и метастабильных атомов (J_i , J_e и J_m соответственно) в радиальном электрическом поле $E_r(r)$ определяются суммами дрейфовых и диффузионных составляющих как

$$J_i(r) = \mu_i n_i E_r(r) - D_i \nabla n_i, \quad (1)$$

$$J_e(r) = -\mu_e n_e E_r(r) - D_e \nabla n_e, \quad (2)$$

$$J_m(r) = -D_m \nabla n_m, \quad (3)$$

где $\mu_{i,e}$, $D_{i,e,m}$ — соответствующие коэффициенты подвижности и диффузии, и удовлетворяют также уравнению непрерывности:

$$\nabla J_{i,e,m} = q_{i,e,m}. \quad (4)$$

Здесь $q_{i,e,m}$ — скорость рождения частиц в плазме:

$$q_{i,e} = k_i N n_e + k_{im} n_m n_e + k_{ch} n_m^2, \quad (5)$$

$$q_m = k_{exc} N n_e - k_{im} n_m n_e - 2k_{ch} n_m^2 - k_{qa} N n_m - k_{qe} n_m n_e, \quad (6)$$

где N — концентрация атомов неона, k — коэффициенты реакций, приведенные в табл. 1.

В разрядной трубке радиусом R распределения частиц плазмы удовлетворяют граничным условиям $n_{i,e,m}(r)|_{r=R} = 0$ и условиям для их производных, следующим из симметрии задачи: $(dn_{i,e}(r)/dr)|_{r=0} = 0$. Последним условием является равенство интеграла от плотности потока электронов в аксиальном направлении, $\Gamma_e = \mu_e n_e E$, по сечению разряда заданному значению тока разряда I :

$$I = 2\pi e \int_0^R \Gamma_e r dr, \quad (7)$$

где E — напряженность аксиального электрического поля, e — заряд электрона.

Температура электронов, транспортные коэффициенты и коэффициенты реакций возбужде-

ния и ионизации с участием электронов были получены с использованием кинетической модели Kinetics Boltzmann solver [28] (BOLSIG+ [29]) и данных базы LXCat [30]. С использованием полученных в BOLSIG+ распределений электронов рассчитывались скорости прямой и ступенчатой ионизации. Значение константы скорости хемиионизации k_{ch} , как уже было сказано выше, варьировалось и обсуждается ниже. Коэффициенты диффузии метастабильных атомов неона экстраполированы по данным из работы [33]. Значение подвижности ионов неона взято из работы [34], а коэффициент диффузии рассчитан по соотношению Эйнштейна.

Система интегро-дифференциальных уравнений решалась методом Рунге–Кутты 4-го порядка точности, а краевая задача — методом стрельбы. В результате моделирования определялись радиальные распределения компонентов плазмы $n_{e,i,m}(r)$ и значения аксиальной, E , и самосогласованной радиальной, $E_r(r)$, компонент электрического поля. Значения E сопоставлялись со средней величиной электрического поля, определяемой из экспериментальных измерений падения напряжения в положительном столбе разряда [11].

Следует отметить, что в работе [11] для константы скорости хемиионизации k_{ch} было использовано рекомендованное для комнатной температуры значение, взятое из работы [35]: $k_{ch} = 0.38 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При величинах тока, соответствующих нормальному тлеющему разряду, в эксперименте напряженность E аксиального электрического поля в зависимости от давления неона P увеличивается, а приведенная напряженность аксиального электрического поля E/N , где N — концентрация газа, уменьшается как при комнатной, так и при криогенной температуре [11, 15]. Для нормального разряда при охлаждении растет абсолютная величина напряженности электрического поля, а величина

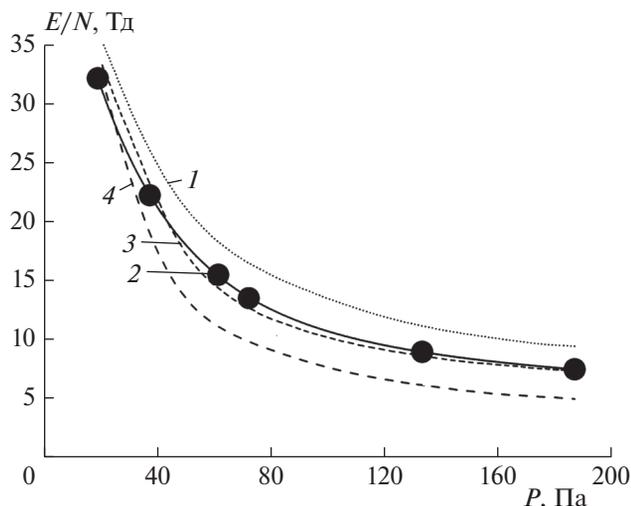


Рис. 1. Зависимость приведенной напряженности продольного электрического поля, E/N , в разряде с током в 1 мА при температуре 77 К от давления неона, полученная для разных значений константы скорости хемиионизации, отнесенных к значению $k_{ch} = 0.64 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$: 1 – $0.5k_{ch}$, 2 – аппроксимация экспериментальных значений из работы [11], 3 – k_{ch} , 4 – $2k_{ch}$.

приведенной напряженности электрического поля уменьшается. В эксперименте концентрация газа N в разрядной трубке соответствовала измеряемой температуре стенки для данного давления и была пропорциональна отношению комнатной температуры к измеренной температуре стенки разряда, которая составляет $295/T$.

Наши результаты [11] для параметров нормального тлеющего разряда подтверждают экспериментальные зависимости с хорошей точностью. Расчетные зависимости приведенной напряженности аксиального электрического поля E/N от давления неона P в сравнении с экспериментальной зависимостью [11] для тока в 1 мА показаны на рис. 1. Наилучшее согласие зависимости E/N от P (линия 3) с данными эксперимента (линия 2) получено при значении $k_{ch} = 0.64 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Для сравнения представлены результаты расчета этой же зависимости с константами $k_{ch}/2$ и $2k_{ch}$ (линии 1 и 4).

Чтобы оценить полученное значение k_{ch} , проведем его сравнение со значениями, используемыми в известных в литературе моделях для расчета констант скоростей атомных столкновений. В работе [8] была использована модель атомных столкновений в классическом приближении Фергюсона [36], предназначенная для расчета сечений реакций между двумя атомами, происходящих с нулевым активационным барьером. При температуре 573 К были получены значения сечений столкновений для различных пар возбужденных атомов неона из конфигурации $2p^53s$, весьма

близкие между собой. Поскольку разница в энергиях уровней этой конфигурации мала, а силы осцилляторов для переходов на эти уровни очень близки, в работе [8] был сделан вывод, что сечения скоростей реакции (R1) для любой комбинации атомов из группы уровней $2p^53s$ практически одинаковы и равны $\sigma_{3s-3s} = 1.14 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Исходя из этих данных, можно получить оценку значения константы скорости хемиионизации при температуре 77 К: $k_{ch}(77 \text{ К}) = 0.67 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что хорошо согласуется с результатом нашей численной модели. Литературных данных о расчетах по другим моделям при криогенной температуре для неона нам найти не удалось.

Наши расчеты показывают, что с повышением давления влияние скорости процессов с участием метастабильных атомов на относительную точность моделирования зависимости E/N от P увеличивается. Это утверждение согласуется с выводом из работы [11] о том, что с уменьшением температуры разряда вклад в ионизацию процессов с участием возбужденных атомов, включая хемиионизацию, увеличивается, поскольку возрастает как их абсолютная концентрация, так и отношение концентрации метастабильных атомов к концентрации электронов. Роль возбужденных атомов при понижении температуры возрастает также и в других газах. Так, например, в работе [12] наблюдалось многократное увеличение времени жизни метастабильных атомов гелия при понижении температуры. В работе [13] были обнаружены отличия профилей концентрации возбужденных атомов в разряде от распределений Бесселя, зависящие от давления и тока разряда (при комнатной температуре). Эти отличия связаны с вкладами процессов с участием возбужденных атомов в ионизацию и ассоциируются с отклонениями от модели положительного столба Шоттки, в которой основным механизмом ионизации считается ионизация электронным ударом из основного состояния, а гибель электронов и ионов происходит за счет амбиполярной диффузии на стенки разрядной трубки.

Помимо зависимости E/N от P , определяющей скорость ионизации, наша модель позволяет анализировать профили концентраций компонент разряда. На рис. 2 представлены радиальные распределения нормированных к значениям на оси разряда концентраций метастабильных атомов $n_m/n_m(0)$ и электронов $n_e/n_e(0)$ при разрядном токе 1 мА и давлении 20 и 80 Па. Значения $n_m(0)$ при 20 и 80 Па были равны $2.4 \cdot 10^{17}$ и $9.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а $n_e(0) = 7.2 \cdot 10^{14}$ и $2.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Радиальные распределения метастабильных атомов и электронов по сечению разряда изменяются в зависимости от параметров последнего следующим образом. При увеличении давления профили концентраций метастабильных атомов уширяются (кривые 1 и 2), а профили электронов претер-

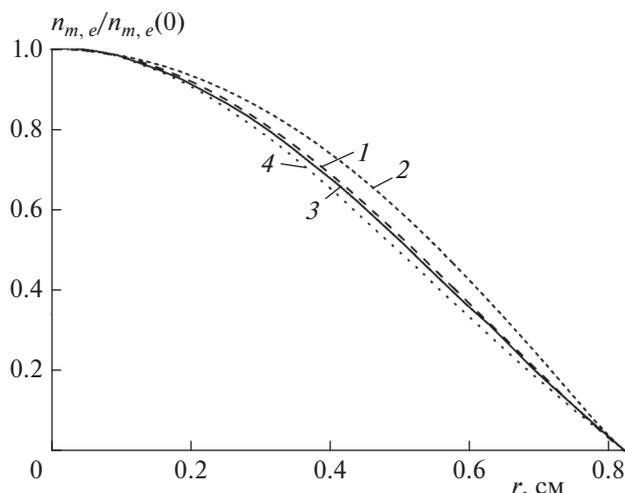


Рис. 2. Нормированные радиальные распределения концентраций метастабильных атомов (1, 2) и электронов (3, 4) в разряде с током в 1 мА при температуре 77 К для давлений неона, равных 20 (1, 3) и 80 Па (2, 4).

певают сужение (кривые 3 и 4). При более низком давлении (20 Па) распределения метастабильных атомов (кривая 1) и электронов (кривая 3) близки к функции Бесселя $J_0(r)$, что находится в соответствии с теорией Шоттки. Эти распределения одинаковы в однородном столбе разряда и стратах и имеют следующий вид: $f(0)J_0(2.4r/R)$, где $f(0)$ — значение распределений на оси разряда. Функция Бесселя проходит между линиями 1 и 3 и на рис. 2 не показана, чтобы избежать наложения линий.

Причиной уширения профиля концентраций метастабильных атомов является протекание процессов ступенчатой ионизации и химионизации, что вызывает отклонения от теории Шоттки и, соответственно, приводит к отклонениям полученных профилей от функции Бесселя. Данный вывод согласуется с результатами работы [13], в которой населенности метастабильных атомов неона измерялись абсорбционным методом, а изменение профилей возбужденных состояний неона и электронов в зависимости от тока разряда и давления анализировалось в более широком диапазоне значений. Анализ этих распределений может дать представление о соотношении скоростей образования возбужденных частиц их диффузионным потерям в плазме в зависимости от давления разряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование экспериментально полученных электрических характеристик положительного столба тлеющего разряда в неоне при криогенной температуре продемонстрировало степень

влияния процессов с участием возбужденных атомов на зависимости электрических характеристик разряда и распределений возбужденных атомов от давления. Моделирование показало, что учет процессов ступенчатой и химионизации приводит к образованию радиальных профилей концентрации электронов и метастабильных атомов, отличных от распределений Бесселя.

В результате моделирования данных эксперимента с криогенным разрядом получено значение константы скорости химионизации в неоне при температуре 77 К, близкое к данным работы Salinger и Rowe (1968). Полученное значение константы скорости химионизации повышает точность моделирования напряженности электрического поля в разряде при низкой температуре газа и, соответственно, расчета тепловыделения в нем, что весьма важно для развития моделей газоразрядной плазмы, в том числе комплексной, при низких и криогенных температурах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-02-00454.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Деминский М.А., Чернышева И.В., Уманский С.Я. и др. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 7. С. 24.
2. Басевич В.Я., Веденев В.И., Фролов С.М., Романович Л.Б. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 2. С. 77.
3. Vlasov P.A., Zhiltsova I.V., Smirnov V.N., Tereza A.M., Agafonov G.L., Mikhailov D.I. // Combust. Sci. Technol. 2018. V. 190. Issue 1. P. 57.
4. Agafonov G.L., Mikhailov D.I., Smirnov V.N., Tereza A.M., Vlasov P.A., Zhiltsova I.V. // Combust. Sci. Technol. 2016. V. 188. Issue 11–12. P. 1815.
5. Власов П.А., Демиденко Т.С., Смирнов В.Н., Тереза А.М., Аткин Э.В. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 11. С. 54.
6. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б., Козлов П.В., Стовбун С.В., Тереза А.М., Шатапов О.П. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 35.
7. Ключарев А.Н. // УФН. 1993. Т. 163. № 6. С. 39.
8. Salinger S.N., Rowe J.E. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 9. P. 4299.
9. Kolokolov N.B., Kudrjavitsev A.A. // Phys. Scr. 1994. V. 50. P. 371.
10. Sheverev V.A., Stepaniuk V.P., Lister G.G. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 3454.
11. Shumova V.V., Polyakov D.N., Vasilyak L.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 405202.
12. Sakakibara N., Muneoka H., Urabe K. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 165201.
13. Grigorian G.M., Dyatko N.A., Kochetov I.V. // Phys. Plasmas. 2017. V. 24. P. 073503.
14. Shumova V.V., Polyakov D.N., Vasilyak L.M. // Plasma Sources Sci. Technol. 2014. V. 23. P. 065008.

15. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. // J. Phys.: Conf. Series. 2018. V. 946. P. 012158.
16. Pikalev A., Pustynnik M., Rath C., Thomas H. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V. 53. P. 075203.
17. Polyakov D., Shumova V., Vasilyak L. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. P. 053301.
18. Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 71.
19. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. // Phys. Lett. A. 2021. V. 389. P. 127082.
20. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. // Surf. Eng. Appl. Electroch. 2015. V. 51. № 2. P. 143.
21. Becker K.H., Schoenbach K.H., Eden J.G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. R55.
22. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А., Лушников А.А., Эппельбаум Л.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 33.
23. Tian R., Yuan C., Li H. et al. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. P. 103301.
24. Uhrlandt D., Franke J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 680.
25. Navratil Z., Trunec D., Hrachova V., Kanka A. // Ibid. 2007. V. 40. P. 1037.
26. Lumberopoulos D.P., Economou D.J. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 3668.
27. Shumova V.V., Polyakov D.N., Vasilyak L.M. // J. Phys.: Conf. Series. 2018. V. 1058. P. 012049.
28. Tejero-del-Caz A., Guerra V., Gonçaves D. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. V. 28. P. 043001.
29. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. P. 722; <https://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>
30. Pitchford L.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 330301; <https://nl.lxcat.net>
31. Bogaerts A., Gijbels R. // Spectrochim. Acta, Part B. 1997. V. 52. P. 553.
32. Phelps A.V., Molnar J.P. // Phys. Rev. 1953. V. 89. P. 1202.
33. Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явления переноса в слабоионизованной плазме. М.: Атомиздат, 1975.
34. Brown S.C. // Basic Data Plasma Phys. N.Y.: Wiley, 1959.
35. Klucharev A.N., Vujnović V. // Phys. Rep. 1990. V. 185. P. 55.
36. Ferguson E.E. // Phys. Rev. 1962. V. 128. № 1. P. 210.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 662.215.5

ИНИЦИИРОВАНИЕ УДАРОМ СМЕСЕЙ ОКФОЛА-3,5 С АЛЮМИНИЕМ

© 2021 г. А. В. Дубовик*

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

*E-mail: a-dubovik@mail.ru

Поступила в редакцию 09.11.2020;
после доработки 09.12.2020;
принята в печать 21.12.2020

Приведены экспериментальные данные по чувствительности к удару, характеризуемой критическими давлениями инициирования взрыва, зарядов из смеси окфола-3,5 с частицами алюминия дисперсностью от 0.1 до 160 мкм во всем диапазоне изменения концентраций компонентов. Отмечено постоянство давлений возбуждения взрыва от размера микрочастиц металла при содержании последнего в смеси $0.1 < \alpha < 0.7$ и наночастиц при $0.4 < \alpha < 0.7$. Анализ различных моделей трения показал, что полученные результаты можно объяснить с использованием модели фрикционного разогрева частиц при сухом трении с пластическим износом в потоке разлетающихся фрагментов во время разрушения заряда взрывчатых веществ при ударе. Приведены дополнительные сведения, уточняющие предложенные ранее формулировки механизма инициирования взрыва композиционных взрывчатых веществ.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, удар, взрыв, чувствительность, трение, износ.

DOI: 10.31857/S0207401X21080021

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения метательных или баллистических характеристик взрывчатых веществ (ВВ) в них вводят активные твердые компоненты – металлы, оксиды и гидриды металлов и пр. [1–3]. При этом особое внимание обращается на гранулометрический состав порошков, так как от него зависят возможность и эффективность участия металлизированных компонентов в реакциях химического взаимодействия с продуктами взрывчатого превращения базового вещества смесей. Однако твердые компоненты могут сильно понизить уровень безопасности работы с полученными смесями [4, 5]. Влияние дисперсного состава порошков на чувствительность смесей к механическим воздействиям представляется, как и в случаях горения и детонации смесей, весьма значительным.

Впервые систематические исследования влияния размера твердых частиц на чувствительность ВВ выполнены В.А. Теселкиным в работе [6] на примере смесей октогена с алюминием. В своих опытах он использовал оригинальную методику, которую нельзя назвать динамическим испытанием на удар или быстрый сдвиг. Ее можно квалифицировать как квазистатическое испытание на быстрое разрушение сосуда с ВВ под высоким давлением. В результате разрыва стенок сосуда (оболочки), который происходит при некотором

внутреннем давлении P , фрагменты разрушений оболочки и заряда ВВ истекают с высокой скоростью, инициируя взрыв. Инструментальные измерения состояния растекающегося ВВ (скоростей потоков, режима спада давления и др.), координаты места и момента возникновения взрыва не проводились.

В работе [6] был получен ряд интересных результатов, в частности о независимости критического давления инициирования $P_{кр}$ смеси октогена с Al состава 80/20 от размера d частиц алюминия в диапазоне $d = 1–150$ мкм. При $d < 1$ мкм наблюдалось резкое падение $P_{кр}$ до уровня в полтора раза меньше прежнего. В обоих случаях, больших и малых d , происхождение взрывов объяснялось на основе единого механизма химического взаимодействия алюминия с продуктами распада октогена в очагах взрыва при разрушении зарядов. Такое объяснение представляется неудовлетворительным, поскольку приводит к выводу о том, что существуют два механизма химических взаимодействий, различных для смесей с частицами алюминия микро- и наноразмера. Но и такой вывод не дает ответа на вопрос о причине постоянства $P_{кр}$ в широком диапазоне изменений d .

Это обстоятельство, включая ряд других недостаточно убедительных положений, представленных в [6], а также использование метода исследова-

Таблица 1. Критические давления инициирования (ГПа) смесей окфола-3,5 с порошком алюминия разной дисперсности [7, 8]

α	A(0.1)	A(8)	A(15)	A(160)	$\langle P \rangle$, ГПа	$\pm \Delta \langle P \rangle$, ГПа	P_{ox} , ГПа
0	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.07	0.73
0.1	0.53	0.51	0.49	0.66	0.55	0.08	0.55
0.2	0.50	0.46	0.43	0.63	0.51	0.09	0.50
0.3	0.49	0.53	0.46	0.59	0.53	0.05	0.54
0.4	0.42	0.65	0.56	0.68	0.63	0.05	0.65
0.5	0.44	0.63	0.58	0.58	0.58	0.04	0.62
0.6	0.43	0.57	0.58	0.62	0.59	0.02	0.59
0.7	0.44	0.69	0.67	0.62	0.66	0.03	0.67
0.8	0.55	0.71	0.71	0.67	0.70	0.19	0.86
0.9	0.66	1.47	1.01	0.90	1.13	0.25	1.50

Примечание: $\langle P \rangle$ – средние давления инициирования смесей с микрочастицами, $\pm \Delta \langle P \rangle$ – среднеквадратичные отклонения от $\langle P \rangle$, P_{ox} – давления инициирования смесей с порошком корунда Al_2O_3 .

дований, не допускающего прямого сравнения собственных результатов с многочисленными данными других копровых испытаний [7, 8], открывают возможность для развития начатых в работе [6] исследований влияния размеров твердых частиц на чувствительность металлизированных ВВ к удару. При этом особое внимание должно быть уделено исследованиям всего диапазона концентраций алюминия и выявлению роли различных видов фрикционных процессов в разогреве и инициировании разрушающегося заряда ВВ при ударе.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Определение показателей чувствительности смесей ВВ с твердыми частицами металла проводилось на копре К-44-2 с использованием метода критических давлений [7, 9]. В этом методе применяется тензометрическая методика для регистрации параметров холостого и снаряженного ударов и фотометрическая методика для фиксации момента взрыва при ударе. Объектами исследований были бинарные смеси на основе штатного окфола-3,5 (флегматизированный 3.5% жиросодержащих веществ октоген с размером частиц ≈ 30 мкм; далее по тексту – просто октоген) и алюминия в виде порошка с размером частиц 0.1 мкм – алюминий А(0.1), а также порошков средней дисперсности А(8) и А(15) и крупнодисперсного порошка А(160)¹⁾; Смеси готовились путем простого смешения компонентов на кальке с помощью резиновой пробки в течение 15 мин. Под давлением в 500 МПа из них прессовали заряды в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной от 0.1 до 1 мм. Диски помещали между плоскими поверхностями цилиндрических роликов, соосно с которыми

¹⁾ В скобках указаны размеры частиц Al в мкм.

дополнительно устанавливали ролик с тензодатчиком. Полученную сборку устанавливали на основание копра и подвергали осевому удару грузом весом 10 кг с энергией 50 Дж. Сигналы с тензодатчика и фотодиода фиксировались цифровым осциллографом с полосой пропускания 50 МГц и далее обрабатывались на компьютере по специальной программе. Точность определения величины $P_{кр}$ составляла 15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены полученные ранее [9, 10] результаты по критическим давлениям инициирования исследованных смесей в зависимости от содержания в них алюминия, α , и данные их аналитической обработки. Рассмотрим полученные результаты.

1. Алюминий сенсibiliзирует заряды октогена. Уровень сенсibiliзации, оцениваемый параметром $z = P_{кр}^{окт} / P_{кр}^{см}$, зависит от состава смеси. При $\alpha = 0.2$ максимальная величина $z = 1.40$ и одинакова для всех смесей. При $\alpha > 0.2$ и вплоть до $\alpha = 0.75$ параметр z для смесей с частицами микроразмера составляет 1.17, тогда как для смесей с частицами наноразмера он составляет 1.68.

При $\alpha > 0.8$ и $\alpha > 0.9$ давления $P_{кр}^{см} > P_{кр}^{окт}$ соответственно для смесей с частицами микро- и наноразмера (в этом случае параметр $z < 1$ характеризует уже флегматизацию октогена).

2. В пределах точности измерений значения $P_{кр}$ смесей с микроразмерными частицами Al ($1 < d < 160$ мкм) приблизительно одинаковы для всех значений $\alpha = 0.1-0.7$. В табл. 1 приведены средние для каждого α значения (групповые) давления $\langle P \rangle$ и средние квадраты их отклонений $\Delta \langle P \rangle$.

По ним рассчитаны общее среднее давление $P_b = 0.58$ ГПа и среднеквадратичное отклонение $\Delta_b = 0.05$ ГПа. Они позволяют оценить уровень неизвестного среднего давления инициирования P_x для $\alpha = 0.1-0.7$. Задаваясь надежностью оценки $\gamma = 0.99$, с помощью таблиц t -распределения Стьюдента при имеющейся выборке $n = 7$ определим коэффициент связи $t_\gamma = 3.71$ и рассчитаем доверительный интервал давлений $(P_b - t_\gamma \Delta_b / \sqrt{n}, P_b + t_\gamma \Delta_b / \sqrt{n})$ или $0.51 < P_x < 0.65$, в котором заключено неизвестное среднее давление. На рис. 1 границы доверительного интервала отмечены двумя горизонтальными линиями. Давление инициирования октола-3,5 в него не попадает, а давления его смеси с наночастицами алюминия попадают в него лишь частично (при $0.1 < \alpha < 0.3$).

Полученные данные не только подтверждают выводы работы [6] о независимости давления инициирования от дисперсности микроразмерного алюминия, но существенно дополняют их сведениями о независимости $P_{кр}$ от состава смесей с микрочастицами в диапазоне $0.1 < \alpha < 0.7$. Средний уровень сенсibilизации октогена при давлении P_b составляет $z = 1.26$.

3. На рис. 1 наряду с групповыми давлениями $\langle P \rangle$ приведены критические давления инициирования $P_{кр}$ смесей октола с частицами оксида алюминия микроразмера ($d \approx 30$ мкм). В диапазоне $0.1 < \alpha < 0.7$ $P_{кр}$ полностью совпадают со значениями $\langle P \rangle$ для смесей октогена с алюминием. Полагая, что Al_2O_3 не способен реагировать ни с октогеном, ни с продуктами его термораспада, приходим к выводу, что происхождение таких величин давлений $P_{кр}$ для вышперечисленных смесей не связано с инициированием взрыва по механизму химического взаимодействия алюминия с продуктами взрывчатого превращения октогена в горячих точках заряда ВВ при ударе. Представляется возможным объяснить их появление, основываясь на гипотезе о воспламенении октогена раскаленными частицами алюминия во время разрушения заряда ВВ ударом. Пиковые разогревы образуются при трении частиц о контактные поверхности ударника (наковальни) во время быстрого (со скоростью ~ 100 м/с [8]) радиального истечения фрагментов разрушающегося заряда. Далее их тепло передается окружающему ВВ, в котором возбуждается быстрая реакция. При этом надо иметь в виду, что уровень фрикционного разогрева частиц сильно зависит от вида трения и особенностей его проявления.

4. При кратковременном ($t < t_f$ – характерное время трения) сухом трении пары тел со скоростью V тепловая волна распространяется от поверхности контакта в глубь тел не далее чем на расстояние $(\chi t_f)^{1/2}$, где $\chi = \lambda/\rho c$ – температуропроводность

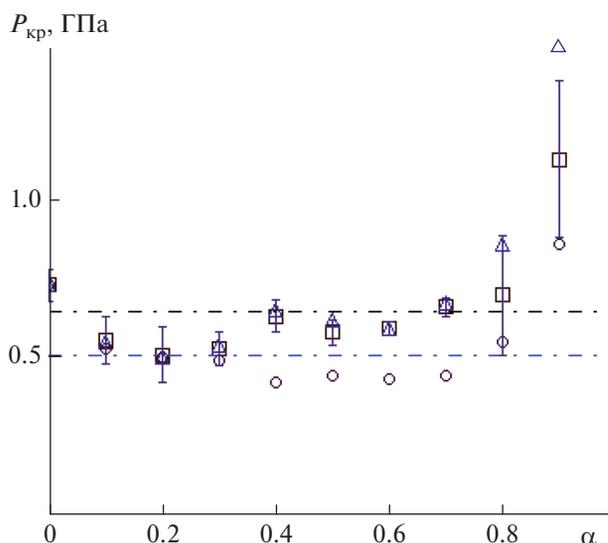


Рис. 1. Зависимость $\langle P \rangle$ от состава смесей и размера твердых частиц: смеси октогена с порошком Al с частицами микро- (□) и наноразмера (○) и с оксидом Al (△).

тела. Приближенное уравнение притока тепла для пробной частицы, помещенной при $t = 0$ в точку x_0 фрикционного контакта, запишется следующим образом:

$$\rho c \frac{dT}{dt} = \frac{2\tau_0 V}{(\chi t)^{1/2}}, \quad T(0) = T_0. \quad (1)$$

Его решение для значений $t = t_0 = x_0/V \leq t_f$ имеет вид

$$\Delta T = \frac{\tau_0 V}{(\lambda c \rho)^{1/2}} \left(\frac{x_0}{V} \right)^{1/2}; \quad (2)$$

здесь τ_0 – предел прочности тела на сдвиг. Как следует из (2), подъем температуры ΔT вследствие трения равен нулю на передней кромке частицы (при $x_0 = 0$) и достигает максимума ΔT_m на ее задней кромке ($x_0 = d$). Отсюда следует, что при сухом трении частиц твердого компонента взрывчатой смеси результирующий температурный подъем в контактирующем с частицей ВВ и, следовательно, реализуемая величина $P_{кр}$ смеси должны определенным образом зависеть от размеров твердых частиц. Этот вывод противоречит результатам наших опытов, из которых следует независимость $P_{кр}$ (в определенных пределах) от размера частиц твердых компонентов взрывчатой смеси.

Несколько иная картина фрикционного разогрева твердых частиц наблюдается при сухом трении с износом трущихся тел. Теоретический анализ различных моделей трения с износом выполнен Амосовым в работе [11]. Ограничиваясь адиабатическим случаем разогрева тел в слое пластического износа, он показал, что температура на передней кромке частицы может, хотя и медленно (логарифмически), но тем не менее неограниченно

но возрастать с увеличением продолжительности трения.

Сделанные выводы о величине и положении на твердой частице температурного максимума фрикционно-пластического разогрева имеют прямое отношение к анализу механической чувствительности металлизированных взрывчатых систем. Поэтому рассмотрим подробнее вопрос о пластическом износе твердых частиц, несколько упростив, по сравнению с анализом из [11], подход к его описанию, чтобы нагляднее получить представление о физической природе возбуждения взрыва по данному механизму.

Прежде всего, проведем внешнюю аналогию между механическими характеристиками появления слоя пластического износа и квазиджидкой прослойки на контактной поверхности твердых вязкопластичных тел при их движении с разными скоростями. Эту прослойку, в которой касательные напряжения достигают своего максимального значения, равному пределу прочности материала твердого тела на сдвиг, называют бингамовым пограничным слоем (ПС) [12, 13], устраняющим реальный разрыв скоростей контактирующих тел. Этот ПС, в свою очередь, аналогичен по своей значимости рейнольдсову ПС, образуемому при обтекании твердого тела высокоскоростным потоком жидкости (газа) и также устраняющему разрыв скоростей на поверхности тела [14].

Из четырех характерных для вязкопластического течения величин: μ (пластическая вязкость), V , τ_0 , d , можно образовать лишь единственную комбинацию с размерностью длины, т.е. $s = (\mu V d / \tau_0)^{1/2}$. Вводя параметр Бингама $B = \tau_0 d / \mu V$, найдем толщину бингамова ПС: $s = d / B^{1/2}$ (толщина рейнольдсова ПС записывается в виде $s \sim d / Re^{1/2}$). Для большинства твердых веществ в состоянии развитого вязкопластического течения число B может быть >1 или <1 в зависимости от соотношения между силами вязкости и силами, создающими прочностные связи в текучей среде. Поэтому толщина s бингамова слоя износа может быть мала или соизмерима с размерами контактирующих твердых тел.

Начало прямоугольной системы координат поместим на передней кромке твердой частицы; при этом скорость набегающего потока V совпадает с осью x . Вследствие малости $s \ll d$ скорость потока в слое износа в направлении оси x запишем в виде $V_x = V(1 - e^{-x/s})$ с учетом того, что при $x = d$ скорость $V_x \approx V$. Из уравнения неразрывности для случая плоского течения рассчитаем вторую компоненту потока: $V_y = (-V_y/s)e^{-x/s} \ll V_x$, и найдем интенсивность скоростей деформации $J = (2V/s)e^{-x/s}$. Тогда уравнение объемного притока тепла в слое износа запишется так:

$$\rho c V_x \frac{dT}{dx} = \tau_0 J - \frac{\beta(T - T_0)}{d}, \quad T(x_0) = T_0, \quad (3)$$

где β – коэффициент теплообмена частицы с окружающей средой (октогенном). Решение (3), записанное в квадратурах, имеет вид

$$\Delta T = \theta (e^{x/s} - 1)^{-a} \int_{x_0/s}^{x/s} (e^z - 1)^{a-1} dz, \quad (4)$$

$$a = \frac{\beta s}{\rho c V d}, \quad \theta = \frac{2\tau_0}{\rho c}.$$

При отсутствии теплопотерь ($a = 0$) из (4) находим решение в виде распределения температур вдоль зоны фрикционного контакта:

$$\Delta T = \theta \ln \frac{1 - e^{-d/s}}{1 - e^{-x_0/s}}, \quad (5)$$

Как видно из (5), фрикционный разогрев логарифмически обращается в ∞ при $x_0 \rightarrow 0$ (на передней кромке частицы) и равняется нулю при $x_0 = d$ (на задней кромке частицы), что согласуется с выводами Амосова [11]. При $a \neq 0$ приближенное вычисление интеграла (4) при $x = d$ приводит к решению вида

$$\Delta T \approx \frac{\theta}{a} \left[1 - \left(\frac{x_0}{d} \right)^a \right]. \quad (6)$$

Из (6) следует, что фрикционный разогрев $\Delta T_m = \theta/a$ максимален при $x_0 = 0$ и равен нулю при $x_0 = d$. Таким образом, теплоотвод из зоны трения устраняет неопределенность во фрикционном разогреве в начальной точке контакта частицы с ударником, но температурный максимум разогрева остается по-прежнему там же. Его значение зависит от параметра теплоотвода: он может быть больше (при малых $a < 1$) или меньше (при больших $a > 1$) масштабной температуры при трении, θ , которая для алюминия составляет 350 К (по данным копровых экспериментов τ_0 для прессованных таблеток из порошкообразного А(8) $\tau_0 \approx 0.35$ ГПа). Заметим, что математическая запись параметра a сводится к комбинации нескольких критериев подобия: $Nu B^{1/2} Re^{-1}$, и поэтому явно не зависит от d .

Таким образом, результаты проведенного анализа фрикционного разогрева твердых частиц взрывчатой смеси при переходе слоя износа частиц в вязкопластическое состояние приводят к следующим выводам:

а) при слабом теплоотводе в контактную поверхность ударника (наковальни) фрикционно-пластический разогрев способен стать реальной причиной инициирования взрыва октогена, нагретого от раскаленных твердых частиц. При сухом трении частиц о поверхность ударника наблюда-

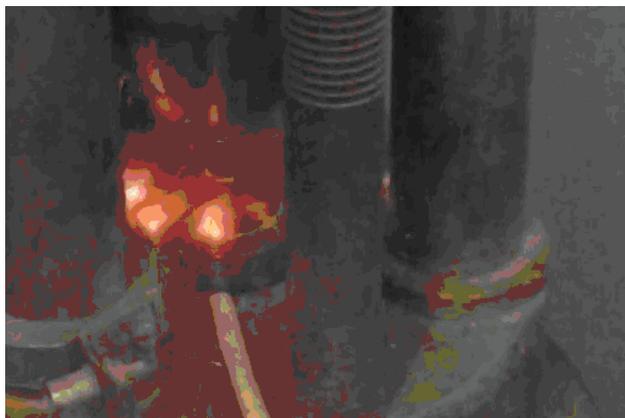


Рис. 2. Фотография взрыва смеси октогена с А(15).

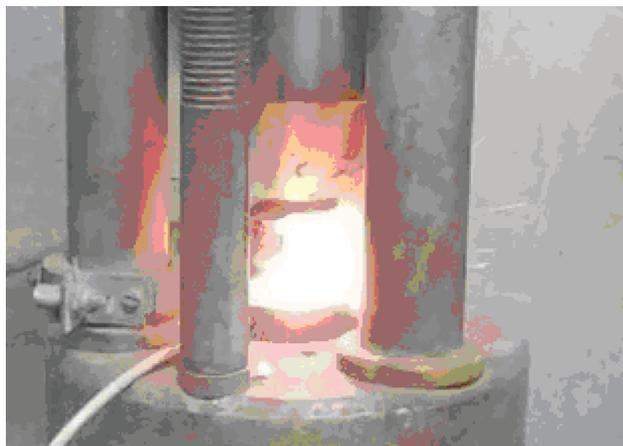


Рис. 3. Фотография взрыва смеси октогена с А(0.1).

лась бы некая степенная зависимость $P_{кр}$ от размера частиц и состава смеси;

б) механизм взрыва, согласно которому передняя кромка движущейся частицы испытывает сильный и практически постоянный в условиях однородного контакта с ВВ разогрев, объясняет причину независимости давлений инициирования от размера частиц твердого компонента смеси. Этому механизму также способствует образование многочисленных горячих продуктов износа (микрокапель алюминия размером $\ll d$),кратно увеличивающих начальный очаг разогрева;

в) согласно данному механизму получает объяснение независимость (в определенных пределах) величины $P_{кр}$ смеси от концентрации твердого компонента. Действительно, даже небольшая добавка твердых частиц к мощному ВВ способна при надлежащих условиях внешнего воздействия стать реальной причиной взрыва.

Поясним причину отклонений $P_{кр}$ от среднего значения P_b , наблюдаемых на рис. 1. Они объясняются различными состояниями смесей в условиях взаимодействия с раскаленными частицами, которые влияют на процессы возбуждения и развития реакции из возникающих очагов инициирования. Эти состояния способствуют взрыву при малых α (состав смеси энергетически сбалансирован, значения $P_{кр}$ несколько ниже среднего) и затрудняют его при больших α (состав переобогащен горючим, $P_{кр}$ несколько выше среднего). Высокий тепловод из множества очагов разогрева является реальной причиной резкого увеличения $P_{кр}$ смеси при $\alpha \rightarrow 1$.

5. Из вышесказанного следует, что инициирование смесей с А(0.1) при малых $0 < \alpha < 0.3$ также происходит по механизму зажигания октогена раскаленными частицами и, наиболее вероятно, без активного участия химического взаимодействия компонентов, поскольку давления инициирова-

ния по-прежнему остаются в доверительных пределах: 0.51–0.65 ГПа. Этого нельзя утверждать в случае смесей с $0.4 < \alpha < 0.7$, давления инициирования которых располагаются на уровне 0.43 ГПа ($z = 1.68$), заметно ниже доверительного интервала давлений взрыва смесей с микрочастицами. Представляется возможным, что в рассмотренном диапазоне концентраций А(0.1) смеси взрываются по комбинированному механизму, включающему диссипативный (объемно-пластический) разогрев двухфазной взрывчатой смеси с участием теплообмена горячих наночастиц Al с октогеном и химическое взаимодействие металла с продуктами первичного термораспада ВВ, которое увеличивает тепловыделение в очаге разогрева и обеспечивает мощное развитие взрыва за пределы возникшего очага реакции. Косвенно это подтверждают фотографии вспышек смесей октогена с микро- и наночастицами Al при ударе на копке (рис. 2 и 3, $\alpha = 0.5$). Свечение продуктов взрыва смеси с микрочастицами носит очаговый характер, цвет пламени – в основном красный. Свечение взрыва смеси с наночастицами представляется в виде яркой вспышки желто-белого цвета. Очевидно, в данном случае суммарный взрывной эффект смеси заметно усиливался за счет объемного воспламенения смеси алюминия и продуктов распада октогена с кислородом окружающего воздуха.

ВЫВОДЫ

1. Механизм сенсibilизации октогена частицами Al микроразмера объясняется фрикционно-пластическим разогревом металлических частиц, воспламеняющих ВВ во время движения в потоке фрагментов разрушения смесевых зарядов при ударе.

2. Смесей октогена с наноразмерными частицами Al в существенно ограниченном диапазоне концентраций последнего взрываются в соответствии с

комбинированным механизмом инициирования, включающим процессы контактного нагревания и воспламенения октогена и активного химического взаимодействия продуктов распада ВВ с алюминием в очагах взрыва разрушающегося заряда.

Автор признателен Н.В. Дмитриеву за полезные дискуссии.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 44.8 “Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессам” (регистрационный номер АААА-А17-117040610346-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Махов М.Н.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 42.
2. *Илюшин М.А., Котомин А.А., Душенок С.А.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 24.
3. *Дорофеенко Е.М., Шереметев А.Б., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 33.
4. *Боуден Ф., Иоффе А.* Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах. М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
5. *Дубовик А.В., Дмитриев Н.В., Леонтьев В.О.* // Взрывное дело. 2018. № 20/77. С. 54.
6. *Теселкин В.А.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 8. С. 43.
7. *Афанасьев Г.Г., Боболев В.К.* Инициирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968.
8. *Дубовик А.В.* Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
9. *Дубовик А.В., Дмитриев Н.В.* // Безопасность труда в пром-сти. 2020. № 7. С. 87.
10. *Понафидин Р.В., Дубовик А.В.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2018. Т. XXXII. № 10. С. 132.
11. *Амосов А.П.* Теплофизические модели трения инертных и взрывчатых материалов. М.: Машиностроение, 2011.
12. Реология / Под ред. Эйриха Ф. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
13. *Мосолов П.П., Мясников В.П.* Механика жестко-пластических сред. М.: Наука, 1981.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. Изд. 3. М.: Наука, 1986.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 621.762

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ HF ПРИ ИНГИБИРОВАНИИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА И МЕТАНА В КИСЛОРОДЕ И ВОЗДУХЕ ДИХЛОРДИФТОРМЕТАНОМ

© 2021 г. А. И. Родионов¹, Н. М. Рубцов², А. Н. Виноградов³, А. П. Калинин^{4*}, И. Д. Родионов¹,
К. Я. Трошин¹, Г. И. Цветков², В. И. Черныш², Б. С. Сеплярский²

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

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Москва, Россия

³Акционерное общество "Научно-технический центр "Реагент", Москва, Россия

⁴Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: kalinin@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 19.06.2020;

после доработки 24.07.2020;

принята в печать 20.08.2020

С использованием гиперспектрометров видимого и ближнего инфракрасного диапазонов в продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии дифтордихлорметана (CF_2Cl_2) впервые обнаружены колебательно-возбужденные молекулы $\text{HF}(v = 2, 3)$. Инициирование горения водорода и метана в воздушной и кислородной средах при атмосферном и пониженном давлении осуществлялось посредством искрового разряда. Регистрация распространения фронта пламени осуществлялась с помощью скоростной цветной киносъемки. Установлено, что молекулы $\text{HF}(v = 3)$ при горении метана образуются в момент достижения максимальной скорости химического превращения, т.е. реакции с участием молекул CF_2Cl_2 конкурируют непосредственно с процессом развития реакционных цепей. Также обнаружено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородовоздушной смеси в присутствии дифтордихлорметана при давлении 1 атм превышает 10% CF_2Cl_2 , при этом концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной метановоздушной смеси составляет 1% CF_2Cl_2 . Это означает, что активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу. Показано, что совокупность реакций с участием молекулы дифтордихлорметана, приводящих к образованию $\text{HF}(v = 2, 3)$ при горении метана, должна включать активные центры горения метана.

Ключевые слова: горение, ингибирование, метан, водород, дихлордифторметан, гиперспектрометр, скоростная цветная киносъемка, возбужденные частицы.

DOI: 10.31857/S0207401X21080094

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов горения с участием фторуглеродов (хладонов) представляет как научный, так и практический интерес. Научный интерес связан с установлением механизма ингибирования пламени фторуглеродами. Практический интерес вызван тем, что фторуглероды являются как хладагентами, так и эффективными подавителями воспламенения огнеопасных газовых смесей и в недавнем прошлом широко использовались для обеспечения безопасности персонала и оборудования [1–3]. Использование этих соединений осложнено Монреальским соглашением по ограничению применения так называемых озоноразрушающих веществ, к числу которых отнесены

эффективные ингибиторы горения – фторхлоруглероды. Однако озоновая дыра над Антарктидой, обнаруженная в 1985 году, остается почти столь же большой, как и в 1987 году, когда Монреальское соглашение было подписано. Научный интерес к фторхлоруглеродам связан с установлением химической природы реакций, вызывающих подавление горения, которое называется ингибированием, если эффективность добавки наблюдается при ее содержании в 10 раз меньшем содержания горючего.

Механизм ингибирования пламени хладонами до конца не изучен. Очевидно, что обрыв реакции с участием молекулы ингибитора может быть достаточно эффективен, если эта молекула реагиру-

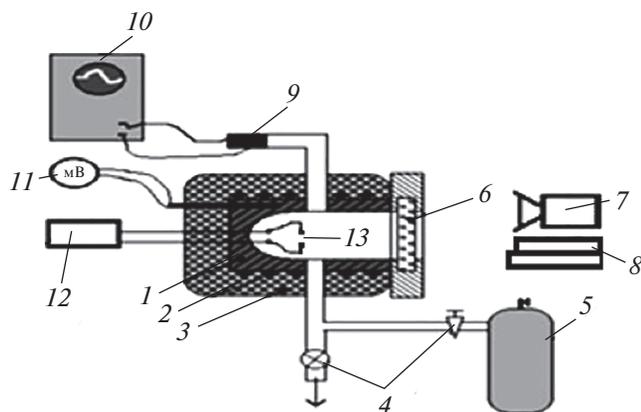


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – реактор из нержавеющей стали, 2 – электронагреватель, 3 – тепловая изоляция, 4 – клапаны, 5 – буферный объем высокого давления, 6 – оптическое окно, 7 – цифровая кинокамера, 8 – сборки гиперспектрометров ВИД-3 и БИК, 9 – манометр, 10 – АЦП-преобразователь и компьютер для получения и накопления данных, 11 – цифровой милливольтметр, 12 – источник питания, 13 – искровой промежуток.

ет с активным центром, участвующим в реакции разветвления [4] или продолжения [5] реакционной цепи. Убедиться в этом можно только на основе непосредственного измерения скорости реакции этого активного центра с ингибитором кинетическими или спектроскопическими методами. В работе [6] показано, что наиболее эффективным ингибитором из “озонобезопасных” является C_4F_{10} , минимальная эффективная концентрация которого составляет 6%. Однако при этом концентрация метана в стехиометрической смеси составляет около 9%, т.е. концентрация горючего сравнима с концентрацией ингибитора. Представляет интерес выяснить эффективность влияния “запрещенных” хлорсодержащих фреонов на горение водорода и метана, поскольку, как видно из сказанного выше, хлорфторуглероды не имеют отношения к разрушению озонсодержащего слоя.

В настоящей работе использованы новые методы дистанционного изучения процессов горения и взрыва, основанные на оптоэлектронных устройствах. Одновременное использование дистанционных сенсоров с традиционными лабораторными устройствами существенно расширяет объем получаемых результатов. Следует отметить, что современные сенсоры, такие как гиперспектральные приборы, обладают совершенно уникальными возможностями проведения 4D-измерений отраженного, рассеянного или излученного света. Регистрируются: 1) время, 2) длина волны, 3) интенсивность спектра на данной длине волны, 4) координата излучающего фраг-

мента источника света [7]. Гиперспектрометр позволяет одновременно осуществлять измерение спектральной и пространственной координат. При этом число спектральных и пространственных каналов может варьироваться от сотен до тысячи. Этот метод успешно дополняется методом скоростной цветной фотосъемки [8]. Последний позволяет визуализировать распространение фронта пламени и обнаруживать особенности процессов горения, в частности такие, как переход гладкого фронта пламени в ячеистую структуру [9] и т.п.

Цель настоящей работы – получение новых данных о химическом механизме действия ингибирующих добавок на процесс горения на примере исследования эффективности ингибирования окисления водорода и метана в воздушной и кислородной средах небольшими количествами дифтордихлорметана CF_2Cl_2 , а также обнаружение в этом процессе колебательно-возбужденных молекул $HF(\nu = 2, 3)$ с использованием гиперспектрометрических измерений совместно с цветной скоростной киносъемкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментальной установке для регистрации излучения использовались гиперспектрометры и скоростная цветная фотокамера. Проводились эксперименты по анализу оптических спектров горения водорода и метана в кислороде и воздухе при атмосферном и пониженном давлении.

На рис. 1 показана схема экспериментальной установки. Реактор длиной 25 см и диаметром 12 см был изготовлен из нержавеющей стали и оборудован разборными крышками и оптическим окном из лейкосапфира. Опыты проводили при начальной комнатной температуре. Откачанный реактор заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления и осуществляли инициирование искрой между двумя медными электродами (1.5 Дж). В экспериментах с составлением горючей смеси непосредственно в реакторе компоненты смеси напускали, начиная с компонента с наименьшей концентрацией.

Давление в процессе горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика “Карат-ДИ”, сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 10^{-1} Торр. Давление в реакторе регистрировали образцовым вакуумметром, а в буферном объеме – образцовым манометром. Газы H_2 , O_2 , CH_4 , CF_2Cl_2 использовали марки “ХЧ”. Регистрацию процесса горения осуществляли гиперспектрометрами, а также цветной скоростной

кинокамерой Casio Exilim F1 Pro через оптическое окно в съемной крышке (рис. 1). Использовались гиперспектрометры видимого (ВИД) [10] и ближнего инфракрасного (БИК) [11] спектральных диапазонов: 400–1000 нм и 900–1800 нм соответственно.

Опыты были выполнены с газовыми смесями $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_4 + \text{воздух})_{\text{стех}} + (0-10\%) \text{CF}_2\text{Cl}_2$, $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + (10-15\%) \text{CF}_2\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + (10-15\%) \text{CF}_2\text{Cl}_2$. Использовались реагенты марки “ХЧ”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В опытах с использованием скоростной цветной киносъемки было установлено, что 10%-ная добавка CF_2Cl_2 не оказывает заметного ингибирующего действия на горение заранее перемешанной смеси H_2 –воздух, согласно [12–14]. Поскольку константа скорости реакции $\text{H} + \text{CF}_2\text{Cl}_2$ $k = (3.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [15], атомы водорода почти при каждом соударении с молекулами фторхлоруглерода погибают. Наблюдаемое слабое ингибирование означает, что молекулы CF_2Cl_2 участвуют также в конкурирующих реакциях развития реакционных цепей. Однако добавка всего 1% CF_2Cl_2 к заранее перемешанной стехиометрической смеси метана с воздухом полностью подавляет инициированное воспламенение.

Также проводились эксперименты по инициированному воспламенению газовой смеси, приготовленной непосредственно в реакторе. При этом было установлено, что горючая смесь, приготовленная при напуске сначала 2% CF_2Cl_2 и затем стехиометрической смеси CH_4 –воздух до общего давления в 1 атм, не воспламеняется. Однако если смесь приготовить в обратном порядке (сначала напускается стехиометрическая смесь CH_4 –воздух, а затем – CF_2Cl_2 до давления в 1 атм), то воспламенение происходит уже при 4%-ной концентрации CF_2Cl_2 . В присутствии хладона скачок давления выше, чем в его отсутствие (рис. 2). Поскольку этот скачок связан с повышением давления за счет выделения тепла при инициированном воспламенении [16], то это означает, что при окислении метана в присутствии хладона выделяется дополнительное тепло. Таким образом, понятие предела инициированного горения имеет смысл только для предварительно перемешанных смесей. Если же смеси создаются непосредственно перед применением, то наличие или отсутствие воспламенения определяется как порядком смешения, так и, видимо, геометрическими характеристиками установки.

Полученный результат означает, что CF_2Cl_2 является не разбавителем, а эффективным ингибитором, действующая концентрация которого ниже концентрации горючего (9.5% в стехиометрической смеси метана с воздухом) почти в 10 раз. Таким образом, в условиях одной и той же установки концентрационный предел воспламенения смеси $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ в присутствии дифтордихлорметана превышает 10% CF_2Cl_2 , при этом концентрационный предел воспламенения смеси $(\text{CH}_4 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ составляет 1% CF_2Cl_2 . Значит, согласно [17], нами получено дополнительное доказательство того, что активные центры горения метана и водорода, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу.

С помощью измерений гиперспектрометром и одновременной скоростной цветной киносъемки было исследовано горение смесей водорода и метана с воздухом и кислородом в присутствии дифтордихлорметана. На рис. 3 представлены спектры горения смеси $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 в видимой и ближней ИК-области при атмосферном давлении. Из рис. 3а видно, что в спектральном интервале 850–1000 нм находятся наиболее интенсивные полосы, которые по литературным данным относятся к переходу $\text{HF}(v=3)$ [18]. Отметим, что во фронте ингибированного пламени разогрев меньше, и линии спектров щелочных металлов Na и K, характерные для горячих пламен, слабоинтенсивны.

На рис. 3б представлен спектр горения смеси $(\text{H}_2$ –воздух)_{стех} в присутствии 10% CF_2Cl_2 в ближней ИК-области. Проведем отнесение полос, используя литературные данные [19], представленные на рис. 3в. Из сравнения рис. 3б и в следует, что полосы при 1250 и 1320 нм принадлежат колебательно-возбужденным молекулам $\text{HF}(v=2)$. Широкая полоса с максимумом при 1400 нм обусловлена излучением H_2O [19]. Это отнесение иллюстрирует рис. 3г, на котором представлен спектр воспламенения смеси $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 (спектр 1), в ближней ИК-области наложенный на спектр воспламенения смеси $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ (спектр 2). Видно, что этот рисунок адекватно моделирует спектр, приведенный на рис. 3б.

Таким образом, в продуктах реакции горения смеси $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 обнаружены колебательно-возбужденные молекулы $\text{HF}(v=2, 3)$. Отметим, что молекулы HF в состоянии $v=3$ были также обнаружены нами при ингибировании газофазного окисления природного газа перфтордекалином ($\text{C}_{10}\text{F}_{18}$) [20]. Молекулы $\text{HF}(v=3)$ могут возникать в практически термонейтральной реакции [15, 20, 21]:

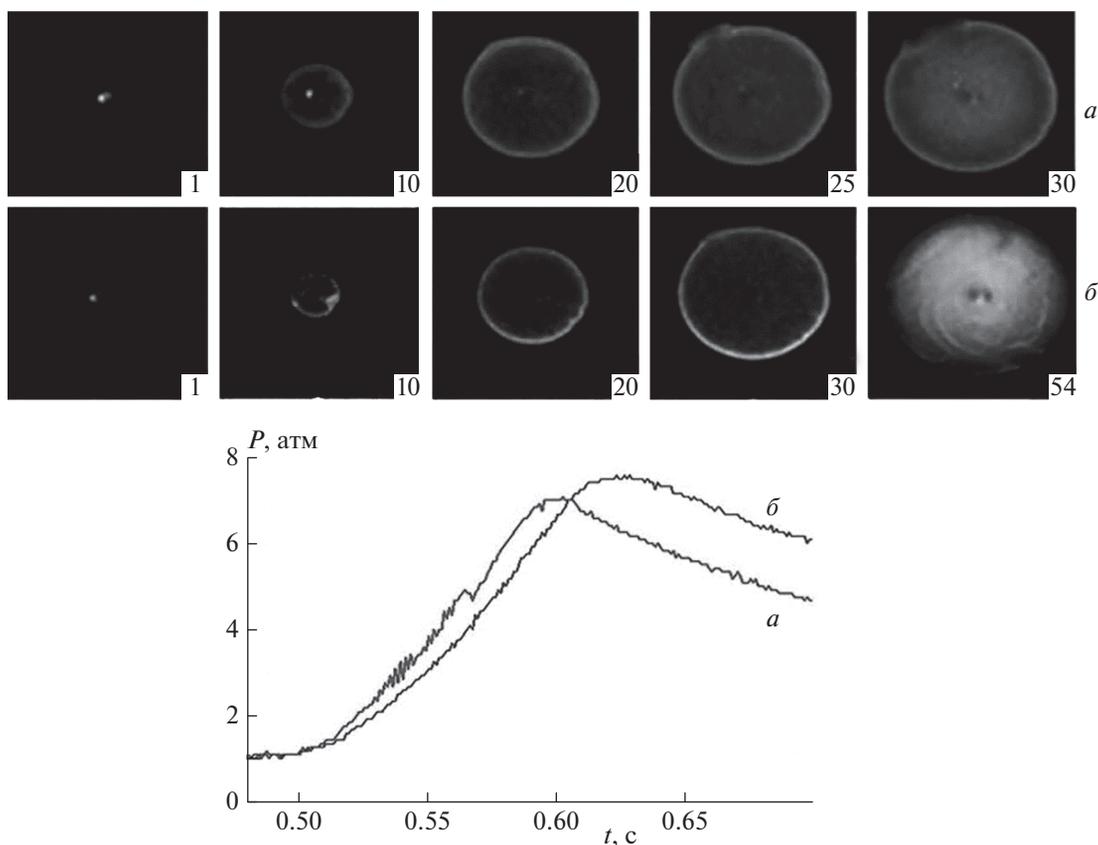
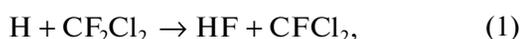


Рис. 2. Скоростная съемка распространения инициированного искровым разрядом фронта пламени в газовой смеси: *a* – $(\text{CH}_4 + \text{воздух})_{\text{стех}}$, начальное давление – 1 атм; *б* – $(\text{CH}_4 + \text{воздух})_{\text{стех}} + 4\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$. Внизу – осциллограммы изменения давления при инициированном воспламенении вышеуказанных смесей. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования, скорость съемки – 600 кадров/с.



в которой выделяется достаточно энергии: $11100 \text{ см}^{-1} = 1.38 \text{ эВ} = 37 \text{ ккал/моль}$, чтобы обеспечить колебательное возбуждение молекул HF до состояния $v = 3$ в реакции (1). Однако нами было показано (см. также [17]), что активные центры горения метана и водорода, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу, т.е. реакция (1) при горении метана должна быть несущественна.

Для увеличения чувствительности методики путем добавления большего количества хладона были использованы кислородные смеси вместо воздушных газовых смесей. Поскольку гиперспектральные измерения позволяют получать в процессе горения зависимость спектров от времени, мы использовали возможность связать эти спектры с изменением давления в реакторе.

На рис. 4*a* показана зависимость давления в реакторе от времени для процесса горения смеси $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ при первоначальном давлении в реакторе 150 Торр. Тонким вертикальным линиям на рис. 4*a* соответствуют последова-

тельности спектров в видимой области (гиперспектрометр ВИД), приведенные на рис. 4*б*. Цифры на этом рисунке означают последовательные временные кадры, регистрируемые гиперспектрометром.

На рис. 4*в* показана зависимость давления в реакторе от времени для процесса горения смеси $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ при первоначальном давлении в реакторе 100 Торр. Тонким вертикальным линиям на рис. 4*в* соответствуют последовательности спектров в видимой области (гиперспектрометр ВИД), приведенные на рис. 4*г*. Обратим внимание на то, что в спектрах горячих продуктов реакции регистрируются также линии щелочных металлов – Na и K (рис. 4*б, г*, спектры 2–4). Из рис. 4 видно также, что в момент времени, соответствующий максимальной скорости химического превращения (рис. 4*a*, линия 1), в видимом спектре горения водорода и метана наблюдаются полосы паров воды в областях 600 и 950 нм [16] и полосы HF($v = 3$); см. рис. 4*б, г*). Поскольку молекулы HF($v = 3$) при горении метана образуются в момент достижения максимальной скорости химического превращения, этот факт указывает на

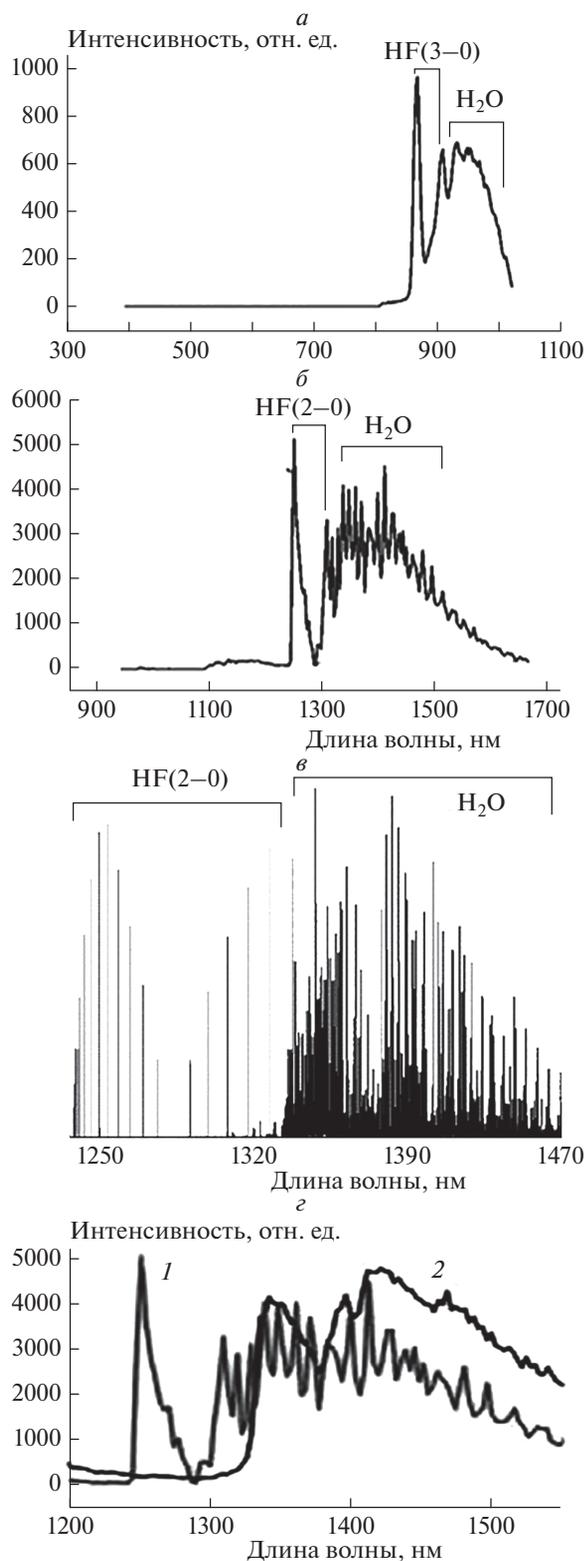


Рис. 3. Спектры горения смеси $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 при общем давлении 1.5 атм в видимой (а) и ближней ИК-области (б), зарегистрированные гиперспектрометрами; в – положение излучательных полос $\text{HF}(2-0)$ и H_2O в ближней ИК-области по данным [18]; г – спектр излучения в ближней ИК-области смеси $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 (1), наложенный на спектр излучения смеси $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}}$ (2).

то, что реакции с участием молекул CF_2Cl_2 конкурируют непосредственно с процессом развития реакционных цепей. При горении водорода, как видно из рис. 4б, реакции с участием молекул CF_2Cl_2 не приводят к химическому ингибированию, т.е. эти молекулы участвуют также в конкурирующих реакциях развития реакционных цепей.

В последующих опытах проводили сравнение интенсивностей излучения HF при горении водорода и метана в присутствии активной добавки. В описанных ниже экспериментах были использованы газовые смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 10\text{--}15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\text{--}15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$. Исследовали изменение интенсивностей сигнала $\text{HF}(v = 2, 3)$ в зависимости от концентрации CF_2Cl_2 . На рис. 5а, б приведены спектры излучения смесей $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\%$ или $15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\%$ или $15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, полученные для спектрального интервала 400–970 нм, а на рис. 5в, г – для интервала 970–1700 нм при начальном давлении 100 Торр. Из последовательности спектров во времени для каждого эксперимента был выбран спектр с максимальной интенсивностью. Видно, что в спектрах излучения при более интенсивном по сравнению с воздухом горении кислородных смесей излучательные линии атомов щелочных металлов (Na, K) [16] весьма интенсивны.

Из рис. 4, 5 следует, что излучение молекул $\text{HF}(v = 2, 3)$ наблюдается при горении стехиометрической смеси метана с кислородом в присутствии 10% CF_2Cl_2 , при этом максимальная интенсивность полос $\text{HF}(v = 2, 3)$ при горении метана в кислороде даже выше, чем при горении гремучей смеси в присутствии такого же количества хладона.

Трудно ожидать, что максимальная концентрация атомов Н в ходе горения CH_4 выше, чем при горении H_2 . Более того, как указано выше, активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу. Это означает, что реакция с CF_2Cl_2 , приводящая к образованию $\text{HF}(v = 2, 3)$ при горении метана, должна включать активный центр горения метана. Поскольку CF_2Cl_2 является эффективным ингибитором горения метана, то этот активный центр должен участвовать в элементарном акте разветвления или продолжения реакционной цепи и содержать атом Н, чтобы образовать молекулу HF .

В настоящее время сведения по константам скорости элементарных реакций, имеющиеся в литературе, ограничены и противоречивы. По последним данным скорость реакции атомов кислорода в основном состоянии с хладоном [22]:



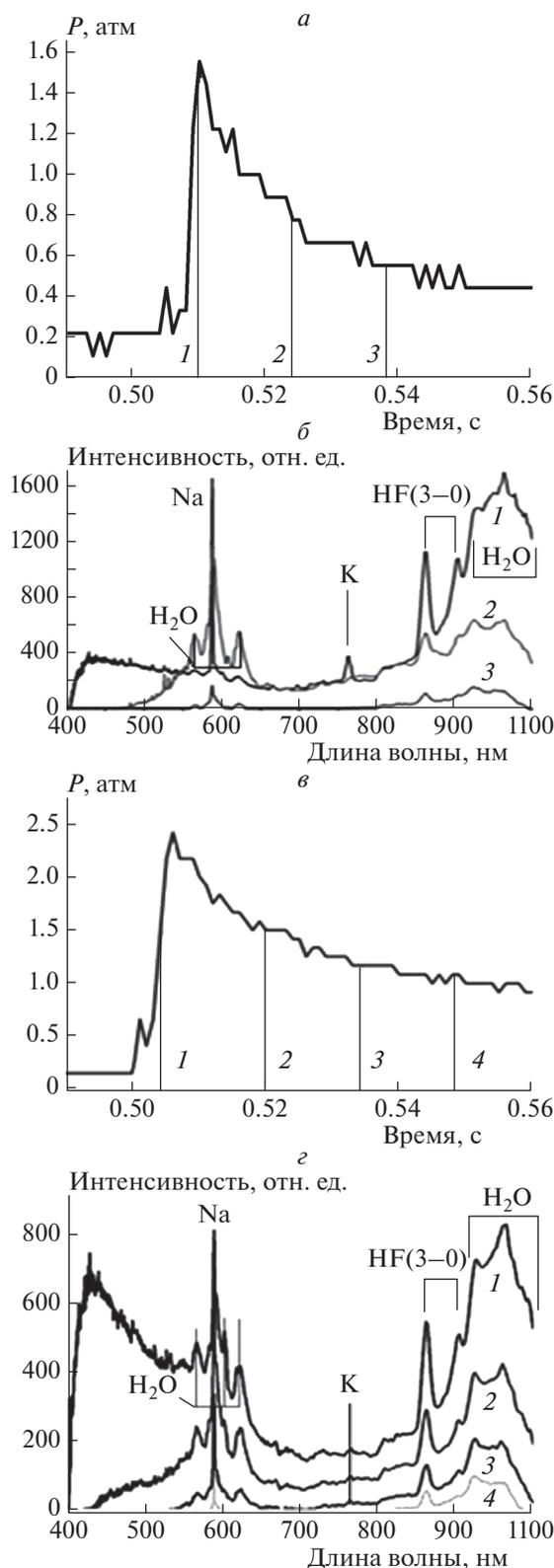


Рис. 4. *a* – Осциллограмма давления в реакторе при горении смеси $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ при первоначальном давлении в реакторе 150 Торр, тонким вертикальным линиям соответствуют спектры на рис. 4б; *б* – зависимости относительных интенсивностей спектров в видимой области от времени для смеси $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, измеренные гиперспектрометром БИК для давления 150 Торр, спектры соответствуют цифрам на рис. 4а; *в* – осциллограмма давления в реакторе при горении смеси $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ при первоначальном давлении в реакторе 200 Торр, тонким вертикальным линиям соответствуют спектры на рис. 4г; *г* – зависимости относительных интенсивностей спектров в ближней ИК-области от времени для смеси $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, измеренные гиперспектрометром БИК для давления 200 Торр, спектры соответствуют цифрам на рис. 4в.

В работе [23] дана оценка скорости реакции (в [24], наоборот, утверждается, что эта реакция практически не идет)



$k_3 = 1.0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. И в этой быстрой реакции образование HF не рассматривается. Однако если бы молекулы HF возникали в этой реакции (например, в почти термонейтральной реакции $\text{OH} + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{COFCl} + \text{HF} + \text{Cl}$ [21]), это не могло бы объяснить слабое ингибирование хладоном окисления водорода и сильное ингибирование окисления метана. То есть учет реакций основных носителей цепей окисления водорода с фреоном не позволяет объяснить сильное ингибирование окисления метана. Это означает, что за сильное ингибирование отвечает активный центр, входящий в механизм горения метана, но не водорода.

В реакции отрыва хлора от молекул CCl_4 , CFCl_3 и CF_2Cl_2 радикалами CH_3 при температуре 128°C [25] величины констант скорости, полученные для этих трех реакций, соотносятся как 1 : 24 : 126. Данные работы [26] позволяют оценить константу скорости реакции (если результаты, полученные в работах [25, 26], верны)



В работе [26] измерены константы скорости реакций



равные соответственно: $k_5 = 10^9 \exp(-10000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_6 = 10^8 \exp(-3500/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Оценка константы скорости реакции (4) составит $k_4 \approx 126k_5$ в предположении, что энергия активации реакции (4) равна некоторой средней величине из значений энергий активации реакций (5) и (6), т.е. $k_4 \approx 10^9 \exp(-5000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Полученная величина соответствует сравнительно

равна $k_2 = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, т.е. реакция (2) является достаточно быстрой, однако в этой реакции не образуется HF.

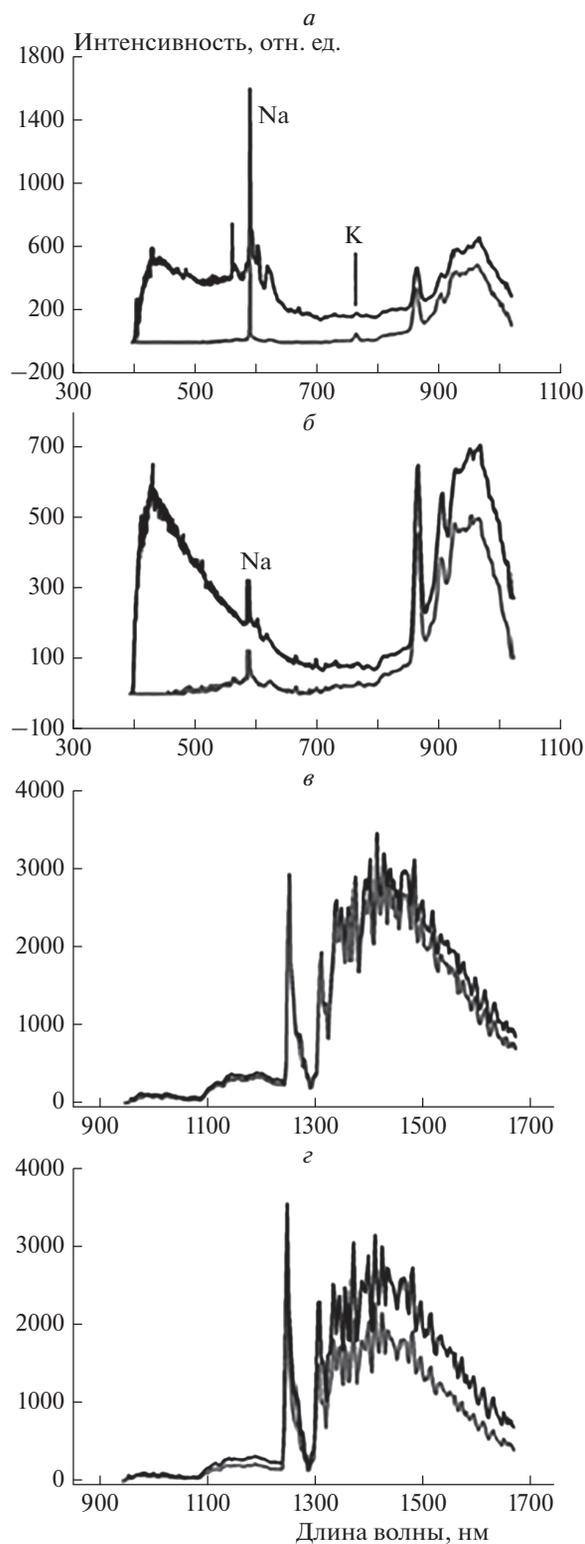


Рис. 5. Спектры излучения при воспламенении следующих смесей: *a* – $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1) и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ (2), полученные для спектрального интервала 400–970 нм; *б* – $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1) и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ (2), полученные для спектрального интервала 400–970 нм; *в* – $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1) и $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ (2), полученные для спектрального интервала 970–1700 нм; *г* – $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1) и $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$ (2), полученные для спектрального интервала 970–1700 нм. Начальное давление – 100 Торр. Из последовательности спектров во времени для каждого эксперимента выбран спектр с максимальной интенсивностью.

медленной реакции, которая не может отвечать за эффективное ингибирование реакции газоз-ного окисления метана.

Следует отметить также, что полностью фторированные углеводороды являются худшими ингибиторами, чем CF_2Cl_2 . Например, как указано выше, наиболее эффективным ингибитором из “озонобезопасных” является C_4F_{10} , минимальная эффективная концентрация которого составляет 6% [6]. Кроме того, мы ранее показали, что октадекафтордекагидронафталин (“искусственная кровь”, $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$) в количестве 0.9% не ингибирует полностью окисление стехиометрической метановоздушной смеси; для полного ингибирования требуется дополнительно разбавить эту смесь углекислым газом в количестве 15% [20]. Это означает, что, как и в случае окисления водорода, за ингибирование окисления метана дихлордифторметаном отвечает некоторый цикл реакций, природа которых, также как и величины констант скорости этих реакций, требует существенного уточнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием гиперспектрометров видимого и ближнего инфракрасного диапазонов в продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии дифтордихлорметана впервые обнаружены колебательно-возбужденные молекулы $\text{HF}(v = 2, 3)$. Показано, что применение оптоэлектронных устройств обеспечивает существенное повышение информативности получаемых результатов. Установлено, что молекулы $\text{HF}(v = 3)$ при горении метана образуются в момент достижения максимальной скорости химического превращения, т.е. реакции с участием молекул CF_2Cl_2 конкурируют непосредственно с процессом развития реакционных цепей. Экспериментально показано, что максимальные интенсивности полос $\text{HF}(v = 3)$ и $\text{HF}(v = 2)$ при горении метана в кислороде выше, чем при горении гремучей смеси в присутствии такого же количества хладона. Это означает, что реакция с CF_2Cl_2 , приводящая к образованию $\text{HF}(v = 2, 3)$ при горении метана, должна включать активный центр горения метана. Кроме того, поскольку CF_2Cl_2 является эффективным ингибитором (его рабочая концентрация составляет ~10% от доли горючего), то этот активный центр должен участвовать в элементарном акте разветвления или продолжения реакционной цепи и содержать атом водорода, чтобы образовать молекулу HF.

Установлено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородовоздушной смеси в присутствии дифтордихлорметана при давлении 1 атм превышает 10% CF_2Cl_2 ,

при этом концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной метановоздушной смеси составляет 1% CF_2Cl_2 . Это означает, что активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу.

В части проведения экспериментов по изучению ингибирования горения водорода и метана в кислороде и воздухе добавками дихлордифторметана работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН (регистрационный номер АААА-А21-121011990037-8); эксперименты при использовании скоростной цветной киносъемки выполнены в рамках госзадания ИСМАН по теме 44.1, в части изучения горения на основе гиперспектрометра – в рамках госзадания ИПМех РАН (регистрационный номер АААА-А20-120011690135-5), в части обработок результатов экспериментов – в рамках госзаданий с регистрационными номерами АААА-А17-117021310376-4, АААА-А17-117112240026-5 и АААА-А21-121011990037-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соколик А.С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. *Coward H.F., Jones G.W.* Limits of flammability of gases and vapors. Bulletin 503. Washington: Bureau of Mines, 1952.
3. *Zabetakis M.G.* Flammability characteristics of combustible gases and vapors. Bulletin 627. Washington: Bureau of Mines, 1965.
4. *Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г. и др.* // Докл. АН. 2001. Т. 376. № 1. С. 55.
5. *Рубцов Н.М., Азатян В.В., Бородулин Р.Р.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 6. С. 1234.
6. *Голов Н.В.* Дис. ... канд. техн. наук. М.: ВНИИПО, 2017.
7. *Калинин А.П., Трошин К.Я., Орлов А.Г., Родионов А.И.* // Датчики и системы. 2008. № 12. С. 19.
8. *Рубцов Н.М., Калинин А.П., Цветков Г.И., Трошин К.Я., Родионов А.И.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. №11. С. 42
9. *Рубцов Н.М., Трошин К.Я., Борисов А.А. и др.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 1. С. 1.
10. *Виноградов А.Н., Егоров В.В., Калинин А.П., Родионов А.И., Родионов И.Д.* // Оптич. журн. 2016. Т. 83. № 4. С. 54.
11. *Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 53.
12. *Азатян В.В., Шебеко Ю.Н., Болодьян И.А., Навценя В.Ю.* // Физика горения и взрыва. 2006. № 6. С. 96.
13. *Tokuhashi K., Urano Y., Horuguchi S., Kondo S.E.* // Combustion Science and Technology. 1990. V. 72. № 1–3. P. 117.

14. *Babushok V.I., Linteris G.T., Meier O., Pagliaro J.L.* // *Combustion Science and Technology*. 2014. V. 186. № 6. P. 792.
15. *Dobis O., Benson S.W.* // *J. Phys. Chem. A*. 2000. V. 104. № 4. P. 777.
16. *Lewis B., Von Elbe G.* *Combustion, Explosions and Flame in Gases*. N.Y.—London: Acad. Press, 1987.
17. *Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.* // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 3. С. 363.
18. *Herzberg G.* *Molecular Spectra and Molecular Structure*. V. 1. *Spectra of Diatomic Molecules*. 2nd ed. N.Y.: Van Nostrand, 1950.
19. *Hole O.M.* *In situ HF-concentration measurements in combustion environments using diode laser absorption spectroscopy. A theoretical investigation*. Bachelor Project in Physics University of Lund, 2011.
20. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I.* // *Mendeleev Commun.* 2010. № 20. P. 98.
21. *Егоров Д.Л., Храпковский Г.М.* // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2011. Т. 14. № 1. С. 7.
22. *Brasseur G., Jacob D.* *Chemical Mechanism*. In *Modeling of Atmospheric Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2017.
23. *Belikov Y., Nikolayshvili S.* // *J. Earth Sci. Engin.* 2016. № 6. P. 115.
24. *Atkinson R., Hansen D.A., Pitts J.N., Jr.* // *J. Chem. Phys.* 1975. № 63. P. 1703.
25. *Hauteclouque S.* // *J. Photochem.* 1977. V. 7. № 2. P. 83.
26. *Macken R.V., Sidebottom H.W.* // *Intern. J. Chem. Kin.* 1979. V. 11. № 5. P. 321.