

СОДЕРЖАНИЕ

Том 41, номер 11, 2022

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г.,
Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.

Кинетическое моделирование окисления пропана
при температурах 700–1100 К 3

Козлов С.Н., Жестков Б.Е.

Влияние состава газовой смеси на определение вероятности
гетерогенной рекомбинации атомов Н, О и N на кварце 15

Горение, взрыв и ударные волны

Герасимов Г.Я., Хасхачих В.В., Сычев Г.А., Ларина О.М., Зайченко В.М.

Исследование двухстадийной пиролитической конверсии высушенного
осадка сточных вод в синтез-газ 24

Киверин А.Д., Медведков И.С., Яковенко И.С.

Критерий перехода в детонацию при свободном распространении пламени 33

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

Экспериментальное исследование газификации уротропина при различных
температурах газообразного теплоносителя 39

Салганский Е.А., Цветков М.В., Цветкова Ю.Ю.,
Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Седов И.В.

Термодинамическая оценка режимов конверсии биогаза
с получением водорода и синтез-газа 44

Смирнов В.Н., Шубин Г.А., Арутюнов А.В., Власов П.А.,
Захаров А.А., Арутюнов В.С.

Низкотемпературное воспламенение концентрированных смесей
синтез-газа за отраженными ударными волнами 52

Смыгалина А.Е., Киверин А.Д.

Влияние нейтральных добавок к окислителю, заполняющему канал,
на самовоспламенение водорода 63

Медведев С.П., Максимова О.Г., Черепанова Т.Т., Агафонов Г.Л.,
Андержанов Э.К., Тереза А.М., Хомик С.В.

Распространение и подавление детонации в полуограниченном
слое смеси водород–воздух 73

Химическая физика полимерных материалов

Куперман А.М., Сергеев А.Ю., Турусов Р.А., Солодилов В.И.

Влияние герметизирующего слоя на физико-механические свойства
оболочки сосуда высокого давления для хранения водорода 79

Правила для авторов 88

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 541.126

**КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 700–1100 К**© 2022 г. С. Д. Арсентьев¹, Л. А. Тавадян¹, М. Г. Брюков², А. С. Паланкочева^{2*},
А. А. Беляев², В. С. Арутюнов^{2,3}¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения,
Ереван, Армения²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, Россия³Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: anitadmitruk@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2022;

после доработки 15.04.2022;

принята в печать 20.04.2022

В работе приведены экспериментальные данные по окислению пропана и пропилена в лабораторных реакторах и результаты их кинетического моделирования на основе представленных в литературе механизмов. Показана возможность количественного согласования расчетных и экспериментальных данных с учетом ряда процессов, протекающих на поверхности реактора. Установлено, что при окислении и пиролизе пропана необходимо также учитывать реакции продолжения цепей с участием алкилпероксильных радикалов. Результаты моделирования демонстрируют возможность количественного согласования расчетов с экспериментальными результатами, получаемыми в реакторах лабораторного масштаба, при учете ряда процессов с участием активных промежуточных компонентов, протекающих на поверхности реактора. Необходимо также учесть ряд реакций продолжения цепей с участием алкилпероксильных радикалов. Вопреки ожиданиям, при совместном (сопряженном) окислении пропана и пропилена в указанных выше условиях эти углеводороды практически не оказывают взаимного влияния на конверсию друг друга.

Ключевые слова: пропан, пропилен, окисление, кинетическое моделирование, гетерогенные процессы.

DOI: 10.31857/S0207401X22110024

ВВЕДЕНИЕ

Обильные ресурсы и невысокая стоимость делают углеводородные газы привлекательным сырьем для нефтехимии. В работах [1–3] показана возможность производства различных химических продуктов в некаталитических процессах непосредственно из легких газообразных углеводородов. Обсуждаются преимущества и возможность практической реализации таких технологий. Существующие газохимические процессы имеют высокую энерго- и капиталоемкость и позволяют получать широкий, но ограниченный ассортимент базовых продуктов. Перед газохимией стоит важная и сложная задача создания новых, более эффективных технологий.

Газообразные углеводороды также находят широкое применение в качестве топлива как для стационарных энергоустановок, так и на транспорте. Их использование в энергетике и перспективы развития газохимии объясняют постоянный интерес к исследованию процессов их горения и

окислительной конверсии, в том числе в базовые нефте- и газохимические продукты. Для повышения эффективности применения углеводородных газов в качестве топлива необходимо увеличивать полноту их сгорания, снижать объем экологически вредных выбросов, расширять пределы стабильного горения. Это, как и повышение эффективности использования углеводородных газов в качестве химического сырья, требует более глубокого исследования кинетики цепных процессов их окисления и конверсии в химические продукты. Экспериментальные исследования процессов окисления углеводородных газов проводят на различных экспериментальных установках, таких как проточные реакторы, ударные трубы, машины быстрого сжатия и другие. Интерпретация результатов, получаемых с использованием различного оборудования, требует адекватных кинетических моделей, учитывающих особенности используемой экспериментальной техники.

Пропан в ряду предельных углеводородов занимает особое место. С одной стороны, он является простейшим среди углеводородов, которые начинают проявлять общие черты с более тяжелыми алканами при химической конверсии как в низкотемпературном, так и в высокотемпературном диапазонах. С другой стороны, он является промежуточным звеном между легкими (CH_4 и C_2H_6) и тяжелыми (C_4H_{10} , C_5H_{12} и др.) алканами. Пропан и пропилен – базовые компоненты сжиженного нефтяного газа (СНГ) и нефтезаводских газов (НЗГ), определяющие их поведение в окислительных процессах и моторные свойства [4–7]. Изучение процессов их окисления и окисления содержащих их смесей позволит оптимизировать промышленные процессы, связанные с их получением и использованием, получить информацию о поведении в окислительных процессах других предельных и непредельных углеводородов и способствовать созданию надежных кинетических механизмов для анализа процессов конверсии СНГ и НЗГ.

Однако окислительная конверсия пропана в промышленных условиях может существенно отличаться от аналогичных процессов в небольших лабораторных реакторах, используемых для их изучения. Причина – в возможности значительного вклада гетерогенных процессов на поверхности лабораторных реакторов с высоким отношением площади поверхности реактора S к его объему V (S/V). Задача настоящей работы – анализ возможности адекватного кинетического описания процессов окисления пропана и содержащих его смесей в статических и проточных реакторах лабораторного масштаба в диапазоне температур 600–1100 К, наиболее интересном для создания новых газохимических технологий и анализа процессов воспламенения газомоторного топлива в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) с тем, чтобы эти результаты могли быть использованы и для анализа практически важных крупномасштабных процессов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Основу кинетических механизмов окисления всех углеводородов составляет механизм окисления простейшего из них – метана. Исторически сложилось так, что первоначально основной целью разработки механизмов окисления метана было описание процессов его горения и высокотемпературной конверсии. Количество публикаций по этому вопросу очень велико. Укажем лишь один из последних обзоров [8], посвященный выбору кинетического механизма для получения максимально точных результатов при разумных вычислительных затратах. Было показано, что результаты моделирования пламени метана по со-

кращенному механизму с 42 необратимыми реакциями хорошо согласуются с экспериментальными данными при использовании только 5% вычислительного времени, необходимого при работе с известным механизмом моделирования GRI-Mech 3.0 [9]. Однако такие редуцированные механизмы, хорошо характеризующие установившееся высокотемпературное пламя метана, значительно хуже описывают переходные процессы, такие как воспламенение, развитие которых происходит при более низких температурах.

В обзоре [10] обсуждаются аспекты численного моделирования химических процессов с акцентом на кинетические механизмы, описывающие окисление углеводородов. Рассматриваются детальные и редуцированные механизмы ряда процессов, которые позволяют достаточно точно описывать эксперименты как по воспламенению, так и по пиролизу различных углеводородов в высокотемпературном диапазоне ($T > 1100$ К). В то же время кинетика окисления углеводородов в низкотемпературном диапазоне ($T < 1100$ К) остается еще недостаточно хорошо исследованной.

Детальный кинетический механизм окисления различных углеводородов C_1 – C_2 – метана, этана, этилена, ацетилена, а также их кислородсодержащих производных: формальдегида, метанола, ацетальдегида и этанола, был предложен в работе [11]. Механизм был проверен для широкого диапазона начальных условий на таких разных расчетных моделях, как проточный реактор, ударная труба и реактор с полным перемешиванием. Моделирование проводили на базе программного пакета Chemkin Pro [12].

Что касается механизма окисления и горения собственно пропана, то в свое время было предложено большое число механизмов, описывающих этот процесс [13–19]. Однако, несмотря на большой интерес к процессам крекинга и окислительных превращений пропана, некоторые связанные с этими процессами вопросы до сих пор недостаточно исследованы. Одна из причин состоит в том, что многие кинетические механизмы окисления пропана, разработанные для процессов его горения в области высоких температур [15–19] не включают реакций, играющих важную роль в низкотемпературном диапазоне. Поэтому они в принципе непригодны для описания экспериментов в области $T < 1100$ К и процессов воспламенения. В настоящее время большинство работ по моделированию окисления легких углеводородов различных классов в области умеренных температур $T < 1100$ К выполняется с использованием коммерческой версии механизма AgamcoMech, содержащей 124 химических компонента и 766 реакций [20], который можно рассматривать как наиболее надежную основу для моделирования подобных процессов [21, 22].

Среди работ по низкотемпературному (500–1000 К) воспламенению пропан-воздушных и этан-воздушных смесей можно отметить работу [23]. Известный детальный механизм San Diego из 235 элементарных реакций между 40 химическими компонентами [24], который моделирует время воспламенения этих смесей в широком диапазоне условий для начальных температур выше примерно 1000 К, был пересмотрен и дополнен для описания двухстадийного воспламенения и явления отрицательного температурного коэффициента скорости реакции (ОТК), наблюдаемого при температуре ниже 1000 К. Это исследование показало, что механизм San Diego, модифицированный добавлением небольшого количества соответствующих элементарных актов, позволяет описать низкотемпературное воспламенение сложных углеводородных систем, а также их поведение в области ОТК.

В работах [25–31] эксперименты по самовоспламенению воздушных смесей пропана, этана и их смесей с метаном в статическом реакторе были описаны с помощью механизма NUIGMech 1.1 [32]. В работе [33] предложен кинетический механизм воспламенения и горения смеси пропана с воздухом, включающий 599 реакций с участием 92 химических компонентов. Механизм был протестирован на экспериментальных данных ($T_0 = 680–1900$ К, $P_0 = 0.17–30$ атм) по времени задержки воспламенения, а также конверсии пропана и изменению концентрации компонентов при пиролизе пропана. Полученные результаты сопоставлялись с расчетами по другим кинетическим механизмам [9] и [17]. Расчет ламинарной скорости пламени для всех кинетических механизмов проводили с использованием пакета программ CHEMKIN 4.0 [12].

Данные по наиболее важным элементарным стадиям процессов низкотемпературного горения и самовоспламенения углеводородов проанализированы в обзоре [34], в котором особый акцент был сделан на роли реакций алкилпероксильных и гидропероксильного радикалов. Разработка механизма, описывающего самовоспламенение пропана, пропилена и их смесей в широком диапазоне температур, давлений и составов смеси была проведена в работе [35]. Механизм был разработан на основе ряда известных в литературе кинетических механизмов, а также сравнения с экспериментальными данными по временам задержки воспламенения пропана из работы [36].

При моделировании времени задержки самовоспламенения с использованием механизмов AgamsoMech 3.0 [20] и NUIGMech 1.1 [32] в работе [37] анализ скорости процесса показал, что основной расход пропилена связан с его реакцией с гидроксильным радикалом, приводящей к образованию резонансно стабилизированного аллильно-

го радикала C_3H_5 . Константы скорости отрыва H-атома от пропилена радикалом OH приведены в экспериментальной работе [38].

Работа [36] показала, что механизм AgamsoMech 3.0 отражает тенденции реакционной способности и образования продуктов качественно лучше, чем другие механизмы, представленные в доступной литературе. Однако он переоценивает реакционную способность системы в области ОТК. В этой же работе анализируется механизм окисления пропилена, предложенный в работах Burke и соавт. [39, 40]. Был сделан вывод, что этот механизм не позволяет корректно предсказать реакционную способность пропана. Более удовлетворительные результаты при моделировании режима ОТК были получены при использовании механизма NUIGMech 1.1 [32].

Таким образом, хотя в настоящее время существует ряд детальных кинетических механизмов с высокими прогностическими возможностями для моделирования окисления метана при температурах ниже 1000 К [41], его смесей с углеводородами $C_1–C_5$ [30], а также этана [42], надежные и валидированные кинетические механизмы окисления более тяжелых алканов в этом диапазоне температур для описания процессов в проточных реакторах лабораторного масштаба практически отсутствуют. Большинство предложенных механизмов при $T_0 < 1100$ К не дает даже качественно-го согласия с экспериментальными результатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ОКИСЛЕНИЮ ПРОПАНА

Процессы окисления и крекинга пропана имеют большое значение для разработки новых технологий получения олефинов, являющихся сырьем крупнотоннажных химических производств. В настоящее время крекинг углеводородов – основной способ получения олефинов. Процесс проводят как в газовой фазе, так и в присутствии катализаторов. Использование катализаторов существенно увеличивает выход олефинов и снижает образование побочных продуктов. Однако каталитическое дегидрирование имеет ряд недостатков. Поскольку реакция обратима, выход продуктов дегидрирования ограничен термодинамическим равновесием, и для получения высокого выхода пропилена необходимы высокие температуры. При этом происходит интенсивное коксообразование на поверхности катализатора, что приводит к постепенному падению его активности. Газофазные некаталитические процессы крекинга углеводородов лишены этих недостатков, поэтому возможность их разработки привлекает внимание исследователей.

Для валидации разрабатываемых кинетических механизмов окислительной конверсии про-

пана могут быть использованы экспериментальные результаты по газофазной окислительной конверсии легких алканов C_2-C_5 в среде азота, гелия или метана при атмосферном давлении и температурах $500-750^\circ C$, представленные в работе [43]. Имеется большой массив экспериментальных данных по образованию продуктов окисления и пиролиза алканов в ударных трубах и проточных реакторах [44–46], которые также можно использовать для валидации разрабатываемых механизмов.

Интересный материал для анализа процессов сопряженного окисления пропана и других углеводородов дают эксперименты по некаталитической конверсии пропана в проточных двухсекционных реакторах [47–51]. В работах [47, 48] окисление пропана исследовали в широком диапазоне экспериментальных условий с использованием различных реакторов и разработали механизм, который адекватно описывает полученные экспериментальные результаты.

В работе [52] исследовали низкотемпературное окисление пропана в реакторе со струйным перемешиванием при атмосферном давлении. Методом CBS-QB3, реализованном в программном пакете Gaussian 09, были проведены расчеты термодинамических данных для молекул, радикалов и переходных состояний, рассчитаны кинетические параметры для реакций изомеризации алкоксильных радикалов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В СТАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

В работе проведено моделирование экспериментальных данных по газофазному окислению пропана в статическом реакторе при постоянном объеме ($P = 250$ Торр, $T = 623$ К) и соотношении реагентов $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, взятых из работы [53]. Расчеты проводили с использованием программы Chemkin 19.2, входящей в состав программного пакета ANSYS 19.2 [54]. Сначала рассматривали группу наиболее популярных современных механизмов окислительного превращения углеводородов: GRI-Mech 3.0 [9], San Diego [24], Aramco-Mech 3.0 [20] и близкий к нему механизм NUIG-Mech 1.1 [32].

Механизм San Diego [24], который включает 270 реакций с участием 58 химических компонентов, был ранее использован авторами работы [55], предложившими скелетный механизм окисления пропана, описывающий низкотемпературное горение и предсказывающий образование основных углеводородных продуктов в пламени с раздельной подачей реагентов. Первоначальный механизм [24] был уточнен и минимизирован до скелетного механизма из 122 реакций с участием 33 химических компонентов. Однако с точки зре-

ния возможности описания низкотемпературных процессов окисления углеводородов критически важным недостатком механизма San Diego является отсутствие в нем реакций алкилпероксильных радикалов RO_2 , хотя их важная роль при окислении углеводородов хорошо известна [56–58].

Давно известный механизм GRI-Mech 3.0 [9], включающий 325 реакций с участием 53 химических компонентов, так же как и механизм San Diego, не учитывает образования алкилпероксильных радикалов. Кроме того, в нем отсутствуют реакции образования таких практически важных продуктов, как оксиды этилена и пропилена.

Более приемлемыми для моделирования процессов окисления углеводородов при средних и низких температурах представляются родственные механизмы AramcoMech 3.0 [20], первоначальный вариант которого включает 3037 реакций с участием 581 компонента и NUIGMech 1.1 [32], исходный вариант которого включает 11279 реакций с участием 2746 компонентов. Именно эти механизмы были использованы при последующем моделировании.

В результате предварительного моделирования установлено значительное расхождение экспериментального значения времени протекания процесса и расчетной величины. В частности, согласно механизму AramcoMech 3.0 период индукции процесса окисления составляет 4 с при общей продолжительности менее 40 с, а механизм NUIGMech 1.1 предсказывает 5 и 70 с соответственно. В то же время экспериментальный период индукции составляет 20 с при общей продолжительности процесса 200 с. При этом наблюдаются и заметные расхождения концентраций продуктов реакции с расчетными значениями. Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по механизмам AramcoMech 3.0 и NUIGMech 1.1 результатами приведено в табл. 1. Как видно из табл. 1, расчет по механизму NUIGMech 1.1 дает значения максимальных концентраций более близких к экспериментальным данным по сравнению с AramcoMech 3.0.

Для того чтобы получить хорошее согласие экспериментальных данных и расчетных величин времени протекания процесса и максимальной концентрации продуктов окисления пропана механизм NUIGMech 1.1 был модифицирован. Из него были исключены реакции частиц, содержащих четыре и более атомов углерода, и добавлены реакции продолжения цепей с участием алкилпероксильных радикалов:

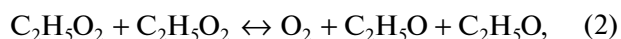
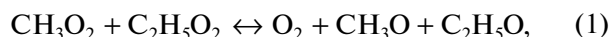
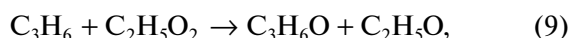
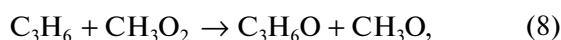
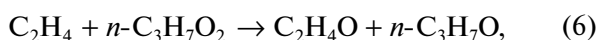
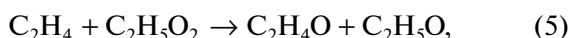
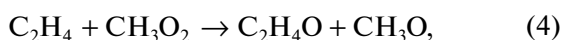


Таблица 1. Сравнение максимальной концентрации продуктов реакции окисления пропана, полученных экспериментально в статическом реакторе при $T = 623$ К, $P = 250$ Торр и $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ с расчетными значениями

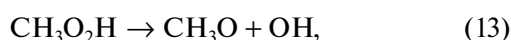
Продукт реакции	Максимальные концентрации $\cdot 10^7$, моль/см ³			
	эксперимент	механизм расчета		
		AramcoMech 3.0	NUIGMech 1.1	модифицированный NUIGMech 1.1
CH ₂ O	2.43	3.30	2.30	2.27
CH ₃ CHO	1.64	1.64	1.24	0.91
CH ₃ OH	3.21	7.01	3.80	2.93
C ₃ H ₆	4.17	3.01	4.10	4.10
CO	17.1	14.7	16.0	18.0
CO ₂	1.52	2.21	1.45	1.58
H ₂ O ₂	1.35	3.60	6.60	1.30
C ₂ H ₆	0.12	0.03	0.08	0.17
C ₂ H ₄	1.28	0.67	1.04	1.18
CH ₄	1.1	0.90	0.98	1.04
H ₂	0.38	0.60	0.46	0.45

а также реакции C₃H₇O₂ с CH₃O₂ и C₂H₅O₂ с константами скорости, равными константе скорости квадратичного взаимодействия радикалов CH₃O₂, взятой из исходного механизма NUIGMech 1.1. Также были добавлены реакции эпексидирования этилена и пропилена:



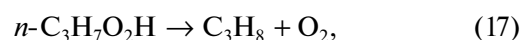
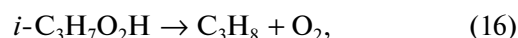
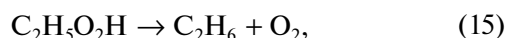
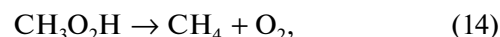
Экспериментально измеренные константы скорости эпексидирования этилена и пропилена алкилпероксильными радикалами взяты из работы [59].

Важную роль в процессах окисления углеводов играют реакции разветвления, поэтому в механизм NUIGMech 1.1 была добавлена реакция мономолекулярного распада метилгидропероксида:

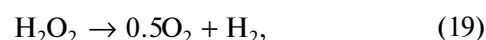
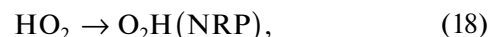


с константой скорости реакции, взятой из кинетической схемы AramcoMech 3.0 [20].

Поскольку при низких давлениях заметную роль играют реакции, протекающие на стенках реактора, механизм был дополнен рядом гетерогенных реакций, в частности, реакциями гетерогенно-го нерадикального распада гидропероксидов:



а также реакциями гетерогенной гибели гидропероксильного радикала и пероксида водорода, формально представленными реакциями вида



где NRP (non-radical products) – нерадикальные продукты, образующиеся в результате гетерогенных превращений.

В связи с тем, что кинетические данные по указанным гетерогенным реакциям отсутствуют, константы их скорости k_{het} рассчитывали по формуле

$$k = (1/4) \gamma v S/V, \quad (20)$$

где $v = (8k_B T / \pi M_m)$ – средняя скорость теплового движения частиц, M_m – молярная масса, k_B – константа Больцмана, γ – вероятность захвата частицы поверхностью реактора, S и V – внутренняя поверхность и объем реактора соответственно.

Коэффициент аккомодации γ при соударении активных частиц с поверхностью молибденового

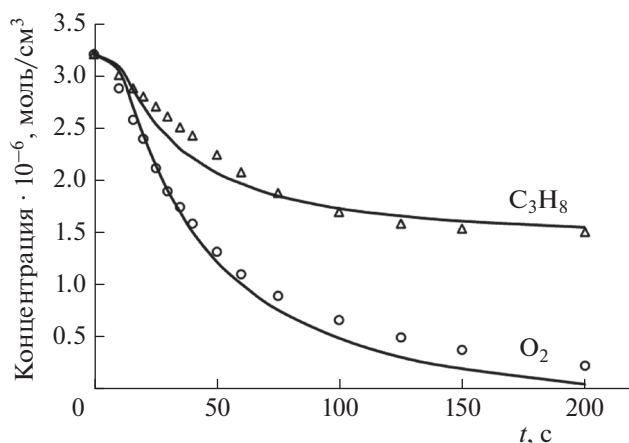


Рис. 1. Расчет кинетики расхода пропана и кислорода в статическом реакторе с использованием модифицированного механизма NUIGMech 1.1: — результаты моделирования, сплошные линии, точки — экспериментальные данные. $P = 250$ Торр, $T = 623$ К, соотношение реагентов — $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$.

и кварцевого стекла обычно меняется в пределах $\gamma \approx 10^{-5} - 10^{-2}$ [60]. Значения γ из отмеченного интервала подбирали для получения удовлетворительного согласия с экспериментальными данными и с учетом существенного различия значений для радикальных и молекулярных реакционных интермедиатов.

Дополненные стадии продолжения цепи в реакциях пероксильных радикалов между собой и в реакциях эпоксидирования с их участием, в результате которых пероксильные радикалы, являющиеся источниками гидропероксидов, трансформируются в алкоксильные, а также реакции гетерогенной дезактивации гидропероксидов, пероксида водорода и гидропероксильного радикала сдерживают образование пероксильных радикалов и пероксидных соединений. В результате этого регулируется скорость автоиницирования — вырожденного разветвления цепей и скорость реакции в целом.

Применение модифицированного нами механизма NUIGMech 1.1 позволило достаточно точно описать кинетику расходования исходных реагентов — пропана и кислорода (рис. 1). Максимальные концентрации продуктов, полученные на основе модифицированного механизма NUIGMech 1.1, приведены в табл. 1.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, модифицированный механизм NUIGMech 1.1 демонстрирует хорошее соответствие расчетных максимальных значений концентрации продуктов окисления пропана и экспериментальных результатов. Единственным продуктом, для которого не удалось получить хорошего соответствия с экспериментом, является ацетальде-

гид. Одной из возможных причин этого может быть неучтенная в модифицированном механизме возможность гетерогенных процессов его образования и расхода в реальном реакторе. Рассчитанная суммарная концентрация алкилпероксильных радикалов составляет $2.12 \cdot 10^{-10}$ моль/см³. Экспериментально измеренная концентрация алкилпероксильных радикалов при окислении пропана составляет $(0.5 \div 2.9) \cdot 10^{-10}$ моль/см³ [57, 61–63].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

Также была проанализирована возможность адекватного описания окислительного крекинга пропана в проточном лабораторном реакторе в диапазонах температур 773–1023 К и давлений 1–2 атм. Начальное соотношение пропан/кислород лежало в диапазоне $\sim 1-3$. Длина реактора составляла 350 мм, внутренний диаметр — 14 мм. Отношение площади внутренней поверхности реактора к его объему (S/V) в рабочей части с учетом поверхности “карманов” для термпар составляло 5.4 см^{-1} . Реактор нагревался тремя независимыми электронагревателями, что позволяло поддерживать постоянный температурный профиль по длине высокотемпературной зоны реактора, которая составляла 200 мм. Более подробное описание лабораторной установки приведено в работах [43, 64].

Полученные экспериментальные температурные зависимости изменения концентрации реагентов и основных продуктов окисления пропана на выходе из реактора показаны на рис. 2 символами. Там же приведены результаты моделирования на основании специально отобранных, наиболее адекватных из опубликованных в литературе механизмов San Diego [24] и UBC [65], которые точнее других отражали полученную температурную зависимость.

Одним из наиболее важных параметров окисления пропана является максимально достигаемая концентрация пропилена. Практически все модели показывают достижение максимума концентрации пропилена в области температур 825–850 К. Для кинетической модели San Diego и ряда других температура, при которой наблюдается концентрационный максимум, соответствует ~ 873 К, что ниже экспериментальной на ~ 50 К (рис. 3). Поскольку все традиционные газофазные модели дают более низкую температуру начала реакции по сравнению с экспериментальными значениями, что наблюдалось и в работе [66], было сделано предположение о необходимости учета процессов на поверхности лабораторного реактора.

Согласно данным работы [66], окисление легких алканов протекает по цепному механизму

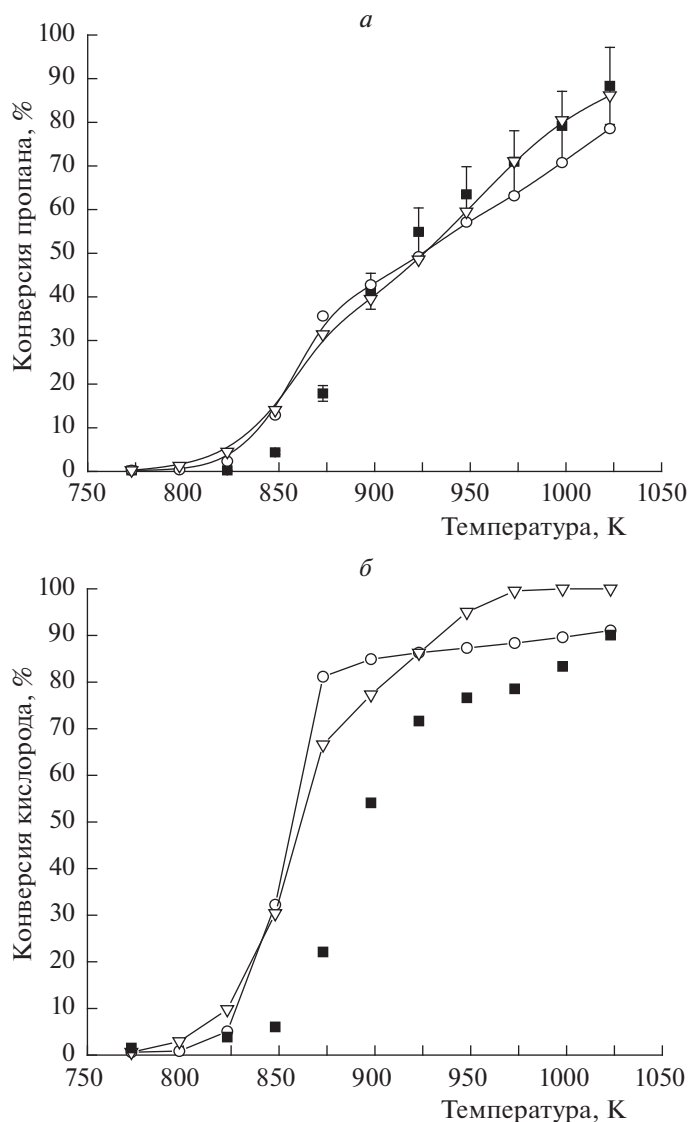


Рис. 2. Температурная зависимость конверсии пропана (а) и кислорода (б): экспериментальные данные (■), результаты моделирования по механизмам San Diego (○) и UBC (▽); $P = 1$ атм. $[C_3H_8]_0 = 5.6\%$, $[O_2]_0 = 1.9\%$, газ-разбавитель – азот, время пребывания газовой смеси в реакторе $\tau = 2.02 \pm 0.05$ с.

с вырожденным разветвлением цепей в результате образования и распада пероксида водорода H_2O_2 , образующегося в результате взаимодействия гидропероксильного радикала HO_2^{\bullet} с алканом, с последующим разложением пероксида водорода на гидроксильные радикалы OH^{\bullet} . Необходимость учета гетерогенных процессов при окислении этана, а следовательно и других легких алканов, обоснована в работе [67]. Там же была предложена методика такого учета, в том числе расчета коэффициентов аккомодации γ_i для взаимодействия соответствующих молекул с кварцевой поверхностью реактора. Поэтому показавший при предварительном анализе наилучшую описательную способность газозависимый ме-

ханизм NUIGMech 1.1 [32] был дополнен тремя гетерогенными реакциями с участием радикалов HO_2^{\bullet} и молекул H_2O_2 , CO , которые обеспечивают превращение на поверхности реактора пероксидных радикалов и пероксида водорода в молекулы воды и кислорода, а монооксида углерода – в диоксид углерода:



где индекс “s” означает частицу, связанную с поверхностью. При этом полагали, что HO_{2s} и CO_s непосредственно на поверхности реактора пре-

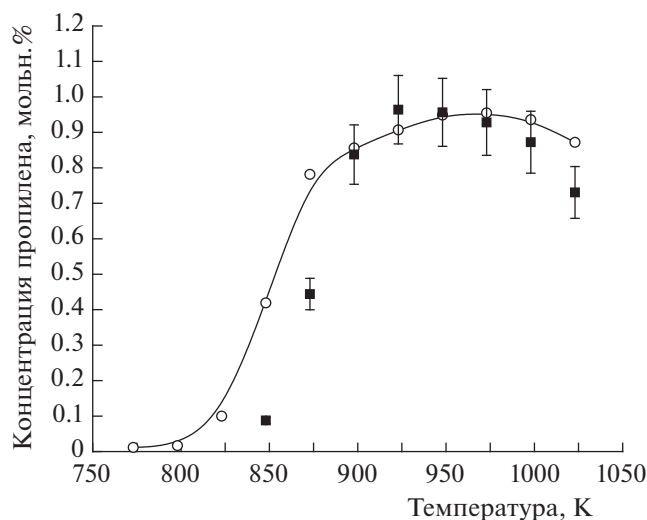


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации пропилена при окислительном крекинге пропана: экспериментальные данные (■), результаты моделирования по механизму San Diego (○); $P = 1$ атм, $[C_3H_8]_0 = 5.6\%$, $[O_2]_0 = 1.9\%$, газ-разбавитель – азот, время пребывания газовой смеси в реакторе $\tau = 2.02 \pm 0.05$ с.

вращаются в H_2O , O_2 и CO_2 , которые в результате десорбции практически мгновенно по сравнению с характерными временами изменения газофазных концентраций HO_2^* , H_2O_2 и CO возвращаются в газовую фазу.

Расчет соответствующих констант скорости и коэффициентов аккомодации частиц на поверхности для описания экспериментальных результатов по окислению пропана в кварцевом реакторе проводили по методике, описанной в работах [67–69]. Моделирование проводили в программной среде российского программного комплекса CWB 4.3 [70] на модели изотермического реактора идеального вытеснения (Plug-flow reactor).

Значения коэффициентов аккомодации частиц на поверхности реактора γ_i для трех гетерогенных реакций (21)–(23) подобраны согласно методике, описанной в работе [67], приведены ниже:

$$\gamma(HO_2) = 2 \cdot 10^{-3},$$

$$\gamma(H_2O_2) = 1.1 \cdot 10^{-4},$$

$$\gamma(CO) = 6.7 \cdot 10^{-8}.$$

Результаты моделирования по механизму NUIGMech 1.1, дополненному гетерогенными стадиями, хорошо описывают экспериментальные результаты, что наглядно демонстрирует рис. 4 из работы [69]. Этот факт является весомым аргументом в пользу необходимости учета гетеро-

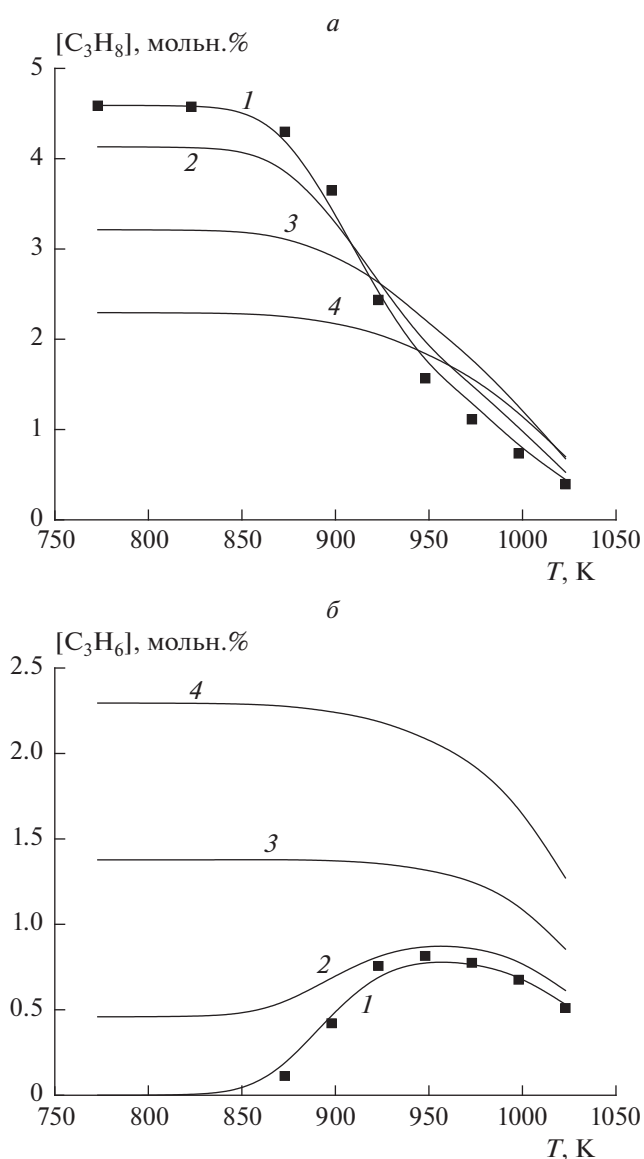


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации пропана (а) и пропилена (б) при окислении смеси $[C_3H_8]_0 + [C_3H_6]_0 = 4.59\%$, $[O_2]_0 = 2.49\%$: линии – результаты моделирования с использованием модифицированного механизма NUIGMech 1.1 (см. табл. 2) при $\alpha_{C_3H_6}$ (%): 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4); символы – экспериментальные данные при $\alpha_{C_3H_6} = 0$. $P = 1$ атм, газ-разбавитель – азот.

генных реакций в реакторах лабораторного масштаба.

Таким образом, дополнение газофазного механизма NUIGMech 1.1 реакциями, описывающими наиболее важные гетерогенные процессы на поверхности реактора, на ~ 50 К повышает расчетную температуру начала быстрого роста конверсии реагентов по сравнению с традиционным газофазным механизмом, что позволяет количественно согласовать результаты расчетов с экспе-

Таблица 2. Гомогенные и гетерогенные реакции, добавленные в механизм NUIGMech 1.1 для моделирования процесса окисления пропана

Реакция	A	B	E
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1.40E+016	-1.61E+000	1.86
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1.40E+016	-1.61E+000	1.86
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	1.40E+016	-1.61E+000	1.86
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{RO}$	0.97E+011	0.00	13.76
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{RO}$	1.86E+011	0.00	11.75
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	6.31E+014	0.00	42.3
$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	3.01E+012	0.00	11.92
$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	3.01E+012	0.00	11.92
$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	3.01E+012	0.00	11.92
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{C}_3\text{H}_7$	0.70E+001	0.00	0.00
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	0.12E+000	0.00	0.00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	0.12E+000	0.00	0.00
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$	0.50E+000	0.00	0.00
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$	0.50E+000	0.00	0.00
$\text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{H} (\text{NRP})$	2.00E+000	0.00	0.00
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$	0.10E+000	0.00	0.00
$\text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_{2s}$	2.97E-2	1.13	509.0
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{2s}$	3.76E-1	0.50	320.0
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}_s$	2.49E-4	0.50	0.0

Примечание: R – радикалы CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$.

риментальными данными. Учет гетерогенных процессов с участием других радикалов (H^\bullet , OH^\bullet и др.), играющих важную роль в газофазном механизме оксикрекинга, также как и при оксикрекинге этана [67], не оказывал заметного влияния на результаты, видимо, из-за значительно более высокой скорости газофазных процессов с их участием.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА ПРИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Моделирование экспериментов в статическом и в проточном лабораторных реакторах показало, что модифицированный кинетический механизм NUIGMech 1.1 может служить основой для прогнозирования процессов окисления пропана в лабораторных реакторах при сравнительно низких температурах, а также управления этими процессами. Но с учетом всех сделанных выводов оригинальный газофазный механизм NUIGMech 1.1 [32] необходимо дополнить гетерогенными стадиями, а также реакциями с участием алкилпероксильных радикалов, реакциями эпоксидирования этилена и пропилена и реакцией мономолекулярного рас-

пада метилгидропероксида. Добавленные в механизм реакции с соответствующими константами скорости для трехпараметрической формы уравнения Аррениуса вида

$$k = AT^B \exp(-E/RT), \quad (24)$$

представлены в табл. 2.

С использованием полученного модифицированного механизма было проведено моделирование процесса окисления пропан-пропиленовой смеси при разной доле пропилена $\alpha_{\text{C}_3\text{H}_6} = [\text{C}_3\text{H}_6]_0 / ([\text{C}_3\text{H}_8]_0 + [\text{C}_3\text{H}_6]_0)$ (рис. 4). Приведенные на рис. 4 результаты показывают, что, вопреки ожиданиям, при совместном (сопряженном) окислении пропана и пропилена в указанных выше условиях эти углеводороды практически не оказывают влияния на конверсию друг друга, которая протекает для обоих компонентов достаточно независимо. Видимо, подобного поведения следует ожидать при окислении в подобных условиях и этан-этиленовых смесей, что подтверждается экспериментами по окислительному крекингу этан-этиленовых смесей при давлениях 1–3 атм [71, 72].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что представленные на сегодня в литературе механизмы окисления легких алканов NUIGMech 1.1 и AramcoMech 3.0 являются хорошей базой для описания газофазных процессов окисления и пиролиза пропана при умеренных (< 1100 K) температурах, хотя продолжается уточнение кинетических параметров отдельных реакций [72]. Однако для количественного согласования расчетных и экспериментальных данных, получаемых в реакторах лабораторного масштаба, необходимо учитывать ряд процессов, протекающих с участием активных промежуточных компонентов на поверхности реактора. Кроме того, при окислении и пиролизе пропана заметную роль играют реакции продолжения цепей с участием алкилпероксильных радикалов, в то время как реакции образования тяжелых углеводородных молекул и их дальнейшие превращения слабо влияют на конверсию пропана, поэтому их можно исключить из рассмотрения.

Результаты моделирования с использованием модифицированного указанным образом механизма NUIGMech 1.1 для работы с лабораторными реакторами показывают, что, вопреки экспериментальным наблюдениям при использовании двухсекционных реакторов [48–51], при совместном (сопряженном) окислении пропана и пропилена в условиях данной работы эти углеводороды практически не оказывают взаимного влияния на конверсию друг друга.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках совместного научно-го проекта № 20-53-05001 и Комитета по науке Республики Армения по проекту 20RF-002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arutyunov V.S. // Rev. Chem. Eng. 2019. V. 37. P. 99; <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0057>
2. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В. // Катализ в пром-сти. 2021. Т. 21. № 4. С. 227; <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-4-227-237>
3. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Zimin Y.S. et al. // Chem. Eng. Res. Des. 2021. V. 175. P. 250; <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.009>
4. Kriek M., Günther M., Pischinger S., Kramer U., Thewes M. // SAE Intern. J. Engines. 2016. V. 9. № 1. P. 237; <https://doi.org/10.4271/2015-01-1947>
5. Morganti K.J., Brear M.J., da Silva G., Yang Y., Dryer F.L. // Proc. Combust. Inst. 2015. V. 35. P. 2933; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.070>
6. Morganti K.J., Foong T.M., Brear M.J. et al. // Fuel. 2013. V. 108. P. 797; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.072>
7. Ramalingam A.K., Kriek M., Pischinger S., Heufer K.A. // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 2323; <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03695>
8. Zettervall N., Fureby C., Nilsson E.J.K. // Fuels. 2021. V. 2. P. 210; <https://doi.org/10.3390/fuels2020013>
9. GRI-Mech 3.0 // http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/releases.html
10. Curran H.J. // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. № 1. P. 57; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.054>
11. Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. // Intern. J. Chem. Kinet. 2013. V. 45. P. 638; <https://doi.org/10.1002/kin.20802>
12. Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. et al. "CHEMKIN Release 4.0". San Diego, CA, USA: Reaction Design, Inc., 2004.
13. Leungand K.M., Lindstedt R.P. // Combust. and Flame. 1995. V. 102. № 1. P. 129; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00254-P](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00254-P)
14. Refael S., Sher E. // Ibid. 1989. V. 78. № 3. P. 326; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(89\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(89)90021-7)
15. Starik A.M., Titova N.S., Yanovskii L.S. // Kinet. Catal. 1999. V. 40. № 1. P. 7.
16. Petrova M.V., Williams F.A. // Combust. and Flame. 2006. V. 144. № 3. P. 526; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.07.016>
17. Konnov A.A. // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. Pap. 317.
18. Koert D.N., Pitz W.J., Bozzelli J.W., Cernansky N.P. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. P. 633; [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80270-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80270-0)
19. Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.-C. // Intern. J. Chem. Kinet. 1992. V. 24. № 9. P. 813; <https://doi.org/10.1002/kin.550240906>
20. AramcoMech version 3.0, 2018; <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>
21. Savchenko V.I., Zimin Ya.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // J. CO₂ Util. 2021. V. 47. P. 101490; <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>
22. Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 520; <https://doi.org/10.31857/S0028242121040079>
23. Prince J.C., Williams F.A. // Combust. Flame. 2012. V. 159. № 7. P. 2336; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.02.012>
24. The San Diego Mechanism; <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
25. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2015. Т. 8. № 1. С. 42.
26. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 2. С. 23.
27. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 4. С. 15; <https://doi.org/10.15372/FGV20160402>

28. Трошин К.Я., Никитин А.В., Беляев А.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 5. С. 17; <https://doi.org/10.15372/FGV20190502>
29. Арутюнов А.В., Беляев А.А., Никитин А.В., Трошин К.Я., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 3. С. 14; <https://doi.org/10.30826/CE19120302>
30. Arutyunov A.V., Troshin K.Ya., Nikitin A.V., Belyaev A.A., Arutyunov V.S. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. P. 012153; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1141/1/012153>
31. Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A. et al. // Chem. Eng. J. 2020. V. 381. P. 122706; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706>
32. NUIGMech 1.1; <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>
33. Titova N.S., Kuleshov P.S., Starik A.M. // Combust. Explos. Shock Waves (Novosibirsk). 2011. V. 47. № 3. P. 249; <https://doi.org/10.1134/S0010508211030014>
34. Zádor J., Taatjes C.A., Fernandes R.X. // Prog. Energy. Combust. Sci. 2011. V. 37. P. 371; <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01071>
35. Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., Curran H., Heufer R.A. // Combust. and Flame. 2021. V. 223. P. 361; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.015>
36. Ramalingam A., Fenard Y., Heufer A. // Ibid. 2020. V. 211. P. 392; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.015>
37. Zhou C.-W., Li Y., Burke U. et al. // Ibid. 2018. V. 197. P. 423; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.08.006>
38. Badra J., Khaled F., Giri B.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 24477; <https://doi.org/10.1039/C4CP04322G>
39. Burke S.M., Metcalfe W., Herbinet O. et al. // Combust. and Flame. 2014. V. 161. P. 2765; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.05.010>
40. Burke S.M., Burke U., McDonagh R. et al. // Ibid. 2015. V. 162. P. 296; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.07.032>
41. Беляев А.А., Никитин А.В., Токталиев П.Д. и др. // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 1. С. 19; <https://doi.org/10.30826/ce18110102>
42. Naik C.V., Dean A.M. // Combust. and Flame. 2006. V. 145. P. 16; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.12.006>
43. Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Yu., Strekova L.N. // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 9; <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.009>
44. Davidson D.F., Herbon J.T., Horning D.C., Hanson R.K. // Intern. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. № 12. P. 775; <https://doi.org/10.1002/kin.10000>
45. Lifshitz A., Frenklach M. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 7. P. 686; <https://doi.org/10.1021/j100574a004>
46. Кталхерман М.Г., Намятов И.Г., Емелькин В.А., Поздняков Б.А. // Теплофизика высоких темпера-тур. 2009. Т. 47. № 5. С. 741; <https://doi.org/10.1134/S0018151X09050137>
47. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Арсентьев С.Д. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 29; <https://doi.org/10.7868/S0207401X15040147>
48. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Арсентьев С.Д. и др. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 612; <https://doi.org/10.7868/S0028242116060174>
49. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 30; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16110078>
50. Arutyunov V., Pogosyan N., Pogosyan M. Et al. // Chem. Eng. J. 2017. V. 329. P. 231; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.109>
51. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В. и др. Коллективная монография. Технологическое горение / Под ред. Алдошина С.М. М.: Изд-во РАН, 2018. С. 114; <https://doi.org/10.31857/S9785907036383000005>
52. Cord M., Husson B., Huerta J.C.H. et al. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 12214; <https://doi.org/10.1021/jp309821z>
53. Поладян Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. Механизм окисления пропана в области отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции. Ереван: Ереванский ун-т, 1976.
54. Программный продукт ANSYS Academic Research CFD. Лицензия ФИЦ ХФ РАН идентифицируется по Customer ID:1080307.
55. Kuang C.L., Chuang-Te C. // Fuel. 2017. V. 203. P. 102; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.064>
56. Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentyev S.D. // Combust. and Flame. 1981. V. 43. P. 221; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
57. Поладян Е.А., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Манташян А.А. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 304.
58. Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 206; <https://doi.org/10.31857/S0028242120020057>
59. Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 456.
60. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
61. Mantashyan A.A., Gookasyan P.S., Sayadyan R.H. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 11. № 3. P. 225; <https://doi.org/10.1007/BF02067830>
62. Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. Сб. "Химия и хим. технология". Ереван: Изд-во Ереванского ун-та, 1983. Выпуск 2. С. 15.
63. Манташян А.А. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 4. С. 75.
64. Дмитрук А.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 3. С. 21.

65. *Huang J., Bushe W.K.* // *Combust. and Flame.* 2006. V. 144. P. 74;
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.06.013>
66. *Miller J.A., Klippenstein S.J.* // *Intern. J. Chem. Kinet.* 2001. V. 33. P. 654;
<https://doi.org/10.1002/kin.1063>
67. *Брюков М.Г., Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 6. С. 666;
<https://doi.org/10.31857/S0453881121060022>
68. *Паланкочева А.С., Зимин Я.С., Брюков М.Г., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // *Горение и взрыв.* 2021. Т. 14. № 4. С. 42;
<https://doi.org/10.30826/CE21140405>
69. *Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 6. С. 7;
<https://doi.org/10.31857/s0207401x22060097>
70. *Chemical Workbench 4.3*; <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/>
71. *Озерский А.В., Старостин А.Д., Никитин А.В., Арутюнов В.С.* // *Горение и взрыв.* 2022. Т. 15. № 1. С. 30;
<https://doi.org/10.30826/ce22150104>
72. *Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. (в печати).

УДК 541.127

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ Н, О И N НА КВАРЦЕ

© 2022 г. С. Н. Козлов^{1*}, Б. Е. Жестков²¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия²Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского, Жуковский, Россия

*E-mail: kozlovse@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022;

после доработки 29.04.2022;

принята в печать 20.05.2022

Проведены экспериментальные исследования процессов гетерогенной рекомбинации атомов Н, О и N на кварце при давлениях в реакторе, близких к атмосферному на высотах 60–70 км. Дано описание экспериментальной установки для определения эффективной вероятности γ гетерогенной рекомбинации атомов с применением резонансно-флуоресцентной спектроскопии. Методика измерений позволяет одновременно попарно регистрировать концентрации атомов Н, О, N с чувствительностью 10^8 – 10^{14} частиц/см³. Особое внимание уделено влиянию состава смеси газов, температуры и давления на величину вероятности рекомбинации атомов на кварцевых поверхностях образца и реактора. Получены экспериментальные данные по вероятностям рекомбинации атомов N, H, O на нагреваемой поверхности образца кварца в диапазоне температур 293–965 К. Предложены вероятные механизмы процесса рекомбинации, связанные с определенными поверхностными активными центрами. Определены диапазоны изменения энергий активации по вероятностям протекающих процессов рекомбинации.

Ключевые слова: гетерогенная рекомбинация атомов, резонансно-флуоресцентная спектроскопия, кварцевый реактор, вероятность рекомбинации, перекрестная рекомбинация, поверхностный активный центр, центр катализа.

DOI: 10.31857/S0207401X22110061

ВВЕДЕНИЕ

При взаимодействии диссоциированного газа с твердой поверхностью гетерогенная рекомбинация атомов является одним из основных процессов. Она играет важную роль в ряде химических технологий и процессов теплообмена с окружающей средой при орбитальном движении и при входе в плотные слои атмосферы аэрокосмических аппаратов [1–13]. Рекомбинация на поверхности космического аппарата атомов, образующихся в сильной головной ударной волне, может приводить к значительному увеличению теплового потока (до четырех раз) [7]. Использование на таких объектах в качестве внешнего теплозащитного покрытия материалов с низкой каталитической активностью к рекомбинационным процессам позволяет существенно снизить тепловой поток. В связи с этим технология производства теплозащитных покрытий для космических аппаратов предполагает создание поверхностной боросиликатной пленки, состоящей в основном (94%) из SiO₂ и обладающей низкой ка-

талитической активностью. Поэтому исследования реакций рекомбинации атомов водорода, кислорода и азота на кварцевой поверхности представляют большой интерес для получения экспериментальных данных и создания математических моделей теплообмена в различных ситуациях полета и вхождения аэрокосмических аппаратов в плотные слои атмосферы.

В верхних слоях атмосферы, кроме основных компонентов O, O₂ и N₂, присутствуют другие газы, но в гораздо меньших количествах. Среди их многочисленного разнообразия можно выделить легкие водородсодержащие газы H, H₂, CH₄, NH₃, H₂O, связанные с работой двигателей, поэтому присутствие весомого количества атомарного водорода в экспериментах можно считать обоснованным. На высотах 200–500 км в атмосфере преобладает атомарный кислород и его рекомбинация вносит существенный вклад в теплообмен летательных аппаратов. В верхних слоях атмосферы присутствуют также мельчайшие частицы пыли природного и антропогенного происхож-

дения, включая частицы двуокиси кремния — продукта вулканической деятельности и пустынных песчаных бурь, и эрозийные частицы самих аппаратов от газодинамического воздействия атмосферы. Данные газы и частицы влияют на формирование структуры поверхности аэрокосмических аппаратов, входящих с большой скоростью в атмосферу Земли.

В результате соударений и трения мельчайших частиц о поверхность теплозащитного слоя летательного аппарата, покрытого тонкой пленкой SiO_2 , влияния температуры и состава атмосферы, на поверхности образуются и стабилизируются дефекты различных типов. К таким дефектам относятся поверхностные радикалы, парамагнитные центры $\equiv\text{Si}^\cdot$ и $\equiv\text{Si}-\text{O}^\cdot$ — продукты гомолитического разрыва силоксановых связей и диамагнитные центры, включающие двухкоординированные атомы кремния $=\text{Si}$: [14–16]. Парамагнитные центры могут вступать в реакции с молекулами окружающей газовой атмосферы, в том числе и воды. Диамагнитные центры, концентрация которых обычно более чем на порядок выше парамагнитных, являются активными акцепторами свободных радикалов из газовой фазы [14–16]. Изученные свойства структурных образований на поверхности кварца позволяют предложить более вероятные механизмы взаимодействия системы газ–поверхность, опираясь на формализованные механизмы процессов гетерогенной рекомбинации Ленгмюра–Хиншельвуда и Райдила–Или (Eley–Rideal).

Исследованию процесса гетерогенной рекомбинации атомов посвящен ряд работ [1–10, 17–21]. Однако данные по вероятности гетерогенной рекомбинации, даже для основных материалов, весьма ограничены и их разброс велик. По-видимому, определяющими здесь являются не полностью воспроизводимые условия эксперимента, в которых эти данные получены. Недостаточно исследованы зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации от температуры поверхности, состава и давления реагирующей среды. Поэтому в реальных условиях речь может идти только о наблюдаемой вероятности гетерогенной рекомбинации.

Кварц SiO_2 является одним из химически инертных материалов. Тем не менее, его поверхность обладает некоторой каталитической активностью, которая зависит не только от способа получения, но и от условий обработки кварца. Весьма важным является состояние поверхности, в частности, ее загрязнение, наличие и состояние адсорбционных слоев. Поэтому весьма актуальным является изучение гетерогенной рекомбинации в контролируемых условиях. Кроме того, в литературе практически нет сведений о взаимном влиянии процессов гетерогенной рекомбинации

атомов N, H и O, происходящих одновременно на одной и той же поверхности [21]. Часть таких процессов на поверхности кварцевого реактора при горении водород-кислородных смесей весьма схожа по своей природе с гетерогенными процессами рекомбинации активных частиц. Первые исследования взаимного влияния процессов рекомбинации атомов были проведены нами [21, 22] при изучении гетерогенной рекомбинации атомов N, O и H. В работе [22] было обнаружено значительное увеличение наблюдаемого времени жизни атомов H и O над кварцевой поверхностью при включении в процесс гетерогенной рекомбинации атомарного азота. Этот факт объяснили выбросом в объем сорбированных атомов H и O при протекании на поверхности сильной экзотермической реакции рекомбинации с образованием прочной молекулы N_2 .

Среди всех изученных материалов наибольшей каталитической активностью обладают металлы и, несколько меньшей — их окислы. Каталитические материалы проявляют свои свойства очень избирательно, например, материал кварц проявляет инертность в отношении реакции гетерогенной рекомбинации, но катализирует гетерогенную реакцию окисления водорода, что необходимо учитывать при описании пределов воспламенения водорода [23]. Материал MgO значительно меньше катализирует реакцию окисления водорода, но весьма активен при катализе гетерогенной рекомбинации атомов.

Вероятность гетерогенной рекомбинации (γ) может быть определена по величине теплового потока или по изменению концентрации атомов в проточных и замкнутых системах. Наиболее часто эти методы применяют в экспериментах при значениях γ , равных соответственно $1-10^{-2}$, $10^{-2}-10^{-4}$, $10^{-4}-10^{-6}$. В большинстве работ гетерогенную рекомбинацию атомов исследовали в проточных системах с генерацией атомов в тлеющем ВЧ- и СВЧ-разрядах. Детектирование атомов проводили методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), абсорбционной спектроскопии, резонансно-флуоресцентной спектроскопии (РФС) и каталитическими зондами. Вероятность гетерогенной рекомбинации в этих экспериментах определяли по спаду концентрации атомов в потоке диссоциированного газа через цилиндрическую трубку (образец). В данном случае для определения концентрации атомов внутри образца использовано следующее выражение:

$$n = n_0 \exp(-\gamma c l / v d). \quad (1)$$

Здесь n_0 и n — концентрации атомов на входе в трубку и на расстоянии l от входа, $c = (8kT/\pi m)^{1/2}$ — тепловая скорость атомов, d — диаметр трубки, v — скорость газа в трубке. Предполагается, что измене-

Таблица 1. Параметры счетчиков-фотоприемников

Регистрируемый атом	Газ наполнитель, об. %	Рабочий газ, об. %	Потенциал ионизации, Эв	Материал входного окна	Газовый фильтр	Общее давление, кПа	Полоса пропускания, нм
H	Ar, 90	NO, 10	9.22	MgF ₂	O ₂	29.3	121.0–122.0
N	Ar, 98%	C ₂ H ₅ Br, 2	10.33	MgF ₂	–	29.3	113.0–120.5
O	Ar, 90%	NO, 10	9.22	CaF ₂	–	29.3	125.0–134.5

ниями давления и температуры газа вдоль трубки можно пренебречь. Выражение (1) справедливо для достаточно низких значений давления и γ , удовлетворяющих условию из работы [3]: $\gamma P(\text{Па})d(\text{см}) \ll 0.2$. При более высоких значениях γ скорость процесса рекомбинации ограничивается диффузией частиц к стенкам и выражение (1) дает завышенную величину спада концентраций атомов вдоль трубки. Вклад процессов объемной рекомбинации атомов (за счет тримолекулярных реакций) при давлениях 10–100 Па невелик и им можно пренебречь. Подробный обзор методов можно найти в работах [24, 25].

С развитием резонансно-флуоресцентной спектроскопии (РФС) появилась возможность прямого получения информации о концентрациях атомов в диапазоне от 10^8 до 10^{14} частиц/см³ в условиях опытов. Подбирая материал реактора с малым коэффициентом рекомбинации на поверхности, можно получить систему с очень малой константой гетерогенной гибели атомов [22, 26]. Вводя исследуемый образец в реактор и измеряя изменившуюся константу гетерогенной гибели, можно определить вероятность рекомбинации атомов на поверхности исследуемого материала. Поскольку механизмы процессов на поверхности с участием атомов недостаточно изучены, здесь отождествляются понятия гетерогенной рекомбинации атомов с исчезновением их из объема за счет контакта с поверхностью. Поскольку атомы регистрируются в объеме реактора, нельзя не учитывать влияния объемных реакций на исчезновение и появление атомарных частиц. Степень влияния газового состава в реакторе, температуры и давления на определение вероятности гетерогенной рекомбинации атомов и является предметом обсуждения в данной статье. Эти данные нужны для модельных расчетов условий теплообмена с окружающей средой тел, входящих в атмосферу Земли с гиперзвуковой скоростью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и методика исследований

Кратко изложим основные подходы в методе резонансно-флуоресцентной спектроскопии ато-

мов [21], используемого для экспериментального определения вероятности их рекомбинации на поверхности кварца.

Излучение резонансных переходов атомов азота, водорода и кислорода лежит в спектральной области вакуумного ультрафиолета. Для атомов азота это переход при $\lambda = 120$ нм ($^4P-^4S$), для водорода (линия L_{α}) – $\lambda = 121.6$ нм (переход $^2P-^2S$), для кислорода – $\lambda = 130.2$ и 130.5 нм (переход $^3S-^3P$). Для возбуждения резонансных переходов в атомах в экспериментах применяли газоразрядные источники резонансного излучения, с возбуждением от СВЧ-генератора. В качестве приемников резонансного излучения атомов использовали счетчики Гейгера–Мюллера в режиме счета фотонов в спектральной области вакуумного ультрафиолета. Для регистрации излучения частиц применяли счетчики одинаковой конструкции [21], но наполненные разными рабочими газами и с разной входной оптикой. Параметры счетчиков-фотоприемников представлены в табл. 1.

“Плато” пропорционального счета в предразрядном режиме для счетчиков соответствует напряжению на электродах ионизационной камеры 1050–1250 В. В этом режиме количество импульсов напряжения, снимаемых с нагрузки счетчика, пропорционально числу случаев ионизации поглощенными фотонами и слабо зависит от анодного напряжения [27]. Регистрацию импульсного сигнала счетчиков мы осуществляли в режиме счета отдельных фотонов и с помощью преобразователя частоты в напряжение, а обработку и анализ проводили с применением ПО “Power-Graph Professional” (Сиссарг, РФ) и аналого-цифрового преобразователя Е14-440 (L-CARD, РФ).

Кварцевый реактор

Для проведения исследований был создан статический реактор из кварца с малой гетерогенной рекомбинацией атомов на поверхности (см. рис. 1). Реактор имеет форму цилиндра внутренним диаметром 50 мм и длиной 150 мм и кварцевую “рубашку” для водяного охлаждения стенок. Исследуемую поверхность в виде кварцевой трубки внешним диаметром 8.3 мм вводили в реактор на глубину 55 мм. Противоположный конец трубки

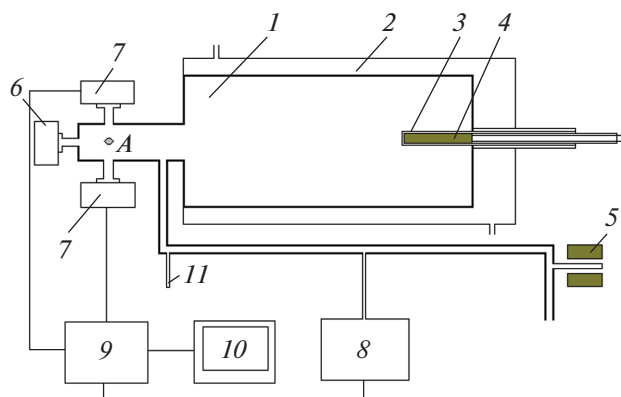


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – кварцевый реактор; 2 – кварцевая “рубашка” для охлаждения стенок реактора; 3 – исследуемый образец; 4 – нагреватель; 5 – резонатор СВЧ-генератора; 6 – источник резонансного излучения; 7 – приемники резонансного излучения; 8 – датчик давления; 9 – электронный блок обработки сигналов; 10 – компьютер системы регистрации; 11 – кварцевый отросток реактора для вымораживания продуктов реакции. Точкой А обозначено место регистрации исследуемых атомов.

был припаян к внешней поверхности тела реактора. Внутри исследуемого образца помещается электрический нагреватель с температурой нагрева до 1000 К. Для очистки стенок от загрязнений внутреннюю полость реактора обрабатывали хромпиком и плавиковой кислотой (HF) и после каждой обработки многократно промывали дистиллированной водой. Вакуумные уплотнения на входных окнах реактора были изготовлены из тефлона, а сами окна – из материала MgF_2 . Давление в реакторе регистрировали манометром абсолютного давления Varatron чувствительностью 0.1 Па фирмы MKS Instruments (USA). С остальной вакуумной системой реактор соединялся через тефлоновые вакуумные краны и стеклянные ловушки, помещенные в жидкий азот.

Таким образом, атомы в реакторе контактируют только с материалами, вероятность рекомбинации на которых мала (кварц, стекло, тефлон, MgF_2), причем 96% всей поверхности составляет кварц. Атомы генерируются (см. рис. 1) в разряде резонатора 5 СВЧ-генератора и диффундируют в реактор. Перед опытами поверхность реактора в течение долгого времени дополнительно обрабатывали воздействием потоков атомов H, N и O в больших концентрациях, равных 10^{14} – 10^{15} частиц \cdot см $^{-3}$ в среде He. После такой обработки эффективная вероятность рекомбинации составляла для атомов N, O и H величину, равную $\sim 10^{-6}$ при комнатной температуре. На фоне такой малой вероятности гибели можно с достаточной точностью определять вероятности рекомбинации атомов на образце кварца во всей области рабочих температур (300–965 К).

Определение вероятности гетерогенной рекомбинации атомов

После выключения СВЧ-генератора концентрация атомов в реакторе падает по экспоненциальному закону:

$$n \sim \exp(-t/\tau) = \exp(-kt), \quad (2)$$

где

$$k = (c\gamma/d)(1 + d/2L). \quad (3)$$

Здесь γ – вероятность гетерогенной рекомбинации; c – средняя тепловая скорость движения атома; d , L – диаметр и длина реактора. В эксперименте измеряется характерное время жизни атомов, равное $\tau = k^{-1}$.

Для длинного цилиндрического реактора $L \gg d$ константа рекомбинации атомов на поверхности реактора равна $k = c\gamma/d$ [28]. Искомая вероятность гетерогенной рекомбинации на стенках реактора описывается уравнением $\gamma = d/c\tau$.

Если в реактор вносится дополнительная поверхность (вводится исследуемый образец), то суммарная эффективная гибель атомов возрастает. В этом случае

$$1/\tau_{ef} = c(\gamma + \gamma_0\alpha)/d, \quad (4)$$

где γ_0 – вероятность рекомбинации на поверхности образца; α – доля площади образца по отношению к площади стенок реактора. Эта формула верна в предположении, что диффузия не является лимитирующей стадией в процессе рекомбинации. Данное условие выполняется при низких давлениях и не слишком больших значениях γ .

Оценим время диффузии атомов к месту регистрации в рабочих условиях опытов при давлении 10 Па по формуле $t = L^2/D$, где $D = 0.3$ – коэффициент диффузии при давлении в 1 атм для диффузии атомов O в O_2 [29], L – среднее расстояние от места регистрации до середины реактора. Для $L = 15$ см, получаем время диффузии $t < 0.075$ с. При характерном времени процесса $t \sim 0.15$ с диффузия атомов не будет лимитировать процесс и, более того, ее влиянием можно пренебречь. В наших конкретных условиях доля поверхности образца составляла $\alpha = 4.4 \cdot 10^{-2}$. Рабочая формула для определения вероятности рекомбинации с учетом выражения (4) выглядит следующим образом:

$$\gamma_0 = d/c\alpha\tau_{ef} - \gamma/\alpha. \quad (5)$$

Если использовать в вычислениях константы скорости гибели атомов, то рабочую формулу применительно к нашему реактору представим в виде

$$\gamma_0 = d(k_{ef} - k_p)/1.14c\alpha, \quad (6)$$

где k_{ef} – измеряемая константа гибели атомов; k_p – константа скорости гибели атомов на стенках реактора при комнатной температуре 293 К.

Неравномерность температуры поверхности образца не превышала 15° . Температуру измеряли хромель-алюмелевой дифференциальной термопарой. При градуировке нагревателя термопару вводили через специальное устройство в торцевое окно реактора. Спай термопары мог быть прижат к поверхности образца в любой ее точке. При проведении экспериментов использовали градуировочную зависимость температуры поверхности образца от тока накала нити нагревателя, снятую при давлении в реакторе 10 Па.

Предварительную обработку реактора активными частицами проводили следующим образом (см. рис. 1): в реактор вводили разные смеси газов: смесь 1% O_2 в He при давлениях 20–300 Па, чистый N_2 , смесь 2% $O_2 + 2\% H_2$ в N_2 при давлениях 20–300 Па. Под воздействием СВЧ-разряда в кварцевом отростке реактора формировались атомы O , H или N . Затем реактор откачивали до нужного давления, выключали СВЧ-генератор и регистрировали спад концентраций атомов O , H или N . По концентрационным кривым определяли характерное время жизни каждого типа атомов и по формуле (5) вычисляли эффективную вероятность гетерогенной рекомбинации.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Эксперименты по определению вероятности рекомбинации проводили при температурах 293–965 К. Рабочие газовые смеси в реакторе были следующие: смесь № 1 – чистый N_2 ; смесь № 2 – 5% O_2 в N_2 ; смесь № 3 – 5% $O_2 + 7\% H_2$ в N_2 и He в равных долях; смесь № 4 – 1.2% O_2 в N_2 и He в равных долях; смесь № 5 – 2% H_2 в N_2 и He в равных долях. Давление смесей варьировали в интервале 10–100 Па. Такой выбор рабочих смесей был обусловлен попыткой оценить влияние данных молекулярных атмосферных газов в разных сочетаниях на эффективный процесс рекомбинации атомов. Экспериментально определенный аппаратный временной предел измерения минимального характерного времени жизни атомов составлял 0.15 с.

На рис. 2 приведена хронограмма регистрации концентрации атомарного водорода при установке перед фотоприемниками газового кислородного фильтра. Оценим эффективность кислородного фильтра при поглощении излучений на линиях атомарного азота (120 нм), водорода (121.6 нм) и кислорода (130 нм). Коэффициенты поглощения излучения молекулярным кислородом, соответствующим этим линиям составили 200, 0.4, 10 $атм^{-1} \cdot см^{-1}$ соответственно [30]. Будем пользоваться законом Ламберта–Бера для молекулярных систем: $I = I_0 e^{-kpl}$, где I – интенсивность прошедшего излучения; I_0 – интенсивность падающего излучения; k – коэффициент поглощения,

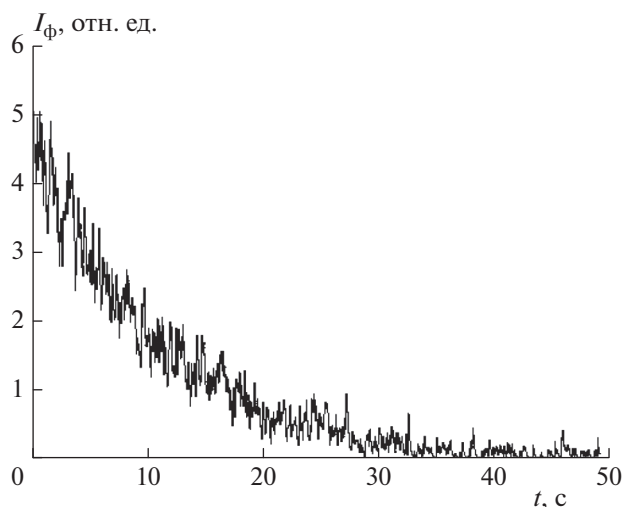


Рис. 2. Хронограмма регистрации зависимости концентрации атомарного водорода при отключении СВЧ-генератора в смеси № 5; $T = 293$ К.

$атм^{-1} \cdot см^{-1}$; $p = 0.1$ – давление молекулярного газа, $атм$; $l = 5$ – длина оптического пути, $см$. В результате излучение атомов азота поглощается полностью, атомов водорода ослабляется в 1.22 раз, атомов кислорода – в 150 раз.

На рис. 3 представлены зависимости эффективной вероятности рекомбинации атомарного водорода от температуры и состава смеси при давлении 50 Па. Из рисунка видно, что эффективная (наблюдаемая) вероятность рекомбинации атомов водорода значительно увеличивается при появлении в смеси молекулярного кислорода (кривая 2, смесь № 3). Это происходит за счет объемной реакции $H + O_2 \rightarrow OH + O$ вблизи нагретого образца кварца.

На рис. 4 представлены зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного водорода от температуры и состава смеси при давлении 100 Па с теми же смесями, что и на рис. 3. Точки на кривых 1 и 2 соответствуют смеси № 5, только экспериментальные точки на кривой 1 получены в опытах с вымораживанием продуктов реакции. Точки, отмеченные на кривых 1 и 2 рис. 4, близки к результатам, расположенным на кривой 1 рис. 3. Точки 3 на рис. 4, не объединенные общей кривой, соответствуют необъясненным пока механизмам действия объемных и поверхностных реакций на концентрацию атомарного водорода при данном давлении в смеси № 3. Реакции на поверхности в зависимости от температуры могут увеличивать число активных поверхностных центров, пригодных для гетерогенной рекомбинации атомов водорода. При больших температурах эти центры могут распадаться, несколько уменьшая эффективную вероятность рекомбинации. Это частично объясняет снижение эффективной ве-

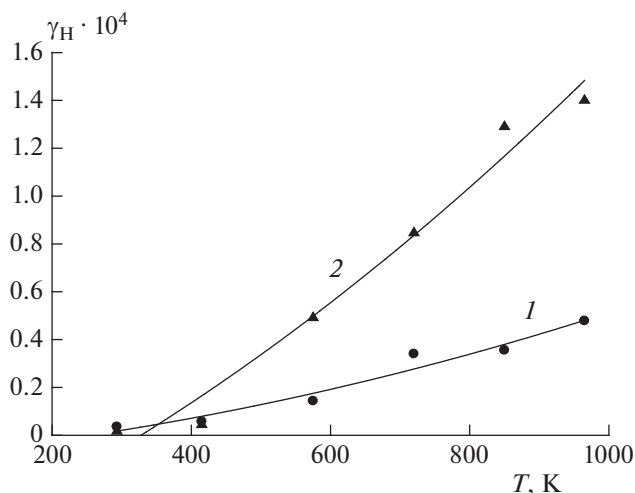


Рис. 3. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного водорода от температуры в двух разных по составу смесях при давлении $P = 50$ Па: 1 – смесь № 5, 2 – смесь № 3.

роятности рекомбинации водорода при температурах выше 850 К. Объемная реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ “работает” на повышение эффективной рекомбинации атомов водорода, а реакции $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ и $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ – на понижение. По данным зависимости вероятности рекомбинации атомов водорода от температуры была оценена энергия активации процесса в пределах 14.3–21.2 кДж/моль.

На рис. 5 представлена зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов O от дав-

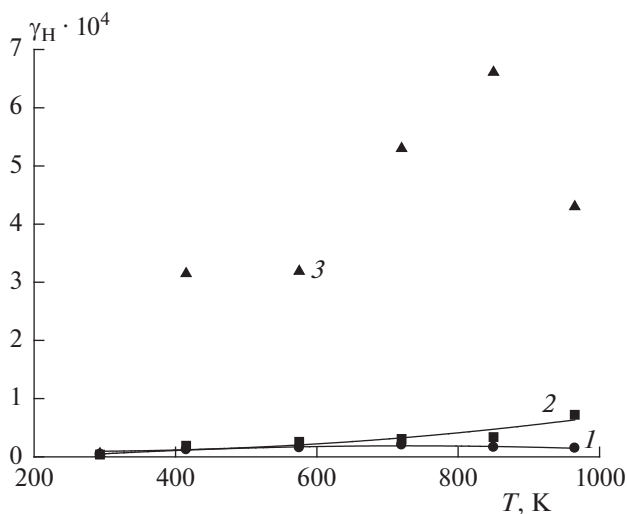


Рис. 4. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного водорода от температуры в двух разных по составу смесях при давлении $P = 100$ Па: 1 – смесь № 5 (опыты с вымораживанием), 2 – то же (опыты без вымораживания), 3 – смесь № 3.

ления при разных температурах в смеси № 2. Из рисунка видно, что эффективная вероятность рекомбинации возрастает с ростом температуры и давления, т.е. имеет место влияние реакций в объеме реактора на процесс рекомбинации. Основными объемными реакциями, влияющими на концентрацию атомарного кислорода, будут $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ и из вторичных реакций – $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$, $\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$. Энергия активации процесса рекомбинации атомов O, оцененная по данным рис. 5, лежит в пределах 7.7–10.4 кДж/моль.

На рис. 6 представлены кривые зависимости вероятности рекомбинации атомов O от температуры в смесях № 2 (5% O_2 в N_2) и № 4 (1.23% O_2 в N_2). Разница в уровне концентрации кислорода в 40 раз (по давлению и процентному соотношению) обусловила различия в поведении кривых этой зависимости. В температурном диапазоне 400–850 К эффективная вероятность рекомбинации атомов кислорода снижается, а далее – растет. Предположительно здесь начинает сказываться неполная “заселенность” поверхности образца сорбированным атомарным кислородом и малая концентрация атомов в газовой фазе. Вследствие этого с ростом температуры уменьшается скорость рекомбинации до тех пор, пока не включается в реакцию кислород решетки кварца. Это происходит при температурах около 850 К.

На рис. 7 представлены зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного азота от температуры и давления в рабочих смесях №№ 1, 2, 4. Из этого рисунка видно, что в чистом

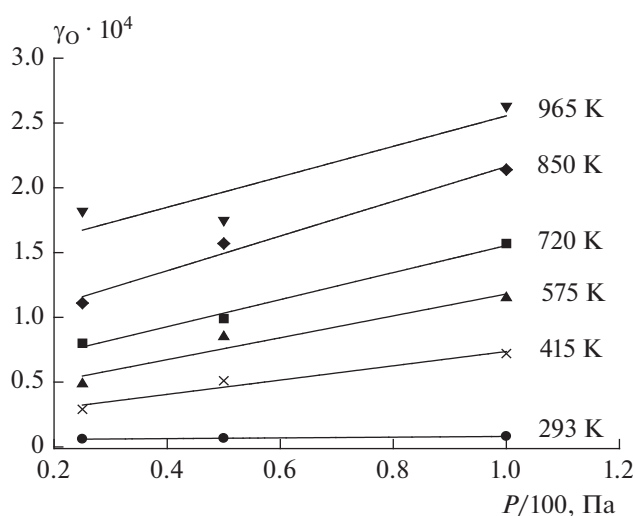


Рис. 5. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного кислорода от давления в смеси № 2 при разных температурах. Измерения проведены при давлениях 25, 50 и 100 Па.

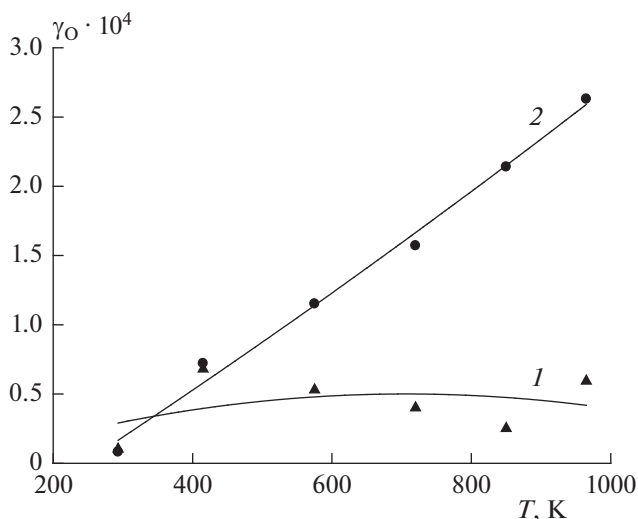


Рис. 6. Зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного кислорода от температуры и давления в смеси № 4 при давлении 10 Па (кривая 1), и в смеси № 2 при давлении 100 Па (кривая 2).

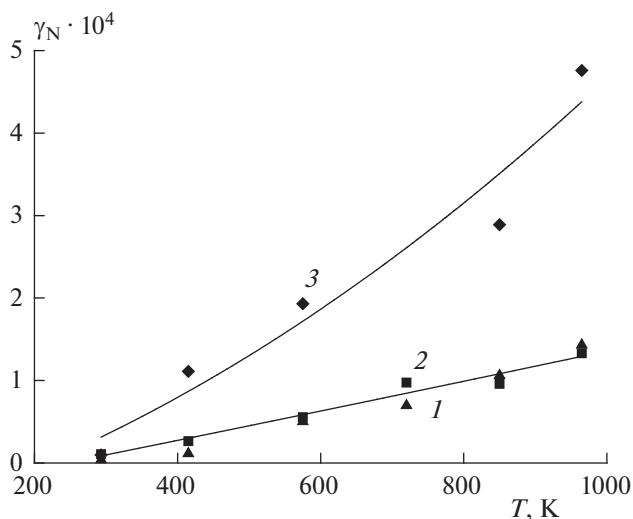


Рис. 7. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного азота от температуры в смеси № 4 при давлении $P = 10$ Па (кривая 1), в смеси № 1 при $P = 100$ Па (кривая 2), и в смеси № 2 при $P = 100$ Па (кривая 3).

азоте (кривая 2, смесь № 1) и в смеси с малым количеством кислорода (кривая 1, смесь № 4) поведение кривых практически одинаковое, несмотря на разницу в давлении смесей. И только результаты эксперимента на смеси № 2 (кривая 3) показывают влияние реакций, не относящихся к рекомбинации атомарного азота.

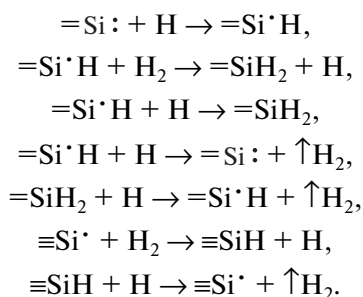
Рекомендуемый подход – отбор экспериментальных данных по значениям вероятности рекомбинации атомарных частиц атмосферных газов для модельных расчетов условий теплообмена тел, входящих в атмосферу, необходимо проводить с учетом влияния состава окружающей среды. Заметное влияние на значения вероятности рекомбинации атомов азота и водорода оказывает кислород.

Вероятные механизмы гетерогенной рекомбинации

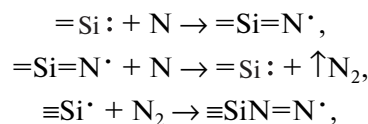
Поскольку объектом нашего исследования является поверхность кварца, отметим некоторые особенности химической структуры поверхности из SiO_2 . Ранее в работах [14, 15] в качестве центров гетерогенного катализа на кварцевой поверхности были идентифицированы и изучены следующие структурные дефекты: $\equiv\text{Si}^\cdot$, $\equiv\text{SiO}^\cdot$, $\equiv\text{SiOO}^\cdot$, $\equiv\text{Si}^\cdot\text{OH}$, $\equiv\text{Si}^\cdot\text{H}$, $\equiv\text{Si}=\text{O}$, $\equiv\text{Si}:$. Две или три связи перед знаком атома кремния означают тип связи атомов кремния с поверхностью. Часто такие связи обозначают через промежуточные группы структуры кварца ($\equiv\text{Si}-\text{O}$) $_3\text{Si}^\cdot$ и ($\equiv\text{Si}-\text{O}$) $_2\text{Si}:$ – трех- и двухкоординированную связи атома кремния с поверхностью кварца.

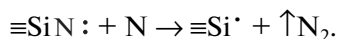
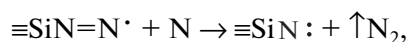
Рассмотрим диамагнитный центр $\equiv\text{Si}:$. Экспериментальные данные показывают, что он является основным хемосорбционно активным центром хемосорбции на поверхности кварца. Проявляя не слишком высокую химическую активность по отношению к насыщенным молекулам, он является активным акцептором низкомолекулярных свободных радикалов. Как было отмечено выше, концентрация диамагнитных центров более чем на порядок превышает концентрацию парамагнитных центров [16]. Атомарные компоненты газовой фазы N, H и O захватываются диамагнитным центром и этот процесс всегда экзотермический.

Реализация гетерогенного рекомбинационного процесса для атомов водорода предположительно может происходить по следующим схемам:

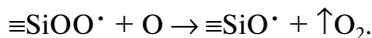
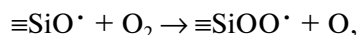
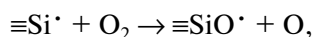
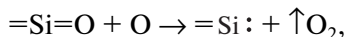
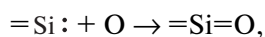


Процесс рекомбинации атомов азота можно представить как

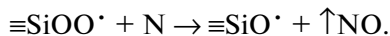
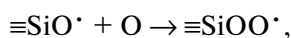
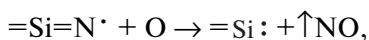
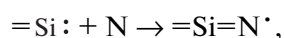
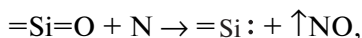
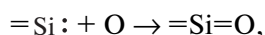




Для процесса рекомбинации атомарного кислорода можно предложить следующий механизм:



Механизм перекрестной гетерогенной рекомбинации между атомами N и O можно представить таким образом:



Далее реакции восстановления исходных поверхностных образований для протекания процесса рекомбинации многократно повторяются, пока не израсходуются атомарные частицы. Процесс гетерогенной перекрестной рекомбинации может быть экранирован газофазными реакциями образования $-\text{NO}$, $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ и $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$, вторая из которых менее вероятна, поскольку эта реакция эндотермическая. Так или иначе, экспериментальное подтверждение образования NO в продуктах реакции в настоящей работе зафиксировано.

Главная особенность таких превращений заключается в циклическом восстановлении активных центров, участвующих в наблюдаемом рекомбинационном процессе. Хотя в действительности этот процесс является результатом обменных реакций, происходящих между каталитически активными центрами на поверхности и компонентами газовой фазы.

ВЫВОДЫ

1. Применен реактор из кварца – материала с малой вероятностью гетерогенной рекомбинации атомов N, H, O на его поверхности ($\sim 10^{-6}$) для изучения вероятности гетерогенной рекомбинации атомарных газов на исследуемых образцах кварца при температурах 273–965 К.

2. Определены константы и вероятности гетерогенной рекомбинации атомов N, H, O на стенках реактора при 293 К и на образце кварца в различных рабочих газовых смесях при давлениях смеси в интервале 10–100 Па и диапазоне температур 293–965 К. Использование различных газо-

вых смесей позволяет выяснить особенности влияния атмосферных газов на процессы гетерогенной рекомбинации.

3. Предложены вероятные механизмы гетерогенных рекомбинационных процессов для атомов N, H и O на основе анализа литературных данных по изучению реакционных каталитических центров на кварцевой поверхности.

4. Определены эффективные энергии активации процессов рекомбинации атомов N, H, O в различных условиях в диапазоне температур 293–965 К. Значения энергии активации для атомов N лежат в пределах 8.0–14.9, для атомов O – в пределах 7.7–10.4, для атомов H – в пределах 14.3–21.2 кДж/моль.

5. Проведено сравнение полученных в настоящей работе экспериментальных данных по вероятностям и энергиям активации рекомбинации атомов с представленными в литературных источниках [3, 5, 7, 10, 20–22, 26], показавшее удовлетворительное согласие.

Работа выполнена по Программе совместных фундаментальных исследований в области авиационно-космических технологий ЦАГИ им. Н.Е. Жуковского и институтов РАН и при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект 20-01-00056-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002.
2. Колесников А.Ф., Гордеев А.Н., Васильевский С.А. // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 1. С. 32.
3. Жестков Б.Е., Книпель А.Я. // Тр. ЦАГИ. 1981. Вып. 2111. С. 215.
4. Козлов С.Н., Жестков Б.Е., Александров Е.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 53.
5. Козлов С.Н., Александров Е.Н., Жестков Б.Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 11. С. 2449.
6. Kim Y.C., Boudart M. // Langmuir. 1991. № 7. P. 2999.
7. Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В. и др. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 6. С. 704.
8. Jumper E.J., Newman M., Seward W.A. et al. // AIAA Paper 93-0477.
9. Jumper E.J., Seward W.A. // J. Ther mophys. Heat Transfer. 1991. V. 5. № 3. P. 284.
10. Холодкова Н.В., Холодков И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 2. С. 3.
11. Дохликова Н.В., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 77.
12. Козлов С.Н. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 40.
13. Козлов С.Н., Тереза А.М., Медведев С.П. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 34; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21080070>
14. Радциг В.А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 456.

15. *Бобышев А.А., Радциг В.А.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 7. С. 950.
16. *Радциг В.А., Козлов С.Н.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 62.
17. *Berkowitz J.* The Structure and Chemistry of Solid Surfaces / Ed. Somorjai G.A. N.Y.: J. Wiley, 1969. Paper № 80.
18. *Marshall T.C.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 10. P. 2501.
19. *Васильевский С.А., Колесников А.Ф., Якушин М.И.* // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 3. С. 521.
20. *Жестков Б.Е., Козлов С.Н., Александров Е.Н.* // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 57. № 3. С. 361; <https://doi.org/10.1134/S0040364419030219>
21. *Александров Е.Н., Жестков Б.Е., Козлов С.Н.* // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 1. С. 45.
22. *Александров Е.Н., Дубровина И.В., Жестков Б.Е., Козлов С.Н., Макаров А.А.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 110.
23. *Козлов С.Н., Маркевич Е.А., Александров Е.Н.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 13.
24. *Кислюк М.У.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1973.
25. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004.
26. *Козлов С.Н., Александров Е.Н., Жестков Б.Е., Кислюк М.У.* // Изв. АН СССР. 1987. № 11. С. 2449.
27. *Фюнфер Э., Нейерт Г.* Счетчики излучений. М.: Госатомиздат, 1961.
28. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
29. *Fuller E.N., Schettler P.D., Giddings J.C.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1966. V. 58. № 5. P. 18.
30. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. Пер. с англ. М.: Мир, 1968.

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 533.27:662.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСТАДИЙНОЙ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ
ВЫСУШЕННОГО ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД В СИНТЕЗ-ГАЗ**© 2022 г. Г. Я. Герасимов^{1*}, В. В. Хасхачих², Г. А. Сычев³, О. М. Ларина³, В. М. Зайченко³¹Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Вирумааский колледж, Таллинский технический университет, Таллин, Эстония³Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: gerasimov@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 25.01.2022;

после доработки 16.02.2022;

принята в печать 21.02.2022

Проведено комплексное исследование двухстадийной термической переработки высушенного осадка сточных вод в синтез-газ с высоким содержанием водорода. Данные термогравиметрического анализа исследуемого материала были использованы для определения кинетических параметров его разложения. Экспериментальное исследование пиролиза высушенного осадка сточных вод в реакторе с неподвижным слоем позволило выявить основные закономерности образования продуктов пиролиза (полукоксы, смола, неконденсирующийся газ и вода). С помощью данных газовой хромато-масс-спектрометрии была сделана оценка качества жидких продуктов пиролиза. Показано, что двухстадийная термохимическая конверсия исходного материала, сочетающая пиролиз и последующий гетерогенный крекинг летучих продуктов пиролиза, позволяет эффективно получать достаточно чистый высококалорийный газ, основными компонентами которого являются водород и монооксид углерода.

Ключевые слова: осадок сточных вод, пиролиз, гетерогенный крекинг, синтез-газ, водород.

DOI: 10.31857/S0207401X22110048

ВВЕДЕНИЕ

Осадок сточных вод (ОСВ) представляет собой продукт анаэробного сбраживания органических веществ на городских очистных сооружениях [1]. В последнее время наблюдается значительный рост производства этого вида отходов, связанный с быстрой урбанизацией и индустриализацией в различных странах мира [2–4]. Проблема контроля за накоплением ОСВ связана с рядом трудностей, в основе которых лежит отсутствие технических решений, позволяющих одновременно удовлетворить экологическим и экономическим требованиям их утилизации [5]. Основными путями утилизации ОСВ являются их захоронение, использование в сельском хозяйстве в качестве удобрения почвы, термическая переработка, а во многих развивающихся странах – неконтролируемый сброс в окружающую среду [6].

Термохимическая переработка ОСВ в энергетические продукты имеет более высокие экономические показатели, более высокую эффективность и большее сокращение объема утилизируемого материала по сравнению с другими методами переработки [7]. Этот метод утилизации включает в себя сжигание, пиролиз и газифи-

кацию ОСВ [8, 9]. Пиролиз считается предпочтительным вариантом, поскольку он позволяет уменьшить количество вредных выбросов, а также для него не требуется дорогостоящей подготовки исходного материала. Он приспособлен для переработки отходов различного вида, включая твердые коммунальные отходы [10], отработанные шины [11], полимерные отходы [12] и др. Пиролиз в сочетании с каталитическим реформингом позволяет получать высококачественное жидкое топливо для транспорта [13, 14].

Производство водорода из биомассы и органических отходов рассматривается в настоящее время как один из наиболее перспективных источников энергии, поскольку водород имеет высокую теплотворную способность по сравнению с традиционными видами топлива, а его сжигание способствует сокращению выбросов парниковых газов [15]. Термохимическая переработка биомассы путем газификации позволяет получать высококалорийный синтез-газ с большим содержанием водорода, который может использоваться для комбинированного производства тепла и электроэнергии [16, 17]. В качестве альтернативной технологии получения синтез-газа можно



Рис. 1. Образец осадка сточных вод.

рассматривать двухстадийную пиролизическую конверсию биомассы в газообразное топливо [18]. Эта технология включает в себя пиролиз и последующий гетерогенный крекинг летучих продуктов пиролиза в среде, нагретой до 1000°C. Основные ее достоинства – высокая степень энергетической конверсии исходного сырья и отсутствие в конечном продукте жидкой фракции. В настоящей работе представлены результаты исследования двухстадийного пиролизического процесса применительно к переработке ОСВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый материал и методы анализа

Исследования проводили с образцами ОСВ, взятыми с городских очистных сооружений (г. Люберцы, Московская область), которые прошли предварительную термофильную обработку

в анаэробных метантенках при температуре 50–53°C. Материал образцов в высушенном виде представляет собой сыпучую массу темно-коричневого цвета с небольшой примесью волокон органического происхождения. Средний размер частиц исходного сырья составляет величину порядка нескольких миллиметров. Изображение исследуемого материала приведено на рис. 1.

Для определения элементного состава высушенных образцов ОСВ использовали CHNS-анализатор Vario MACRO cube производства компании Elementar Analysensysteme GmbH (Germany). Калибровочную процедуру проводили с помощью сертифицированных образцов сульфаниламида. При этом стандартное отклонение результатов измерения не превышало 0.2%. Содержание кислорода в образцах ОСВ определяли по остаточному принципу. Высшую теплоту сгорания исследуемого материала рассчитывали по формуле Менделеева. Для проведения технического анализа использовали анализатор STA 449 F3 Jupiter производства компании Netzsch (Germany) в режиме TG-DTG. Нагрев образцов осуществляли в атмосфере азота со скоростью $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до конечной температуры 815°C. Результаты технического и элементного анализа исследуемого материала приведены в табл. 1.

Анализ компонентного состава неконденсирующегося газа пиролиза осуществляли с использованием газового хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000.1” (Россия). Хроматограф оснащен двумя детекторами теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором, который обладает высокой чувствительностью к органическим соединениям. Обработку сигналов проводили с помощью специализированного программного обеспечения “Хроматэк Аналитик”. Определение компонентного состава жидких продуктов пиролиза было проведено на хромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II производства фирмы “Thermo Electron” (USA). Для идентификации компонентов смеси использовались референтные масс-спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 17.

Таблица 1. Технический и элементный анализ исследуемого образца ОСВ

Технический анализ, мас. %*		Элементный анализ, мас. %*	
параметр	значение	элемент	количество
Влажность	6.61	C	25.52
Выход летучих	41.44	H	3.36
Зольность	42.85	S	1.18
Остаточный углерод	9.10	N	3.35
Высшая теплота сгорания, МДж/кг	11.13	O**	17.13

* На исходную массу.

** Рассчитано по разности.

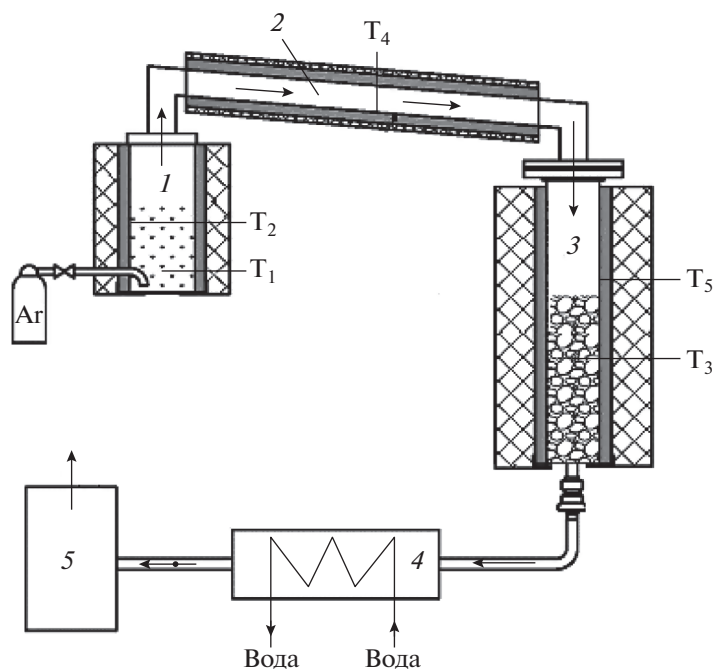


Рис. 2. Схема лабораторной установки для исследования двухстадийной пиролитической конверсии ОСВ: 1 – реактор пиролиза, 2 – газоход, 3 – реактор крекинга, 4 – теплообменник, 5 – газовый расходомер, T_1 – T_5 – термопары.

Термогравиметрический анализ образцов ОСВ для последующего определения кинетических параметров их термического разложения проводили на приборе синхронного термического анализа STA 2500 Regulus производства компании Netzsch Gerätebau GmbH (Germany) в режиме TG-DTG до конечной температуры 950°C со скоростью нагрева $\beta = 10, 20$ и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Реакционный объем во время эксперимента продувался азотом для обеспечения инертности атмосферы. Измерения проводили в корундовых (Al_2O_3) тиглях объемом 0.3 мл. Во время нагрева фиксировали изменение массы образца. Для проведения термического анализа в режиме TG-FTIR анализатор STA 2500 Regulus был соединен обогреваемой газовой линией с ИК-фурье-спектрометром Invenio-S компании Bruker Optik GmbH (USA).

Экспериментальные установки

Пиролиз высушенного ОСВ проводили на лабораторной установке, основным элементом которой является реактор пиролиза с неподвижным слоем. Схема установки и описание принципа ее работы приведены в работе [19]. Реактор пиролиза представляет собой модифицированную реторту Фишера, которая отличается от стандартной реторты тем, что она изготовлена из нержавеющей стали и ее объем увеличен до 210 см^3 . Реактор помещен в цилиндрическую электриче-

скую печь и герметично соединен со стеклянной двугорлой колбой, которая погружена в охлаждаемую ванну и выполняет роль конденсатора для жидких продуктов пиролиза. Выходящий неконденсирующийся газ накапливался в газгольдере. Темпом нагрева электрической печи управляли с помощью специального регулятора. Он составлял $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, что контролировали по термопаре, помещенной снаружи реактора.

Двухстадийную пиролитическую конверсию исследуемого материала в синтез-газ проводили на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 2. Установка состоит из реактора пиролиза 1 с неподвижным слоем и реактора крекинга 3, которые соединены газоходом 2. Исходное сырье помещали в реактор пиролиза и нагревали до определенной температуры, которую контролировали термопарами T_1 и T_2 . Летучие продукты пиролиза поступали в реактор крекинга, который заполнен древесным углем или керамикой. Температуру в реакторе крекинга фиксировали на уровне 1000°C и контролировали термопарами T_3 и T_5 . Теплообменник 4, охлаждаемый водой, использовали для контроля за степенью деструкции жидкой фракции в реакторе крекинга. Объем неконденсирующегося газа измеряли расходомером 5. Перед началом эксперимента установку продували аргоном.

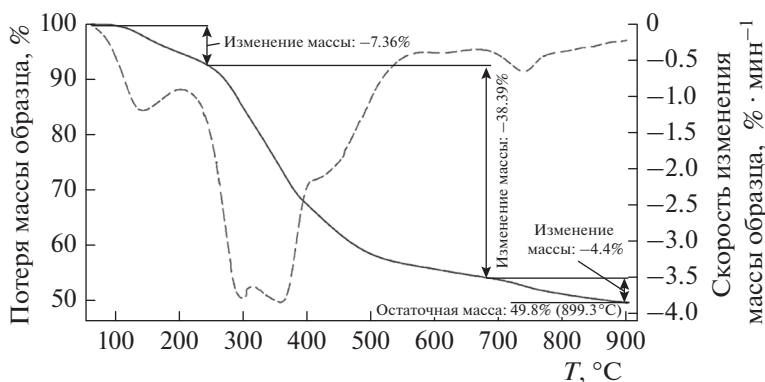


Рис. 3. Результаты ТГ- (сплошная линия) и ДТГ-анализов (штриховая линия) анализа ОСВ при скорости нагрева $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика термического разложения

На рис. 3 показаны кривые термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализов образца ОСВ, полученные при его нагреве со скоростью $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ в нейтральной атмосфере. Кривая ТГ представляет собой зависимость массы образца (в % от исходной массы) от времени процесса, а кривая ДТГ описывает скорость потери массы. ТГ–ДТГ-Анализ исследуемого материала обычно используется для понимания механизма его термического разложения, а также для определения кинетических параметров этого процесса. Видно, что процесс разложения характеризуется тремя температурными областями. Первая область ($T < 220^\circ\text{C}$) соответствует испарению абсорбированной влаги и разложению низкостабильных органических соединений. Вторая область, лежащая в интервале температур от 220 до 680°C , связана с основной потерей массы образца в 38.39%. Сложный характер поведения ДТГ-кривой в этой области говорит о разложении различных составляющих органической массы. Как показано в работе [20], эти составляющие можно идентифицировать с гемицеллюлозой, целлюлозой и лигнином, которые дают пики на ДТГ-кривой при 295, 360 и 420°C соответственно. И наконец, третья область может быть связана с разложением неорганических материалов, таких как карбонат кальция [21].

Данные ТГ–ДТГ-анализа образца ОСВ, приведенные на рис. 3, были использованы для определения кинетики его термического разложения. Кинетические параметры многостадийного процесса обычно определяются исходя из зависимости степени конверсии материала в i -й стадии процесса, α_i , от времени t . Основное кинетическое уравнение может быть записано в виде

$$d\alpha_i/dt = k_i(T)(1 - \alpha_i)^{n_i}, \quad \alpha = V_i/V_{i\infty}. \quad (1)$$

Здесь n_i — порядок реакции, V_i и $V_{i\infty}$ — текущая и конечная масса вышедших летучих в i -й стадии соответственно. Выражение для константы скорости реакции k_i обычно имеет аррениусовскую форму: $k_i(T) = A_i \exp(-E_i/RT)$, где A_i — предэкспоненциальный коэффициент (мин^{-1}), E_i — энергия активации ($\text{кДж}/\text{моль}$), а R — универсальная газовая постоянная. При постоянной скорости нагрева $\beta = dT/dt$ уравнение (1) принимает вид

$$d\alpha_i/dT = A_i \beta^{-1} (1 - \alpha_i)^{n_i} \exp(-E_i/RT). \quad (2)$$

Имеется много методов определения кинетических параметров A и E с использованием уравнения (2) [22]. При этом простейшие кинетические модели рассматривают двух- или трехстадийный процесс [21]. В некоторых моделях учитывается зависимость кинетических параметров от степени конверсии α [23], скорости нагрева β и размера частиц перерабатываемого материала [24]. В кинетической модели, представленной в работе [25], основная масса органической составляющей ОСВ представлена в виде смеси гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Кинетические параметры их разложения получены путем многопараметрической подгонки результатов расчета суммарной степени конверсии к данным ТГ–ДТГ-анализа с минимизацией среднеквадратичного отклонения во всем температурном интервале. Уточненные параметры модели, учитывающие данные ТГ–ДТГ-анализа исследуемого образца ОСВ при $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$, приведены в табл. 2.

Сравнение данных ТГ–ДТГ-анализа при скоростях нагрева $\beta = 10, 20$ и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ с результатами расчета показано на рис. 4 и 5. Расчет проведен по формуле (2) с использованием уточненных кинетических параметров из табл. 2. Видно, что кинетические параметры модели, полученные при $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$, хорошо воспроизводят ТГ–ДТГ-кривые для других значений этого параметра процесса. Анализ рис. 4 показывает, что с уве-

личением скорости нагрева ТГ кривая, представляющая собой зависимость относительной массы исследуемого образца от времени, смещается вверх. Причина в том, что при более быстром нагреве до определенной температуры время процесса уменьшается. В этом случае органическая масса образца не успевает достичь такой же степени разложения, как при низкой скорости нагрева до той же температуры. Хотя при этом, как видно из рис. 5, скорость разложения значительно увеличивается.

Продукты пиролиза

Пиролиз образцов ОСВ на лабораторной установке с неподвижным слоем проводился с целью изучения основных закономерностей образования продуктов пиролиза, к которым относятся полукоксы, смола, неконденсирующийся газ и вода. Влияние температуры на выход полукокса показано на рис. 6. Температура эксперимента соответствует конечной температуре процесса пиролиза. Измеренные значения потери массы исследуемого материала были получены при следующих условиях. Материал нагревался от начальной до конечной температуры со скоростью $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с последующим охлаждением реактора со скоростью $\beta = -10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Поведение полукокса характеризуется монотонным снижением его концентрации в продуктах пиролиза с 74.64 мас.% при 259°C до 55.19 мас.% при 650°C из-за разложения органической массы ОСВ.

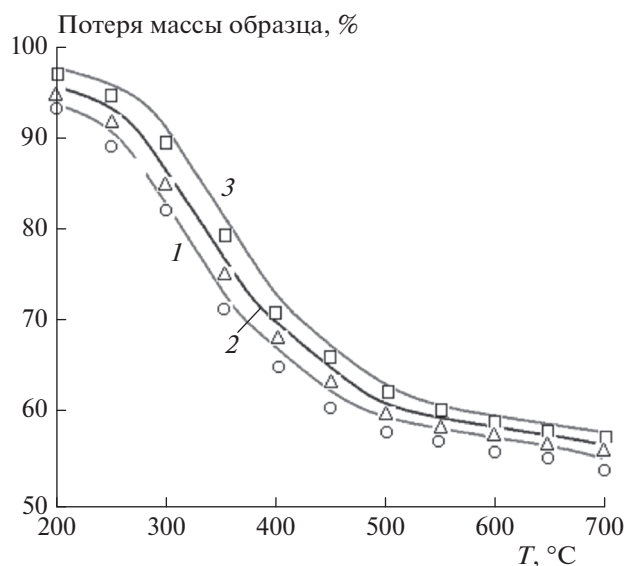


Рис. 4. Сравнение данных ТГ-анализа (линии) с результатами кинетического расчета (точки) при скоростях нагрева $\beta = 10$ (1, \circ), 20 (2, Δ) и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ (3, \square).

Таблица 2. Кинетические параметры термического разложения ОСВ

Стадия	$V_{i\infty}$, мас. %	A_i , мин^{-1}	E_i , кДж/моль	n_i
1	7.36	$2.75 \cdot 10^2$	24.88	1.00
2	11.68	$1.12 \cdot 10^7$	79.07	0.96
3	14.26	$2.32 \cdot 10^{16}$	191.42	2.96
4	12.45	$1.65 \cdot 10^5$	80.72	1.20
5	4.47	$7.94 \cdot 10^3$	90.90	1.00

На рис. 6 приведены также результаты кинетического расчета (кривая 1) и данные ТГ-анализа (кривая 2). Кинетический расчет проведен при тех же условиях нагрева и последующего охлаждения исследуемого материала, что и в эксперименте. Видно, что в температурной области до 400°C результаты расчета и данные эксперимента практически совпадают. Последующее увеличение температуры приводит к смещению экспериментальных точек вверх. Это может быть объяснено тем фактом, что температура процесса измерялась с помощью термопары, расположенной на стенке реактора. Температура внутри реактора была ниже, что ведет к снижению степени разложения исследуемого образца. Разница между ТГ-кривой и данными расчета объясняется тем, что в ТГ-анализе не учитывается последующее медленное охлаждение образца, что приводит к дополнительному разложению его материала.

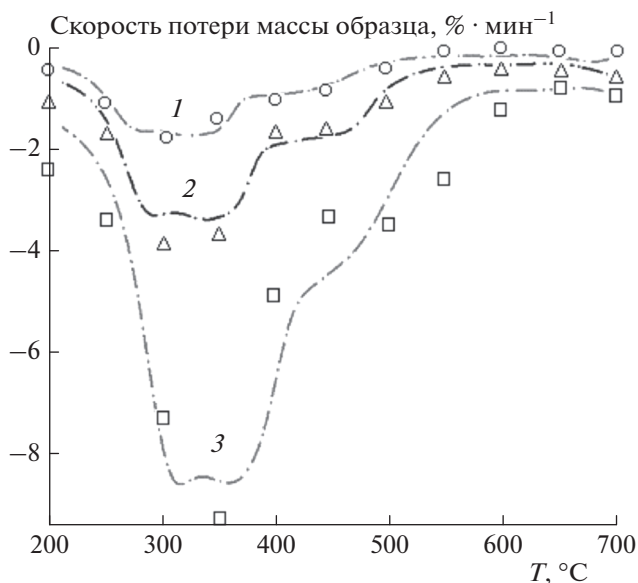


Рис. 5. Сравнение данных ДТГ-анализа (линии) с результатами кинетического расчета (точки) при скоростях нагрева $\beta = 10$ (1, \circ), 20 (2, Δ) и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ (3, \square).

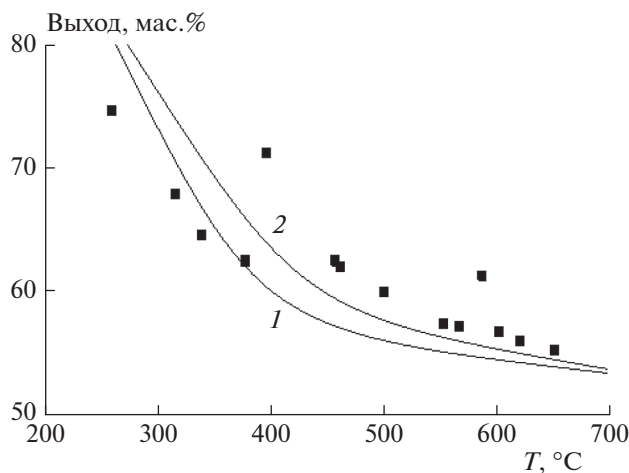


Рис. 6. Сравнение экспериментальных данных по выходу полукокса, полученных в реакторе с неподвижным слоем (точки), с кинетическим расчетом (кривая 1) и данными ТГ-анализа (кривая 2).

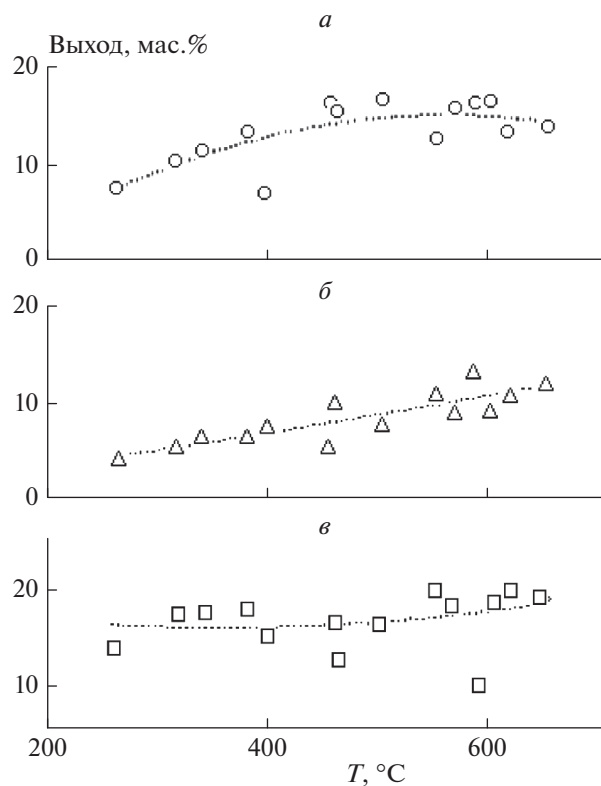


Рис. 7. Выход смолы (а), газа (б) и пирогенетической воды (в) в зависимости от температуры процесса. Точки – экспериментальные данные, линии – подгоночные кривые.

Температурные зависимости выхода смолы, неконденсирующегося газа и воды при пиролизе ОСВ приведена на рис. 7. Видно, что выход смолы увеличивается с ростом температуры, достигает максимума в 16,5 мас.% при $T = 460^\circ\text{C}$, а затем на-

чинает уменьшаться, как это показано на рис. 7а. Уменьшение выхода смолы связано с вторичными реакциями ее разложения при повышенных температурах. Данную температуру можно считать оптимальной для реакторов с внешним нагревом, если целью процесса является получение максимального выхода смолы. Соответствующее значение, полученное в реакторе с твердым теплоносителем в условиях быстрого нагрева, составляет 21,3 мас.% [26]. Выход газа (см. рис. 7б) характеризуется монотонным увеличением с ростом температуры от 5 мас.% при 300°C до 12 мас.% при 650°C . Содержание воды в продуктах пиролиза ОСВ практически не изменяется с ростом температуры и находится на уровне 15–20 мас.% (см. рис. 7в). Пирогенетическая вода образуется в результате разложения белков, лигноцеллюлозы и жирных кислот, содержащихся в ОСВ [27].

Конденсируемые соединения в продуктах пиролиза ОСВ представляют собой сложную смесь окисленных углеводородов и пирогенетической воды, содержание которой в 2–3 раза превосходит количество влаги в исходном сырье, что указывает на высокую эффективность реакций ее образования при пиролизе. Отделенная от воды смола пиролиза была проанализирована с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии. Полученная этим методом хроматограмма смолы, полученная при 650°C , приведена на рис. 8. Видно, что смола пиролиза включает большое количество ароматических, кислородсодержащих и азотсодержащих соединений, содержание которых в исследуемом образце характеризуется относительной площадью хроматографического пика. Ароматические соединения представлены в основном толуолом (4,19%), этилбензолом (11,54%), ксилолом (14,37%), стиролом (5,72%) и крезолом (7,72%). К основным кислородсодержащим соединениям относятся масляная кислота (2,68%), фенол (7,74%) и этилфенол (2,75%). Азотсодержащие соединения включают метилпиримидин (2,68%), метилпирозин (2,60%), пиридинол (1,96%), индол (3,91%) и бензонитрил (2,27%). Полученные данные согласуются с результатами исследований других авторов [28].

Двухстадийная конверсия в синтез-газ

Смола пиролиза вызывает повышенный интерес с точки зрения возможности ее применения в качестве жидкого топлива. Тем не менее большое содержание высокомолекулярных соединений затрудняет ее прямое использование в энергетических целях. Тяжелые алифатические углеводороды и арены способствуют образованию нагара и выбросам полициклических ароматических углеводородов в окружающую среду. Кислородсодержащие компоненты ведут к коррозии внутренних поверхностей энергетических установок.

Компоненты с большим содержанием азота ответственны за образование значительного количества оксидов азота в продуктах сгорания. Все это ведет к поиску путей преобразования жидких продуктов пиролиза в более ценное энергетическое топливо [29, 30].

Альтернативой простому пиролизу является двухстадийная термохимическая конверсия ОСВ, сочетающая пиролиз и последующий крекинг летучих продуктов пиролиза с образованием синтез-газа с высоким содержанием водорода [18]. Данный процесс исследовали на комбинированной лабораторной установке, изображенной на рис. 2. Исходный образец ОСВ помещали в реактор пиролиза и нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении термпарой T_1 заданной температуры проводилась выдержка в течение 20 мин. Образующиеся летучие продукты пиролиза поступали в реактор крекинга, предварительно нагретый до 1000°C . Большая удельная поверхность наполнителя реактора (древесный уголь или керамика) способствует быстрому нагреву летучих продуктов и последующему гетерогенному крекингу высокомолекулярных углеводородных соединений, входящих в их состав.

На рис. 9 приведена зависимость удельного объема газа, образующегося при проведении процесса, от температуры T_1 в реакторе пиролиза. Исследованы три случая: пиролиз без крекинга, пиролиз с крекингом на керамике и пиролиз с крекингом на древесном угле. Видно, что двухстадийный процесс дает значительно более высокий выход газа, чем простой пиролиз. Увеличение выхода синтез-газа при древесноугольном наполнителе связано в первую очередь с гетерогенными реакциями взаимодействия H_2O и CO_2 с углеродом, которые приводят к образованию H_2 и CO . С другой стороны, древесный уголь играет роль катализатора, который способствует разложению углеводородных компонентов газа.

В процессе двухстадийной пиролитической конверсии ОСВ образуется синтез-газ, основными компонентами которого являются водород и оксид углерода. При этом за счет крекинга летучих продуктов пиролиза происходит практически полное разложение высокомолекулярных углеводородных компонентов, что приводит к отсутствию жидкой фазы в охлажденных продуктах двухстадийного процесса. Состав газа, образующегося в трех вариантах проведения процесса (простой пиролиз, пиролиз с крекингом на керамике и пиролиз с крекингом на древесном угле), приведен на рис. 10. Видно, что при крекинге на древесном угле газ состоит из H_2 (58.2 об.%) и CO (33.8 об.%) с небольшой примесью CH_4 . Степень энергетической конверсии исходного материала в газ при этом составляет $\eta = 61\%$, а калорийность газа $Q = 11.4 \text{ МДж}/\text{нм}^3$. Таким образом, в зависи-

Интенсивность, отн. ед.

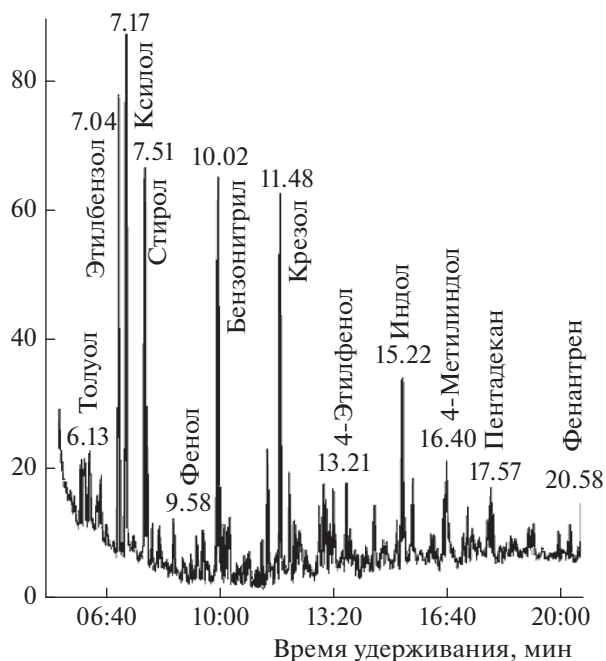


Рис. 8. Хроматограмма пиролитической смолы, полученная методом хромато-масс-спектрометрии при 650°C .

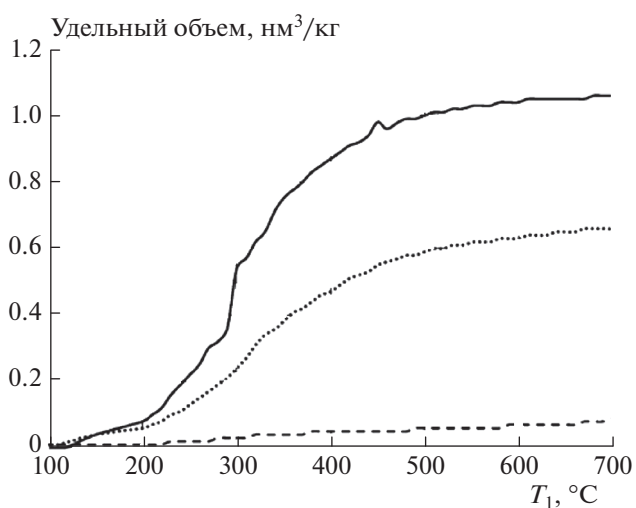


Рис. 9. Зависимость удельного объема неконденсирующихся газов от температуры T_1 в реакторе пиролиза: простой пиролиз (штриховая линия); пиролиз с крекингом на керамике (точечная линия); пиролиз с крекингом на древесном угле (сплошная линия).

мости от параметров процесса и конкретной схемы его реализации двухстадийная пиролитическая переработка ОСВ позволяет эффективно получать достаточно чистый высококалорийный газ, основными компонентами которого являются водород и монооксид углерода.

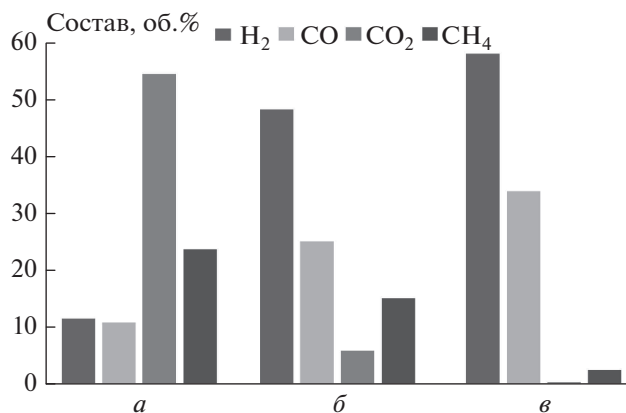


Рис. 10. Состав газа, полученного при температуре $T_1 = 800^\circ\text{C}$: а – простой пиролиз, б – пиролиз с крекингом на керамике, в – пиролиз с крекингом на древесном угле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для понимания механизма термического разложения высушенного образца ОСВ проведен его термогравиметрический анализ. Кинетические параметры процесса, полученные с использованием данных ТГ–ДТГ-анализа, дают достаточно хорошее описание поведения исследуемого образца в реакторе пиролиза с неподвижным слоем.

Экспериментальное исследование пиролиза ОСВ в реакторе с неподвижным слоем показывает, что основными продуктами его термического разложения являются полукок, смола, неконденсирующийся газ и вода. Поведение полукокса характеризуется монотонным снижением его концентрации в продуктах пиролиза с 74.64 мас.% при 259°C до 55.19 мас.% при 650°C . Выход смолы увеличивается с ростом температуры, достигает максимума в 16.5 мас.% при $T = 460^\circ\text{C}$, а затем начинает уменьшаться. Выход газа характеризуется монотонным увеличением от 5 мас.% при 300°C до 12 мас.% при 650°C . Содержание воды практически не меняется и находится на уровне 15–20 мас.%. Анализ смолы пиролиза методом хромато-масс-спектрометрии показывает, что она включает большое количество ароматических, кислородсодержащих и азотсодержащих соединений, что затрудняет ее прямое использование в энергетических целях.

Альтернативой простому пиролизу является двухстадийная термохимическая конверсия ОСВ. Данный процесс исследовался на комбинированной лабораторной установке, которая состоит из реактора пиролиза и реактора крекинга летучих продуктов пиролиза. Показано, что при крекинге на древесном угле образующийся синтез-газ состоит из H_2 (58.2 об.%), CO (33.8 об.%) и небольшой примеси CH_4 . Степень энергетической кон-

версии исходного материала в газ при этом составляет 61%, а калорийность газа равна 11.4 МДж/нм³.

Работа выполнена по гранту Российского фонда фундаментальных исследований № 20-58-00043 (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. Vasco-Correa J., Khanal S., Manandhar A., Shah A. // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 247. P. 1015.
2. Seiple T.E., Coleman A.M., Skaggs R.L. // *J. Environ. Manage.* 2017. V. 197. P. 673.
3. Namsaraev Z.B., Gotovisev P.M., Komova A.V., Vasilov R.G. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 81. P. 625.
4. Oladejo J., Shu K., Luo X., Yang G., Wu T. // *Energies.* 2019. V. 12. № 1. P. 60.
5. Kacprzak M., Neczaj E., Fijałkowski K. et al. // *Environ. Res.* 2017. V. 156. P. 39.
6. Schell M., Horst T., Quicker P. // *J. Environ. Manage.* 2020. V. 263. № 110367.
7. Syed-Hassan S.S.A., Wang Y., Hu S., Su S., Xiang J. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 80. P. 888.
8. Gao N., Kamran K., Quan C., Williams P.T. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2020. V. 79. № 100843.
9. Jiang G., Xu D., Hao B., Liu L., Wang S., Wu Z. // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 311. № 127811.
10. Хасхачих В.В., Ларина О.М., Сычев Г.А., Герасимов Г.Я., Зайченко В.М. // *Теплофизика высоких температур.* 2021. Т. 59. № 3. С. 467.
11. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 8. С. 58.
12. Бревнов П.Н., Новоклонова Л.А., Крашенинников В.Г. и др. // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 9. С. 54.
13. Neumann J., Jäger N., Apfelbacher A. et al. // *Biomass Bioenergy.* 2016. V. 89. P. 91.
14. Zhu F., Zhang R., Zhao L., Qi J. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 135. № 110260.
15. Shahabuddin M., Krishna B.B., Bhaskar T., Perkins G. // *Bioresour. Technol.* 2020. V. 299. № 122557.
16. Alves O., Calado L., Panizio R.M., Gonçalves M., Monteiro E., Brito P. // *Waste Manage.* 2021. V. 131. P. 148.
17. Brachi P., Di Fraia S., Massarotti N., Vanoli L. // *Energy Convers. Manage.*: X. 2022. V. 13. № 100171.
18. Лавренов В.А., Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А. // *Теплофизика высоких температур.* 2016. Т. 54. № 6. С. 950.
19. Хасхачих В.В., Корнильева В.Ф., Герасимов Г.Я. // *Инж.-физ. журн.* 2021. Т. 94. № 3. С. 599.
20. Thipkhundthod P., Meeyoo V., Rangsunvigit P., Rirksomboon T. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. V. 79. P. 78.
21. Gao N., Li J., Qi B. et al. // *Ibid.* 2014. V. 105. P. 43.
22. Shahbeig H., Nosrati M. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 119. № 109567.

23. *Naqvi S., Tari R., Hameed Z.* // *Fuel*. 2018. V. 233. P. 529.
24. *Xu Q., Tang S., Wang J., Ko J.H.* // *Process Saf. Environ. Prot.* 2018. V. 115. P. 49.
25. *Barneto A.G., Carmona J.A., Alfonso J.E.M., Blanco J.D.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2009. V. 86. P. 108.
26. *Gerasimov G., Khaskhachikh V., Potapov O. et al.* // *Waste Manage.* 2019. V. 87. P. 218.
27. *Lin Y.-C., Cho J., Tompsett G.A., Westmoreland P.R., Huber G.W.* // *J. Phys. Chem.: C*. 2009. V. 113. P. 20097.
28. *Huang F., Yu Y., Huang Y.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2018. V. 130. P. 36.
29. *Haghighat M., Majidian N., Hallajisani A., Samipour-giri M.* // *Sustain. Energy Technol. Assess.* 2020. V. 42. № 100870.
30. *Liu X., Zhu F., Zhang R., Zhao L., Qi J.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 135. № 110260.

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 544.45

**КРИТЕРИЙ ПЕРЕХОДА В ДЕТОНАЦИЮ ПРИ СВОБОДНОМ
РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ**© 2022 г. А. Д. Киверин^{1*}, И. С. Медведков¹, И. С. Яковенко¹¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: alexeykiverin@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2022;
после доработки 05.04.2022;
принята в печать 20.04.2022

В работе проведен анализ критических условий, достигаемых непосредственно перед переходом горения в детонацию при свободном распространении пламени в водород-кислородной смеси в неограниченном объеме. Продемонстрировано, что параметр, характеризующий степень развитости поверхности пламени, не является достаточным для определения условий перехода горения в детонацию. В первую очередь это связано с тем, что механизм перехода в детонацию полностью определяется эволюцией пламени на стадии, предшествующей переходу. Нелинейный характер развития фронта пламени в ходе его ускорения определяет генерацию ударных волн, распространяющихся в поперечном направлении (вдоль фронта пламени). Взаимодействие этих ударных волн с фронтом приводит к их усилению и создает условия для формирования детонационной волны. При этом возможны сценарии, когда достигается сравнительно высокая степень развитости поверхности, но интенсивность процесса оказывается недостаточной для генерации сильных ударных волн, способных привести к переходу в детонацию.

Ключевые слова: нестационарное горение, свободное пламя, ускорение пламени, переход в детонацию, численное моделирование, водород.

DOI: 10.31857/S0207401X2211005X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в энергетике и промышленности все более широкое применение находят газообразные топлива, включая топлива на основе водорода, привлекающие внимание в рамках стратегий декарбонизации. Важной задачей при этом является обеспечение безопасности при хранении, транспортировке и утилизации газообразных горючих. В большей степени это касается водорода, как наиболее химически активного газообразного топлива, характеризующегося наименьшей детонационной стойкостью. Утечка больших объемов газа приводит к формированию облаков взрывоопасной смеси в результате перемешивания его с воздухом, что может стать основной причиной крупной техногенной аварии. При этом для прогнозирования рисков и создания мер подавления динамических и тепловых воздействий взрыва важно понимать, какие конкретные сценарии могут развиваться в тех или иных условиях.

Наиболее опасным из вероятных сценариев развития газового взрыва принято считать формирование и распространение детонации [1]. При этом благоприятным условием для форми-

рования детонации является замкнутое пространство. Хорошо изучены сценарии, когда волна горения, распространяясь в канале, ускоряется, и горение переходит в детонацию [2]. При этом усложнение геометрии канала способствует турбулизации потока, интенсификации процесса ускорения пламени и сокращению пространственно-временных масштабов, на которых происходит переход в детонацию [3]. Физика перехода горения в детонацию (ПГД) в каналах и загроможденных объемах хорошо разработана на экспериментальном [2–4] и расчетно-теоретическом уровнях [5]. Вопрос же об условиях перехода в детонацию в свободном пространстве остается открытым. При этом оценка рисков перехода горения в детонацию в открытых объемах является принципиальной и актуальной задачей. Более того, сценарий такого перехода при свободном распространении пламени часто упоминается при интерпретации подобных процессов, протекающих в атмосфере звезд, (взрывов сверхновых) [6].

Несмотря на то, что в современной науке о горении и детонации сформированы представления о базовых механизмах, определяющих, с одной стороны, ускорение свободных расходящихся пламен [7], а с другой – необходимое условие

для перехода в детонацию, связанное с совместным ростом скорости пламени и давления [8], полной картины того, по какому сценарию развивается переход горения в детонацию в неограниченном пространстве, и каковы критерии перехода, на сегодняшний день не существует. Это, в свою очередь, обусловлено отсутствием экспериментальных сведений о переходе горения в детонацию при свободном распространении пламени. Фактически, экспериментальное исследование этого процесса зафиксировано только в одной работе [9], причем для весьма экзотического случая – водород-кислородной смеси при повышенном давлении (10 атм). Следует ожидать, что в таких условиях горение столь высокоактивной горючей смеси сопровождается интенсивным развитием гидродинамической неустойчивости фронта пламени, что и представляется основным механизмом, ответственным за ускорение пламени и связанным с ним рост давления [10].

В недавнем цикле работ [11–13] была показана возможность моделирования процесса перехода горения в детонацию в свободном пространстве путем учета в одномерной газодинамической модели степени развитости поверхности фронта пламени. Для этого авторы увеличивали исходниковые члены, ответственные за учет химических превращений, в уравнениях баланса энергии и масс отдельных компонент смеси в Σ^2 раз ($\dot{w}_{mod} = \Sigma^2 \dot{w}$), где Σ – степень развитости поверхности пламени (удельная площадь фронта). В результате скорость пламени ($D \sim \dot{w}^{1/2}$ [14]) возрастала в Σ раз, что соответствует классическим представлениям о прямой зависимости скорости пламени от площади его поверхности ($D/D_0 = S_f/S_R = \Sigma$, где D_0 – нормальная скорость волны горения без учета многомерных эффектов, S_f – истинная площадь поверхности фронта, S_R – площадь эквивалентного, идеально сферического пламени) [15]. Расчеты в рамках такой модели позволили авторам провести параметрическое исследование процесса перехода горения в детонацию при свободном распространении пламени, используя в качестве управляющего параметра степень развитости поверхности пламени (Σ). Увеличение параметра Σ согласно автомодельному закону роста площади фронта пламени [7] в рамках предложенной модели может способствовать повышению скорости пламени и связанному с этим росту давления на фронте горения. Итогом этого процесса становится переход горения в детонацию при достижении некоего критического значения параметра Σ_{cr} по механизму, подобному тому, что наблюдается при ускорении пламени в канале, и впервые предложенному в работе [16].

Таким образом, зная закон эволюции фронта пламени [7] и согласованные с ним ускорение фронта и рост давления, можно оценить критиче-

ское значение Σ_{cr} и соответствующий ему радиус фронта пламени – расстояние от точки инициации, на котором следует ожидать перехода в детонацию. Стоит, однако, отметить, что проведенные в работах [10, 17] двумерные расчеты, находящиеся в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными [9], указывают на то, что важную роль в формировании детонационной волны играют механизмы, связанные с формированием и эволюцией волн сжатия на фоне развивающегося горения. В случае развитой многомерной структуры фронта пламени, излучаемые с него волны сжатия взаимодействуют с самим фронтом горения, усиливаются и в конечном итоге локально создают условия для формирования детонационной волны [17, 18]. При этом однозначная связь параметра Σ с этим процессом неочевидна.

В настоящей работе проведен анализ процесса перехода горения в детонацию в условиях, моделирующих свободное распространение пламени. За основу взята постановка задачи, предложенная в работе [18], при этом проведенный анализ в первую очередь сосредоточен на выявлении связи степени развитости поверхности пламени (Σ) с другими параметрами процесса перехода в детонацию. Работа выполнена методами численного моделирования.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как установлено ранее в работе [18], переход горения в детонацию при свободном распространении пламени с хорошей степенью достоверности воспроизводится в приближении плоского фронта, искусственно возмущенного в начальный момент времени (рис. 1). При этом важно отметить, что начальное возмущение играет одну из ключевых ролей, так как при развитии плоского фронта пламени не возникает естественных механизмов его локального растяжения и генерации на поверхности пламени спектра неустойчиво растущих мод, как это имеет место при развитии сферического или цилиндрического пламени [19]. Для детального параметрического анализа процесса ускорения пламени, согласованного с ростом его поверхности, будем варьировать амплитуду начального возмущения (A) при фиксированной длине волны возмущения (λ), равной 0.25 мм. В качестве примера рассмотрим горение эквимолярной водород-кислородной смеси при повышенном давлении 10 атм, в которой переход в детонацию при свободном распространении пламени наблюдался экспериментально [9].

Газодинамика процесса рассчитывается на основе полной системы уравнений динамики вязкой сжимаемой среды с учетом теплопроводности, многокомпонентной диффузии и экзотермических реакций [20]. Расчеты проводятся с использовани-

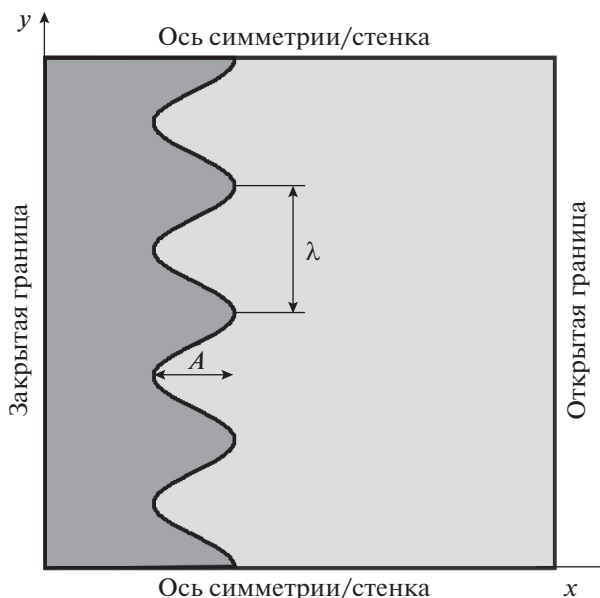
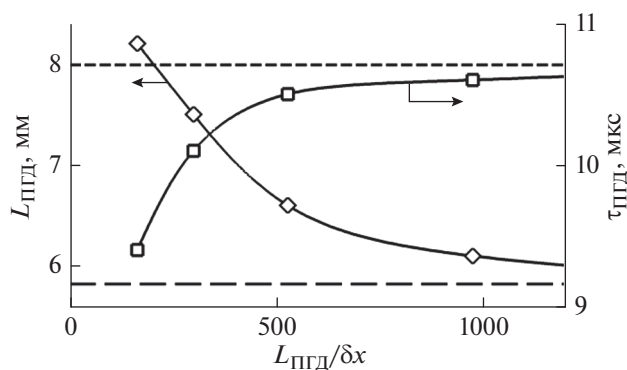


Рис. 1. Постановка задачи.

ем хорошо зарекомендовавшего себя [20] вычислительного алгоритма на основе бездиссипативной вычислительной методики КАБАРЕ, представленной в работе [21]. Для воспроизведения количественных особенностей горения принципиально учитывать детальный кинетический механизм окисления топлива [22]. В связи с этим в настоящей работе для описания процесса горения водород-кислородной смеси используется детальный кинетический механизм, предложенный в работе [23]. Как отмечено в недавней монографии [24], для корректного численного воспроизведения процессов, связанных с генерацией ударных волн, их взаимодействием с фронтами реакций и последующим формированием волн детонации, крайне важно подробно разрешать зону реакции на используемой расчетной сетке. Для исключения из рассмотрения схемных эффектов и демонстрации того, что рассматриваемый численно процесс перехода в детонацию обусловлен исключительно физическими механизмами, была проведена серия расчетов при амплитуде начального возмущения $A = 0.8$ мм с использованием различных расчетных сеток.

Проведенное исследование (рис. 2) указывает на сходимость решения при размере ячейки $\delta x = 12.5$ мкм со степенью сходимости, равной 1.88 – по времени перехода в детонацию и 1.48 – по длине перехода. При этом при $\delta x = 12.5$ мкм погрешность определения этих двух параметров по сравнению с оценкой истинного решения составляет 1.9 и 13% соответственно. Здесь важно отметить, что на качественном уровне на расчетных сетках с размером расчетной ячейки $\delta x < 50$ мкм воспроиз-

изводится один и тот же режим развития горения на всех стадиях, включая переход в детонацию. С учетом сходимости решения стоит отметить также, что выбранный расчетный алгоритм [21] лишен одного из основных недостатков большинства разностных схем и разрешает фронт ударной волны без схемного размазывания на несколько (как правило, 5–6) расчетных ячеек. В связи с этим при использовании выбранной расчетной методики не наблюдается искусственного объединения фронта реакции и ударной волны в детонационный комплекс даже при использовании относительно грубых ячеек. Тем не менее такой эффект имеет место при использовании грубой сетки с размером ячейки $\delta x = 100$ мкм. Ниже

Рис. 2. Зависимости $L_{ПГД}$ и $\tau_{ПГД}$ перехода в детонацию от размера ячейки расчетной сетки. Горизонтальные штриховые линии показывают оценку истинного решения.

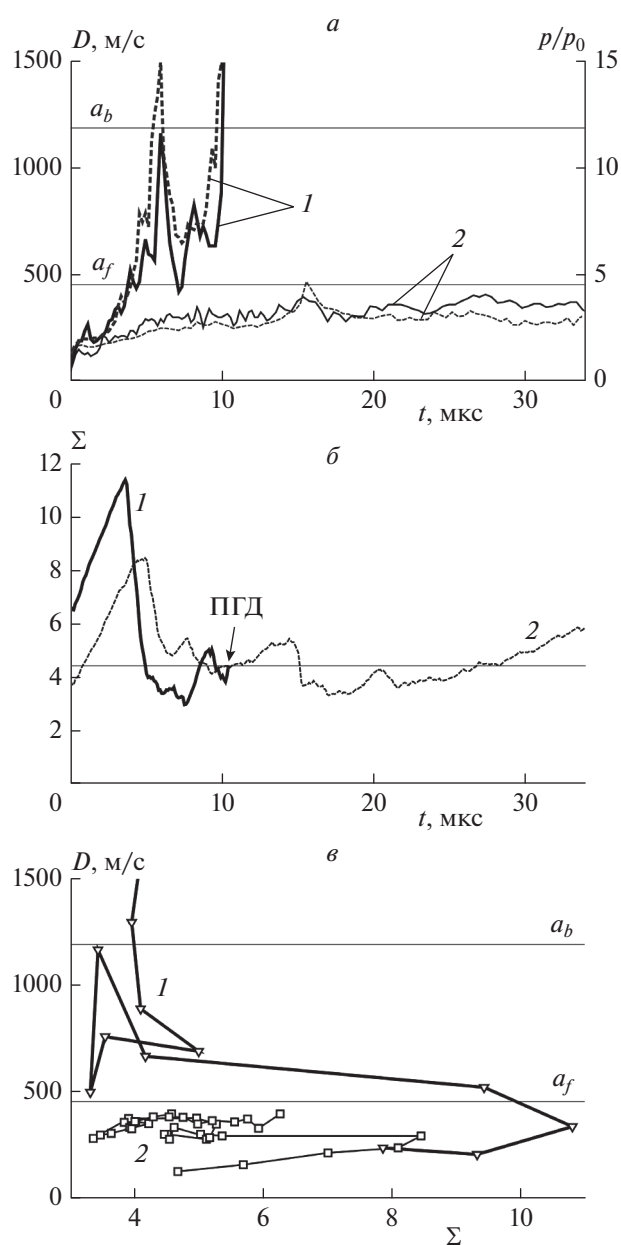


Рис. 3. а – Хронограммы скорости пламени D (сплошные линии) и давления p (штриховые линии); б – зависимость степени развитости поверхности пламени Σ от времени; в – эволюция процесса на диаграмме D – Σ : 1 – начальная амплитуда возмущения $A = 0.8$ мм, 2 – $A = 0.4$ мм; a_f и a_b – скорости звука в холодной смеси и продуктах горения соответственно.

представлены результаты анализа расчетов, проведенных на сетке с размером $\delta x = 12.5$ мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представим описание основных стадий развития пламени в принятой постановке задачи для двух начальных амплитуд возмущений: $A = 0.8$ мм

и $A = 0.4$ мм (варианты 1 и 2 на рис. 3 соответственно). На начальной стадии скорость пламени нарастает экспоненциально совместно с амплитудой возмущения. При этом наблюдается линейный рост площади поверхности фронта пламени (рис. 3б). Линейная стадия роста неустойчивости по истечении времени (4–6 мкс) сменяется нелинейной стадией стабилизации. На этой стадии интенсивно сгорает смесь внутри вогнутых частей фронта пламени, на фоне чего происходит генерация волн сжатия, распространяющихся поперек направления распространения пламени [18]. В ходе развития этой и следующей стадий пламя продолжает ускоряться, а волны сжатия усиливаются при взаимодействии с разнесенными в пространстве участками фронта. В связи с этим хронограммы давления (рис. 3а) демонстрируют локальные пики давления. Следует отметить, что важную роль в развитии волнового процесса вдоль поверхности фронта пламени играет асимметрия в начальных условиях, моделирующая кривизну поверхности при свободном распространении пламени от точечного источника [18]. При этом поверхность пламени, подверженная воздействию поперечных волн сжатия, претерпевает структурные изменения, что отражает хронограмма параметра Σ (рис. 3б). На стадии стабилизации сильно растянутый в пространстве фронт пламени сглаживается, что ведет к уменьшению значения Σ . Далее параметр Σ меняется немонотонным образом под действием поперечных волн сжатия.

Отметим, что на основании рассмотренных примеров крайне сложно выделить критическое значение Σ_{cr} в отрыве от поведения скорости пламени и характера взаимодействия фронта горения с волнами сжатия. Так, анализ рис. 3б показывает, что в случае $A = 0.4$ мм (меньшей амплитуды начального возмущения) площадь фронта в момент времени 34 мкс оказывается в полтора раза больше, чем в случае $A = 0.8$ мм в момент перехода в детонацию (точка ПГД на рис. 3б). При этом целесообразно отметить, что площадь фронта пламени на линейной стадии в обоих случаях по величине в несколько раз превышает значение в точке ПГД, но тем не менее перехода в детонацию на линейной стадии не происходит. В этом случае в результате сжатия смеси перед экспоненциально ускоряющимся фронтом пламени формируется ударная волна на некотором расстоянии перед фронтом. Более того, достигаемая на этой стадии скорость пламени – дозвуковая, и механизма взаимодействия пламени с зоной сжатия, которое бы смогло обеспечить совместный рост скорости горения и давления, нет.

Рассмотрим более подробно развитие процесса в случае $A = 0.8$ мм, в котором наблюдается переход в детонацию. Вследствие начальной высокой интенсивности процесса в ходе стадии стабилиза-

ции пламя ускоряется до скорости звука a_f в холодной смеси перед фронтом пламени (рис. 3а). В связи с этим возникает естественное ограничение на рассеяние волн сжатия в направлении движения фронта. Таким образом, имеет место запираание волн внутри фронта пламени. При этом волны сжатия, проходя последовательно через разнесенные в пространстве участки фронта, непрерывно усиливаются, и каждое следующее взаимодействие волны сжатия с фронтом пламени ведет к формированию все более сильной ударной волны. Пламя при взаимодействии с волнами сжатия также ускоряется, что отражено наличием пиков на хронограмме скорости пламени (рис. 3а). В случае, когда в ходе очередного взаимодействия ударной волны с фронтом горения локальные скорости ударной волны и фронта пламени превышают скорость звука в продуктах горения (a_b), имеет место их совместное распространение. При этом ударная волна, локализованная в зоне экзотермической реакции, продолжает усиливаться, и в итоге формируется ударная волна, способная инициировать за своим фронтом детонацию.

В случае $A = 0.4$ мм процесс развивается аналогичным образом, в том числе происходит формирование поперечных волн сжатия и их усиление (см., например, пик давления в момент времени 16 мкс, рис. 3а). Но при этом начальной интенсивности процесса недостаточно для ускорения пламени до скорости звука на рассмотренных масштабах, и эффекта совместного роста скорости горения и давления, достаточных для перехода в детонацию, не наблюдается.

Анализ результатов работ [12, 13] также указывает на важность эффекта сжимаемости в развитии перехода в детонацию. В частности, приведенные авторами работ [12, 13] зависимости скорости пламени D от удельной площади фронта Σ указывают на то, что при достижении пламенем скорости звука зависимость $D(\Sigma)$ начинает отклоняться от линейной. Дальнейший рост скорости, связанный с дополнительным растяжением фронта, ведет уже к формированию ударных волн и переходу в детонацию. В отличие от механизма, рассмотренного в настоящей работе, в работах [12, 13] не учтены поперечные волны сжатия, и зависимость $D(\Sigma)$ имеет монотонный характер вплоть до перехода в детонацию. В случае, когда механизм перехода в детонацию связан с поперечными волнами, такая зависимость может иметь немонотонный характер, как это демонстрирует диаграмма, представленная на рис. 3в. Таким образом, для дальнейшего развития модельных представлений о переходе в детонацию при свободном распространении пламени и критериальной оценки возможности такого перехода необходимо на модельном уровне учитывать многомерные эффек-

ты, связанные с эволюцией поля давления на фоне развивающегося пламени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе расчеты и их анализ указывают на необходимость совершенствования модельных представлений о переходе в детонацию при свободном распространении пламени и критериальной оценки возможности такого перехода. Таким образом продемонстрировано, что использование в качестве критерия удельной площади поверхности пламени, характеризующей степень развитости поверхности на различных стадиях эволюции пламени, не является достаточным. В первую очередь это обусловлено тем, что механизм перехода в детонацию при свободном распространении пламени связан с генерацией волн сжатия, распространяющихся в направлении вдоль поверхности фронта, и их усилением по механизму термоакустической неустойчивости [18]. Следовательно, без учета многомерных эффектов, связанных с эволюцией поля давления на фоне развивающегося пламени, одномерная модель не может количественно верно предсказать, в какой точке пространства и в какой момент времени произойдет переход в детонацию, и возможен ли он.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ng H.D., Lee J. // J. Loss Prev. Process Ind. 2008. V. 21(2). P. 136.
2. Ciccarelli G., Dorofeev S. // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. V. 34(4). P. 499.
3. Фролов С.М. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 32.
4. Медведев С.П., Поленов А.Н., Хомик С.В., Гельфанд Б.Е. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 1. С. 58.
5. Киверин А.Д., Яковенко И.С. // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58. № 4. С. 707.
6. Gordon P.V., Kagan L., Sivashinsky G. // Phys. Rev. E. 2021. V. 103(3). P. 033106.
7. Гостинцев Ю.А., Истратов А.Г., Шуленин Ю.В. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 5. С. 63.
8. Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Яковенко И.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 9.
9. Зельдович Я.Б., Розловский А.И. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 57. № 4. С. 365.
10. Киверин А.Д., Яковенко И.С., Фортвов В.Е. // Докл. Академии наук. 2019. Т. 489. № 5. С. 461.
11. Kagan L., Sivashinsky G. // Combust. and Flame. 2017. V. 175. P. 307.
12. Koksharov A., Bykov V., Kagan L., Sivashinsky G. // Ibid. 2018. V. 195. P. 163.
13. Koksharov A., Kagan L., Sivashinsky G. // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38(3). P. 3505.

14. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
15. Яковенко И.С., Медведков И.С., Киверин А.Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 85.
16. Liberman M.A., Ivanov M.F., Kiverin A.D. et al. // Acta Astronaut. 2010. V. 67(7-8). P. 688.
17. Kiverin A., Yakovenko I. // Acta Astronaut. 2020. V. 176. P. 647.
18. Kiverin A., Yakovenko I. // Acta Astronaut. 2021. V. 181. P. 649.
19. Liberman M.A., Ivanov M.F., Peil O.E., Valiev D.M., Eriksson L.E. // Phys. Fluids. 2004. V. 16(7). P. 2476.
20. Vukov V., Kiverin A., Koksharov A., Yakovenko I. // Comput. Fluids. 2019. V. 194. P. 104310.
21. Головизнин В.М., Зайцев М.А., Карбасов С.А., Короткин И.А. Новые алгоритмы вычислительной гидродинамики для многопроцессорных вычислительных комплексов. М.: Изд-во Моск. ун-та. 2013.
22. Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // Хим. физика. 2016. Т. 35. №6. С. 35.
23. Keromnes A., Metcalfe W.K., Heufer K.A. et al. // Combust. and Flame. 2013. V. 160. № 6. P. 995.
24. Liberman M.A. Combustion Physics: Flames, Detonations, Explosions, Astrophysical Combustion and Inertial Confinement Fusion. Cham, Switzerland: Springer Nature, 2021.

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 544.032.4

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗИФИКАЦИИ
УРОТРОПИНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
ГАЗООБРАЗНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ****© 2022 г. Е. А. Салганский^{1*}, А. Ю. Зайченко¹, Д. Н. Подлесный¹, М. В. Салганская¹,
М. В. Цветков¹, Ю. Ю. Цветкова¹**¹*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия***E-mail: sea@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 11.03.2022;

после доработки 15.04.2022;

принята в печать 20.04.2022

В работе экспериментально исследовалась газификация твердого пористого горючего при фильтрации через него высокотемпературных газообразных продуктов. В качестве твердого горючего использовался сублимирующий материал – уротропин. Показано, что с ростом начальной температуры фильтрующегося газа время газификации уротропина снижается, а интенсивность процесса газификации горючего увеличивается, что приводит к увеличению потока продуктов газификации уротропина. В интервале температур 470–500 К происходила интенсивная газификация уротропина, при этом температура выходящих газообразных продуктов изменялась слабо. Содержание водорода в газообразных продуктах достигало 7 об. %

Ключевые слова: низкотемпературный газогенератор, уротропин, газификация, высокоскоростной летательный аппарат, образование водорода.

DOI: 10.31857/S0207401X22110097

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературные газогенераторы широко применяются в различных приложениях: для раскрутки турбин [1–3], в системах пожаротушения [4–6], в подушках безопасности [7, 8] и др. В зависимости от области применения газогенератора к нему предъявляются различные требования: высокая газопроизводительность при минимальной теплоте сгорания [9], отсутствие горючих продуктов [10], максимальная калорийность газообразных продуктов [11, 12].

Низкотемпературный газогенератор для производства калорийных газообразных продуктов может применяться в двигателе высокоскоростных летательных аппаратов с внутритатмосферным применением [13, 14]. Для реализации таких летательных аппаратов разрабатываются силовые установки на основе прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД) [15–17]. Для работы двигателей могут быть использованы как жидкие [18], так и газообразные [19], и твердые топлива [11, 20, 21]. Изучение режимов работы ПВРД проводятся как с помощью моделирования [22–24], так и экспериментальных стендов [25, 26].

У высокоскоростных летательных аппаратов забортный воздух не может использоваться в ка-

честве охладителя камеры сгорания вследствие высокой температуры торможения. Поэтому охладитель необходимо иметь на борту летательного аппарата. В качестве охладителя может быть использовано жидкое топливо либо продукты газификации твердого топлива [27, 28]. Главным преимуществом жидкого топлива является простота его подачи в систему охлаждения камеры сгорания. Однако жидкое топливо имеет меньшую объемную теплоту сгорания по сравнению с твердым, а следовательно, уступает последнему в дальности полета летательного аппарата. Реализация ПВРД на твердом топливе включает использование низкотемпературного газогенератора с целью получения высококалорийных газов [29, 30]. В работе [31] проведено экспериментальное изучение газификации полипропилена при фильтрации высокотемпературного инертного газа. Получено, что с увеличением температуры фильтрующегося газа увеличивается скорость газификации полипропилена. В эксперименте расход продуктов газификации достигал значения в 8 г/с, а отношение величин потоков азота к продуктам газификации было равно 4.5.

Известно, что режим и скорость термодеструкции веществ определяются температурными условиями процесса [32–34]. Поэтому цель

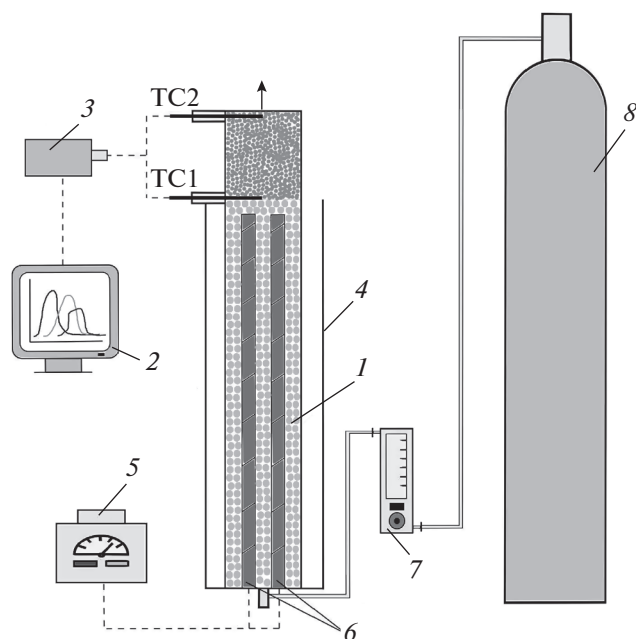


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – кварцевый реактор, 2 – ПК, 3 – АЦП, 4 – теплоотражающий алюминиевый экран, 5 – ЛАТР, 6 – нагревательный элемент, 7 – расходомер, 8 – баллон с азотом, TC1 и TC2 – термопары.

работы – экспериментальное исследование режимов газификации уротропина в низкотемпературном газогенераторе при различных значениях температуры фильтрующегося газа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Низкотемпературный газогенератор на твердом топливе состоит из двух разделенных между собой камер. В одной из камер содержится источник потока горячих газообразных продуктов. Во второй камере располагается твердое пористое горючее (далее будем называть эту камеру газификатором). В этой камере происходит газификация пористого материала по аналогии с режимом фильтрационного горения [35–37]. Горячие газообразные продукты фильтруются через пористое горючее. При фильтрации горячих газов происходит газификация горючего, которая должна происходить в режиме сублимации, т.е. без плавления твердого материала. Плавление горючего может привести к перекрытию пор и прекращению фильтрации газов. При газификации горючего температура газов снижается, а их масса увеличивается за счет поступления продуктов газификации [38].

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В кварцевом реакторе 1 располагался омический нагревательный элемент 6. Внешний диаметр реактора равен 70 мм, внутренний – 66 мм. Часть реактора с нагревательным

элементом заполнялась частицами шамотного кирпича. Длина этой части была равна 35 см. Мощность тепловыделения нагревателя контролировалась заданием электрического напряжения через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) 5. Для уменьшения боковых теплопотерь реактор экранировался теплоотражающей алюминиевой фольгой 4. Через нижний фланец в реактор подавался азот из баллона 8. Расход азота контролировался с помощью расходомера 7 марки “Mass-view” производства компании Bronkhorst High-Tech (Netherlands). Температуру измеряли в двух сечениях реактора хромель-алюмелевыми термопарами: TC1 – на выходе из шамотной засыпки, TC2 – на выходе из реактора. Сигнал с термопар через аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) 3 марки ZetLab передавался на персональный компьютер (ПК) 2. Засыпка из частиц твердого горючего загружалась в реактор между термопарами TC1 и TC2. Высота засыпки горючего составляла 10–15 см.

Методика проведения эксперимента состояла из следующих стадий. В начальный момент времени в реактор подавался газ с заданным расходом. В это же время на нагреватель подавалось напряжение. Предварительно провели калибровочные эксперименты для определения температуры газа в зависимости от напряжения на нагревателе. После выхода на установившееся значение показаний термопар в реактор загружалась засыпка горючего материала. В ходе эксперимента регистрировали температуру выходящих газовых продуктов из реактора, а также проводили отбор проб газообразных продуктов в ампулу-ловушку. Анализ газообразных продуктов проводили с помощью хроматографа “Хроматек-Кристалл 5000” (Россия). Также фиксировали общее время газификации горючего материала.

В качестве горючего материала использовали технический уротропин (ТУ 2478-014-74999404-2006). Последний при нагревании легко сублимируется и переходит в газовую фазу без плавления. Плавление горючего материала привело бы к закупориванию порового пространства и прекращению процесса фильтрации. Плотность уротропина равна 1143.8 кг/м³, средний размер его частиц составлял 5–10 мм. Масса одной засыпки уротропина составляла 200–250 г. В качестве фильтрующегося газа теплоносителя использовался азот. Расход азота задавался равным 0.6 л/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе эксперимента регистрировали температуру выходящих газовых продуктов из засыпки горючего, а также проводили отбор проб газообразных продуктов в ампулу-ловушку. Также фиксировали общее время газификации горючего материала для оценки ее средней массовой скорости.

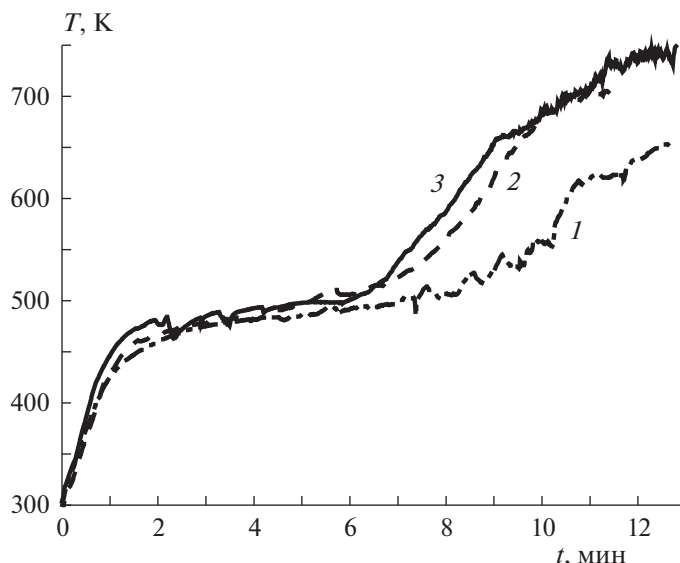


Рис. 2. Зависимость температуры на выходе из газификатора от времени для различных значений начальной температуры фильтрующегося газа: 1 – 670 К, 2 – 710 К, 3 – 740 К.

На рис. 2 представлена зависимость температуры на выходе из газификатора от времени для различных значений начальной температуры фильтрующегося газа. В данной серии экспериментов начальная температура азота составляла: кривая 1 – 670 К, кривая 2 – 710 К, кривая 3 – 740 К. В начальный момент времени засыпался горючий материал с температурой 298 К. После загрузки горючий материал прогревали, при этом температура выходящего газа увеличивалась. В интервале температур 470–500 К происходила интенсивная газификация уротропина, но температура выходящих газообразных продуктов при этом изменялась слабо. По мере расходования горючего температура выходящих продуктов газификации увеличивалась, достигая в итоге первоначальной температуры входящего в засыпку азота.

Из рис. 2 видно, что с увеличением начальной температуры фильтрующегося газа время газификации уротропина снижается. Полученный результат согласуется с выводами экспериментального исследования Шиплюка с соавт. [31]. В этой работе исследовалась газификация полипропилена при фильтрации высокотемпературного потока азота. Таким образом, с увеличением начальной температуры входящих газов снижается время работы газогенератора.

На рис. 3 представлена зависимость средней массовой скорости газификации уротропина от начальной температуры фильтрующегося газа. Рост температуры входящего азота от 670 до 740 К приводит к увеличению массовой скорости газификации уротропина с 0.29 до 0.38 г/с. Таким образом, с ростом начальной температуры входя-

щих газов увеличивается интенсивность процесса газификации горючего.

Выходящие из газификатора газообразные продукты поступают далее в систему охлаждения камеры сгорания двигателя. Поэтому они должны иметь, с одной стороны, низкую температуру, чтобы выступать в качестве охладителя, а с другой – достаточную калорийность, чтобы, поступая в камеру сгорания, обеспечивать тягу двигателя. На рис. 4 представлена зависимость отношения массовых потоков продуктов газификации уротропина и

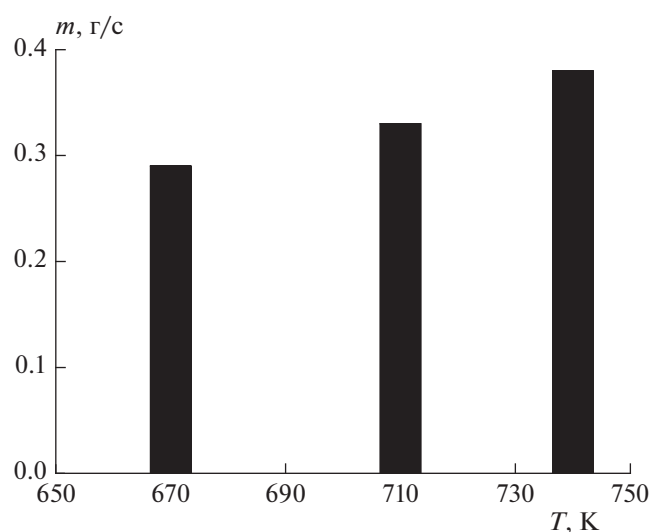


Рис. 3. Зависимость средней массовой скорости m газификации уротропина от начальной температуры фильтрующегося газа.

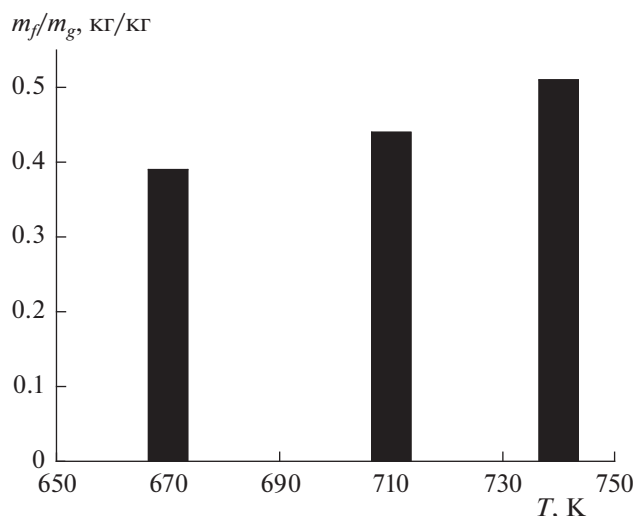


Рис. 4. Зависимость отношения массовых потоков продуктов газификации уротропина и азота, m_f/m_g , от начальной температуры фильтрующегося газа.

азота от начальной температуры фильтрующегося газа. Отношение величин потоков показывает, сколько продуктов газификации горючего приходится на единицу массы входящего азота. Рост температуры входящего азота от 670 до 740 К приводит к увеличению потока продуктов газификации уротропина с 0.39 до 0.51 кг на 1 кг азота. Изменение температуры входящего азота приводит к регулированию расхода продуктов газификации горючего, что позволяет контролировать тягово-экономические характеристики двигателя. Данный результат согласуется с выводами работы [39].

Анализ газообразных продуктов показал, что при температуре фильтрующегося азота 670 К содержание азота в газообразных продуктах газификации составляло 95–97 об.%. При этом в составе продуктов удалось определить только водород с содержанием в доли процентов. При температуре фильтрующегося азота 740 К его содержание в газообразных продуктах газификации варьировалось от 71 до 91 об.%, при этом среднее значение содержания азота составило 81 об.%. Содержание водорода в продуктах достигало 7 об.%. Также удалось определить содержание метана, составившее доли процентов. В работе [40] экспериментально исследовали пиролиз уротропина в условиях ламинарного диффузионного пламени. Было обнаружено, что начальный пиролиз уротропина происходит при сравнительно низкой температуре с образованием небольшого количества газообразных углеводородов, значительного количества водорода и твердых отложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально исследовалась газификация засыпки твердого сублимирующегося уротропина при фильтрации через него высокотемпературного потока азота. Показано, что с ростом начальной температуры фильтрующегося газа время газификации уротропина снижается, а интенсивность процесса газификации горючего увеличивается, что приводит к увеличению потока продуктов газификации уротропина. Рост температуры входящего азота от 670 до 740 К привел к увеличению массовой скорости газификации уротропина с 0.29 до 0.38 г/с, а также к увеличению потока продуктов газификации уротропина с 0.39 до 0.51 кг на 1 кг азота. Содержание водорода в газообразных продуктах достигало 7 об.%. Изменение температуры входящего потока азота позволяет регулировать расход продуктов газификации горючего, что, в свою очередь, дает возможность контролировать тягово-экономические характеристики двигателя.

Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 21-79-20008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oserov A., Natan B., Gany A. // Acta Astronaut. 1986. V. 39. № 8. P. 589.
2. Yang S., He G.Q., Liu Y. et al. // Mech. Eng. Mater. 2012. V. 152–154. P. 204.
3. Hong M. // Aerosp. Sci. Technol. 2012. V. 16. P. 56; <https://doi.org/10.1016/j.ast.2011.03.001>
4. Srinivasan R., Raghunandan B.N. // Exp. Therm Fluid Sci. 2012. V. 44. P. 323; <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.07.004>
5. Karpov A.I., Lesthev A.Y., Lipanov A.M. et al. // J. Less Prevent. Proc. Industr. 2013. V. 26. P. 338; <https://doi.org/10.1016/j.jljp.2011.10.007>
6. Krishnan S., Rajesh K.K. // Intern. J. Energetic Mater. Chem. Propul. 2002. V. 5. № 1–6. P. 316; <https://doi.org/10.1615/IntJEnergeticMaterialsChem-Prop.v5.i1-6.340>
7. Кириллов В.В., Ваулин С.Д. // Хим. физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 1. С. 60.
8. Kim A., Crampton G. // Prog. Safety Sci. Technol. 2008. V. 7. P. 891.
9. Калинин С.В., Шабунин А.И., Сарабьев В.И. и др. // Вестн. технол. ун-та. 2017. Т. 20. № 2. С. 44.
10. Шандаков В.А., Жарков А.С., Стрельников В.Н. и др. // Физико-химические основы создания элементов снаряжения низкотемпературных газогенераторов различного назначения. М.: Физматлит, 2011.
11. Аверьков И.С., Разносчиков В.В., Яновский Л.С. // Изв. Рос. акад. ракетных и артиллерийских наук. 2018. Т. 104. № 4. С. 117.
12. Кириллов В.В. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. “Машиностроение”. 2015. Т. 15. № 3. С. 5.
13. Аврашков В.Н., Метёлкина Е.С., Мещеряков Д.В. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 4. С. 36.

14. Селезнев Р.К. // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2014. Т. 15. № 3. С. 4.
15. Белобровина М.В., Сенюшкин Н.С. // Актуальные пробл. авиации и космонавтики. 2013. Т. 1. № 9. С. 47.
16. Salgansky E.A., Lutsenko N.A. // Aerosp. Sci. Technol. 2021. V. 109. 106420; <https://doi.org/10.1016/j.ast.2020.106420>
17. Фролов С.М., Иванов В.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 68; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040075>
18. Карасев В.Н., Картовицкий Л.Л., Левин В.М. // Вестн. Моск. авиац. ин-та. 2009. Т. 16. № 5. С. 10.
19. Зангиев А.Э., Иванов В.С., Фролов С.М. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 5. С. 62; <https://doi.org/10.7868/S0207401X13050130>
20. Коротких А.Г., Сорокин И.В., Селихова Е.А. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070080>
21. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Дорофеев Е.М. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 17; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070092>
22. Губайдуллина Р.Р., Сенюшкин Н.С. // Аэрокосмич. техника, высокие технологии и инновации. 2018. Т. 1. С. 94.
23. Белобровина М.В., Сенюшкин Н.С. // Актуальные пробл. авиации и космонавтики. 2014. Т. 1. № 10. С. 40.
24. Сахин В.В., Герлиман Е.М., Брыков Н.А. // Системный анализ и аналитика. 2018. Т. 6. № 1. С. 41.
25. Фролов С.М., Звезгинцев В.И., Иванов В.С. и др. // ДАН. 2017. Т. 474. № 1. С. 51; <https://doi.org/10.7868/S0869565217130114>
26. Внучков Д.А., Звезгинцев В.И., Наливайченко Д.Г. и др. // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25. № 4. С. 629.
27. Арефьев К.Ю., Федотова К.В., Яновский Л.С. и др. // Изв. вузов. Машиностроение. 2017. Т. 682. № 1. С. 86.
28. Суржиков С.Т. // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2014. Т. 15. № 3. С. 2.
29. Богомолов Я.Э., Малинин В.И. // Аэрокосмич. техника, высокие технологии и инновации. 2019. Т. 2. С. 35.
30. Shplyuk A.N., Zvegintsev V.I., Frolov S.M. et al. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. № 15. P. 9098; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.099>
31. Shplyuk A.N., Zvegintsev V.I., Frolov S.M. et al. // J. Propuls. Power. 2021. V. 37. № 1. P. 20; <https://doi.org/10.2514/1.B37780>
32. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Бетев А.С. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 29; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120158>
33. Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N. // Acta Astronaut. 2020. V. 176. P. 653; <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.03.045>
34. Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N. // Acta Astronaut. 2021. V. 181. P. 612; <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.09.048>
35. Manelis G.B., Glazov S.V., Salgansky E.A. et al. // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 92. P. 744; <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.09.056>
36. Salgansky E.A., Zaichenko A.Yu., Podlesny D.N. et al. // Fuel. 2017. V. 210. P. 491; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.103>
37. Амелин И.И., Салганский Е.А., Волкова Н.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 6. С. 1125.
38. Кислов В.М., Салганский Е.А., Цветков М.В. и др. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 579.
39. Кытманов И.В., Никитина И.Е. // Компл. пробл. развития науки, образования и экономики региона. 2015. Т. 6. № 1. С. 106.
40. Кокурин А.Д., Родыгин Л.Г. // Физика горения и взрыва. 1969. Т. 5. № 4. С. 563.

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 661.961

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЖИМОВ КОНВЕРСИИ БИОГАЗА
С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА**© 2022 г. Е. А. Салганский^{1*}, М. В. Цветков^{1, 2}, Ю. Ю. Цветкова¹, А. Ю. Зайченко¹,
Д. Н. Подлесный¹, И. В. Седов¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия²Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

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

Поступила в редакцию 21.10.2021;

после доработки 11.11.2021;

принята в печать 22.11.2021

Проведена термодинамическая оценка режимов конверсии биогаза с получением водорода и синтез-газа. Исследованы режимы воздушной конверсии исходного и осушенного биогаза, а также конверсии при повышенном содержании кислорода в воздухе. Рассмотрены модельные составы высококалорийного (50 об.% метана) и низкокалорийного (25 об.% метана) биогаза. Проведены расчеты для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К. Показано, что при воздушной конверсии низкокалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 22.3 и 20.8 об.% соответственно. При воздушной конверсии высококалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 26.0 и 16.3 об.% соответственно. При содержании кислорода 41 об.% конверсия низкокалорийного сухого биогаза позволяет получать газ с содержанием 31.0 об.% водорода и 28.3 об.% монооксида углерода. При содержании кислорода 41 об.% конверсия высококалорийного сухого биогаза позволяет получать газ с содержанием 39.0 об.% водорода и 25.0 об.% монооксида углерода.

Ключевые слова: биогаз, конверсия, синтез-газ, водород, термодинамика.

DOI: 10.31857/S0207401X22110103

ВВЕДЕНИЕ

Помимо использования традиционных энергоносителей широко применяется биомасса с запасенной в ней энергией солнца для получения жидкого и газообразного топлива (биогаза). Биогаз – это горючий газ, состоящий преимущественно из CH_4 (25–75%) и CO_2 (20–70%) с незначительными примесями H_2S и NH_3 . Он получается посредством водородного или метанового брожения биомассы и является альтернативой природному газу [1]. Мировое производство биогаза увеличилось на 357% до 59 млрд м^3 с 2000 по 2014 г. [2]. Энергию, запасенную в биогазе, можно использовать для производства тепла и электроэнергии, а также в транспортных средствах [3, 4]. В зависимости от содержания метана теплотворная способность биогаза составляет 4700–6000 ккал/ м^3 [5]. Влажность биогаза до осушки зависит от многих факторов и составляет ~5–10% [6]. В качестве сырья для производства биогаза используются многие органические отходы: жидкие и твердые отходы агропромышленного комплекса, твердые

коммунальные отходы, сточные воды и отходы лесоперерабатывающей промышленности [7, 8].

Основной способ получения биогаза – брожение биомассы без доступа кислорода при постоянной температуре в присутствии метаногенных микроорганизмов [9, 10]. Объемное содержание метана в получаемом биогазе зависит от многих факторов: типа субстрата и способа его предварительной подготовки, температуры брожения, времени пребывания сырья в биореакторе, типа и количества используемых ферментирующих веществ, типа биогазовой установки и др. [11, 12]. В ходе образования биогаза путем брожения биомассы происходят сложные биохимические процессы, которые можно условно разделить на четыре этапа: гидролиз, кислотогенез, ацетогенез, метаногенез [13, 14]. После очистки от балластных компонентов биогаз используют: для собственных нужд биогазовой установки; в качестве топлива для водогрейных котлов [15]; для получения горячих газов с целью сушки сброженно-го осадка, сельхозпродуктов и отопления зданий;

для синтеза топлива для двигателей транспортных средств [16, 17]; для получения электроэнергии [18]; для получения синтез-газа [19, 20].

В настоящее время наиболее популярным и дешевым способом получения водорода и синтез-газа остается их производство из природного газа путем его термокаталитической конверсии [21, 22]. Безусловными лидерами по объему производства и технологической зрелости являются процессы парового и автотермического риформинга [23]. Другой разрабатываемый способ – углекислотная конверсия, преимуществами которой являются использование CO_2 в качестве окислителя, высокая чистота синтез-газа и снижение эксплуатационных расходов [24]. Однако этот процесс до сих пор не вышел за рамки пилотных испытаний [25] и требует разработки более эффективных катализаторов, устойчивых к закоксуыванию [26]. Также необходимо отметить, что все указанные термокаталитические способы получения синтез-газа основаны на эндотермических реакциях и требуют подвода энергии, которая в традиционных технологиях получается при сжигании части сырьевого топлива [27–29]. Тем не менее интенсивно изучается возможность конверсии биогаза в синтез-газ с использованием традиционных термокаталитических методов или их сочетания [30, 31].

Недостатки термокаталитических процессов конверсии углеводородных газов, а также растущая производительность заводов ведут к повышению интереса к некаталитическим процессам, таким как парциальное окисление [32–34].

Хотя биогаз используется в качестве топлива в различных теплогенерирующих устройствах [35], присутствие углекислого газа значительно снижает пределы воспламенения и делает невозможным горение биогаза с концентрацией CO_2 более 30%. С использованием термодинамических расчетов показано [36], что увеличение содержания CO_2 в биогазе снижает выход целевых продуктов, особенно водорода. И наоборот, повышение температуры увеличивает выход целевых продуктов за счет некоторого снижения соотношения H_2/CO [37].

Конверсия биогаза в матричных горелках в условиях блокировки инфракрасного излучения может рассматриваться как эффективный, адаптируемый и довольно простой метод получения синтез-газа или водорода из биологического сырья для различных маломасштабных применений. Экспериментально продемонстрировано, что биогаз с очень низкой теплотворной способностью и содержанием CO_2 до 50% может быть успешно преобразован в водородсодержащий газ

с концентрациями H_2 и CO , равными 9.25 и 14.80% соответственно [38].

В работе [39] экспериментально исследована конверсия различных смесей метана и углекислого газа, имитировавших синтетический биогаз, с добавками различных количеств водяного пара в реакторе, заполненном сферической насадкой Al_2O_3 , в условиях фильтрационного горения. Было показано, что увеличение мольного соотношения пар/углерод увеличивает количество образующегося водорода и синтез-газа. Максимальный выход водорода при использовании смеси биогаза с воздухом в соотношении 55 : 45 составил 23.34 и 20.40% при значениях коэффициента избытка топлива $\phi = 1.5$ и 2.0, соответственно, после чего постепенно снижался при использовании смеси с соотношением биогаза 40 : 60. Аналогичные результаты были получены ранее [40] при использовании реактора с инертной пористой средой в стационарном режиме с соотношением CH_4/CO_2 50 : 50 и скоростью фильтрации 25.6 см/с. Процесс фильтрационного горения с внутренней рекуперацией тепла позволяет повысить температуру процесса без дополнительного подвода энергии [41–43].

На сегодняшний день термодинамический подход широко используется для изучения влияния рабочих условий (температуры, давления, состава сырья) на оптимизацию конверсии углеводородного сырья [44]. Цель данной работы – термодинамическая оценка оптимальных условий получения водорода и синтез-газа при конверсии биогаза при атмосферном давлении.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для исследования многокомпонентных химических систем используются расчеты на основе моделей термодинамического равновесия, которые широко описаны в литературе [45, 46]. Как правило, для расчета параметров термодинамического равновесия изолированных многокомпонентных систем применяются два подхода: поиск минимума свободной энергии Гиббса [47, 48] или решение задачи установления состояния системы, характеризующегося максимальной энтропией. Оба эти подхода являются равнозначными.

Для определения оптимальных условий получения синтез-газа с максимальным содержанием водорода и монооксида углерода проведен термодинамический расчет состава продуктов конверсии биогаза с помощью программного комплекса TERRA [45] при варьировании состава и энтальпии смеси. Рассчитывали систему, состоящую из метана, диоксида углерода, азота и кислорода, варьируя содержание водяного пара ($[\text{H}_2\text{O}] = 0$ и

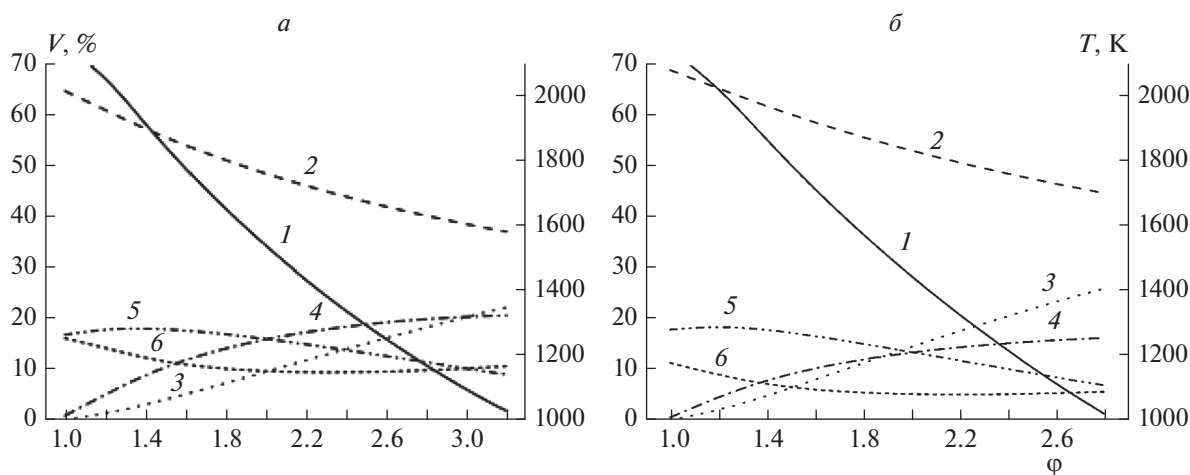


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры горения (T) и объемного содержания газов (V) от коэффициента избытка топлива ϕ при $[H_2O] = 0$ и $[O_2] = 21$ об.% для биогаза: $a - [CH_4]/[CO_2] = 1$, $b - [CH_4]/[CO_2] = 3$. Кривые 1 – температура, 2 – N_2 , 3 – H_2 , 4 – CO , 5 – H_2O , 6 – CO_2 .

5 об.%) и кислорода в смеси с азотом ($[O_2] = 21$ и 41 об.%). Рассматривали два модельных состава биогаза с объемным соотношением метан/диоксид углерода, равным 3 : 1 (высококалорийный состав) и 1 : 1 (низкокалорийный состав). Коэффициент избытка топлива ϕ , равный отношению количества кислорода, необходимого для полного окисления метана, к подаваемому количеству кислорода, изменяли в диапазоне от 1 до 3.6. Богатые топливные смеси имеют $\phi > 1$, а при $\phi = 1$ происходит полное окисление метана до углекислого газа и воды. В расчетах задавали значение давления, равное 0.1 МПа. Энтальпию исходной смеси газов рассчитывали по закону Кирхгофа. Полагали, что вода находится в газообразном состоянии. Для заданной смеси газов в результате расчетов получали адиабатическую температуру горения и равновесный состав продуктов. Адиабатическую температуру горения снизу ограничивали значением в 1000 К, так как при низких значениях температуры скорости химических реакций снижаются и термодинамическое равновесие устанавливается довольно долго [49, 50]. Для оценки полноты конверсии биогаза рассчитывали выход водорода и монооксида углерода как отношение количества вещества в продуктах к максимально возможному стехиометрическому количеству, исходя из состава биогаза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конверсия сухого биогаза с воздухом

Рассмотрим случай воздушной конверсии очищенного от примесей и осушенного биогаза. Закономерности изменения концентраций основных продуктов конверсии и адиабатической

температуры горения схожи для обоих рассмотренных составов биогаза: $[CH_4]/[CO_2] = 1$ (рис. 1а) и 3 (рис. 1б), а именно, с ростом ϕ снижается адиабатическая температура горения, уменьшаются концентрации водяного пара, углекислого газа и азота, а концентрации водорода и монооксида углерода растут.

Для случая конверсии низкокалорийного состава ($[CH_4]/[CO_2] = 1$) при одинаковых значениях ϕ наблюдается повышение адиабатической температуры горения примерно на 150–200 К во всем исследуемом диапазоне изменения коэффициента избытка топлива по сравнению с высококалорийным составом ($[CH_4]/[CO_2] = 3$). Это объясняется тем, что при температурах выше ~1100 К происходит взаимодействие водорода с диоксидом углерода (обратная реакция конверсии водяного газа) с небольшим экзотермическим эффектом [51]. Видно, что для случая низкокалорийного состава пороговое значение температуры горения в 1000 К наблюдается для более богатых смесей ($\phi = 3.2$), чем для высококалорийного биогаза ($\phi = 2.8$).

Максимальное объемное содержание водорода в продуктах составляет 22.3% при $\phi = 3.2$ для низкокалорийного биогаза и 26.0% при $\phi = 2.8$ для высококалорийного. Максимальное объемное содержание оксида углерода в продуктах составляет 20.8% для низкокалорийного и 16.3% для высококалорийного. Максимальный выход водорода и оксида углерода из одного моля биогаза составляет соответственно 0.28 и 0.26 моль/моль для низкокалорийного состава и 0.33 и 0.21 моль/моль для высококалорийного (см. табл. 1). Таким образом, для низкокалорийного

Таблица 1. Выход основных горючих газов, $Y(\text{CO})$, $Y(\text{H}_2)$, из одного моля биогаза

$[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2]$, моль/моль	φ	$[\text{H}_2\text{O}]$, об.%	$[\text{O}_2]$, об.%	$Y(\text{H}_2)$, моль/моль	$Y(\text{CO})$, моль/моль
1	3.2	0	0.21	0.28	0.26
1	2.8	5	0.21	0.24	0.19
1	3.6	0	0.41	0.41	0.38
3	2.8	0	0.21	0.33	0.21
3	2.4	5	0.21	0.28	0.16
3	3.2	0	0.41	0.61	0.39

состава выход оксида углерода выше, а выход водорода ниже, чем для высококалорийного биогаза. Оптимальное отношение $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ составляет 1.07 для низкокалорийного и 1.6 для высококалорийного биогаза.

Рассчитанные концентрации целевых продуктов близки к концентрациям, полученным в расчетах при адиабатических условиях и атмосферном давлении [52]: например, при $\varphi = 3$ для низкокалорийного газа ($[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 1$) концентрация водорода составляет 25%, а монооксида углерода – 17%, для высококалорийного газа ($[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 3$) эти значения составляют 28 и 16% соответственно.

В нашем случае при $\varphi = 3.2$ для низкокалорийного биогаза соотношение $[\text{O}_2]/[\text{CH}_4] = 0.625$. Сравнив рассчитанные нами значения $[\text{H}_2]$ и $[\text{CO}]$ с результатами из работы [53], полученными при численном моделировании конверсии свалочного газа в реакторе типа Swiss-roll (исходный состав близок к нашему составу при $\varphi = 3.2$ и $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 1$ и $[\text{O}_2]/[\text{CH}_4] = 0.62$, получим аналогичные результаты: 25% H_2 и 19% CO .

В случае воздушной конверсии биогаза максимальный выход водорода из одного моля метана составляет 0.35 моль/моль. По сравнению с воздушной конверсией метана выход водорода из биогаза в пересчете на один моль метана увеличивается с ростом содержания диоксида углерода.

Конверсия влажного биогаза с воздухом

Рассмотрим воздушную конверсию исходного влажного биогаза. При производстве биогаза содержание влаги в нем составляет примерно 5 об.%, а содержание примесных газов менее 1%, поэтому в расчетах их учитывать не будем. Наличие влаги в биогазе в количестве 5% приводит к тому, что адиабатическая температура горения снижается приблизительно на 150–200 К. Это приводит к снижению оптимального значения φ с 3.2 до 2.8 для низкокалорийного (рис. 2а) и с 2.8 до 2.4 для высококалорийного биогаза (рис. 2б) при рассматриваемой нами нижней температурной границе в 1000 К.

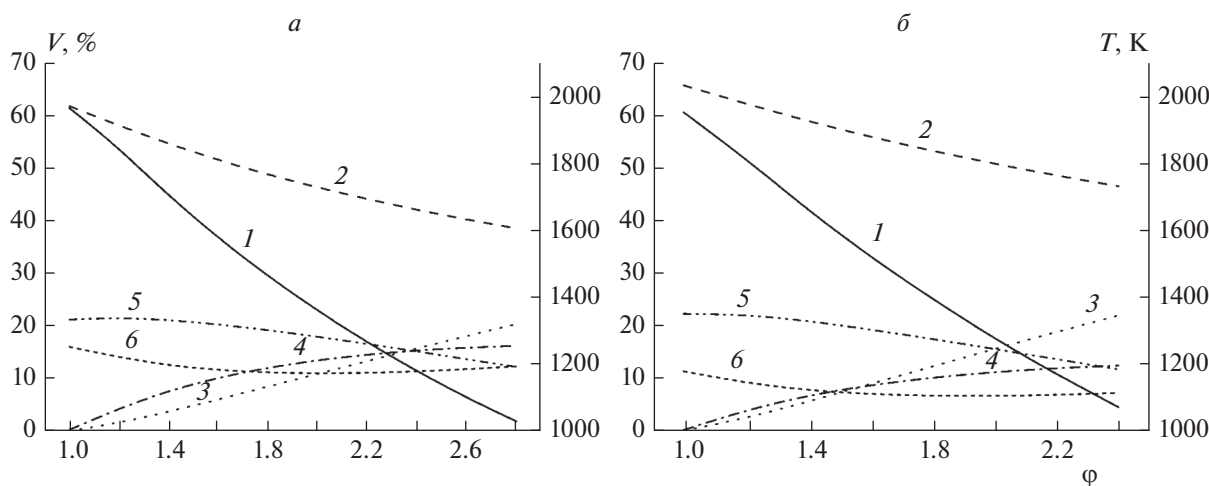


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но при $[\text{H}_2\text{O}] = 5$ об.%. Обозначения те же, что и на рис. 1.

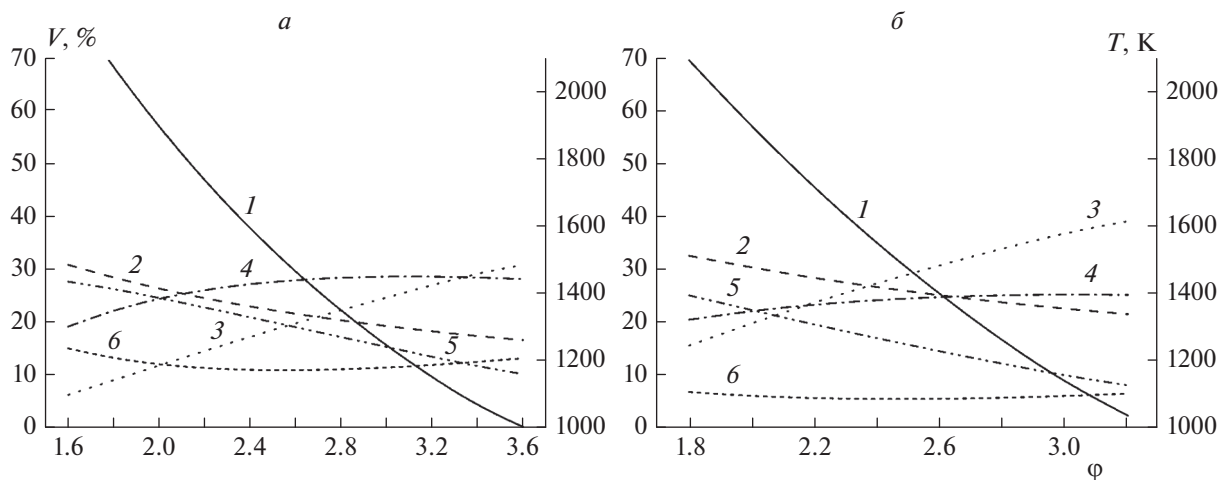


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, но при $[O_2] = 41$ об.%. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Характер зависимостей основных параметров процесса от коэффициента избытка топлива не отличается от случая конверсии сухого биогаза. Максимальное объемное содержание водорода в продуктах составляет 20.4% при $\phi = 2.8$ для низкокалорийного биогаза и 22.0% при $\phi = 2.4$ для высококалорийного. Максимальное объемное содержание оксида углерода в продуктах составляет 16.3% для низкокалорийного и 12.5% для высококалорийного биогаза. Оптимальный выход водорода и оксида углерода из одного моля низкокалорийного биогаза составляет соответственно 0.24 и 0.19 моль/моль (см. табл. 1). Максимальный выход водорода и оксида углерода из одного моля биогаза составляет соответственно 0.24 и 0.19 моль/моль для низкокалорийного и 0.28 и 0.16 моль/моль для высококалорийного составов (см. табл. 1).

Наличие влаги в биогазе приводит к снижению выхода водорода и монооксида углерода по сравнению с конверсией сухого биогаза. Как отмечалось в работе [54], при конверсии метана в продуктах образуется достаточное количество водяного пара, поэтому его добавление нецелесообразно.

Конверсия сухого биогаза с воздухом, обогащенным кислородом

На практике существует верхняя температурная граница процесса, связанная с термической стойкостью огнеупоров, и нижняя температурная граница, связанная с неполным окислением топлива. При повышении концентрации кислорода в воздухе в случае конверсии биогаза увеличиваются температура горения и концентрации компонентов синтез-газа: H_2 и CO. При повышении

концентрации кислорода в воздухе от 21 до 41% адиабатическая температура горения увеличивается на 100–500 К в зависимости от мольного соотношения реагентов: чем ближе ϕ к единице, тем разница больше (рис. 3).

С ростом ϕ снижается адиабатическая температура горения, уменьшаются концентрации водяного пара и азота, а концентрации водорода и монооксида углерода растут. Концентрация диоксида углерода сначала снижается с ростом ϕ , а потом начинает повышаться. В области повышения концентрации диоксида углерода наблюдается замедление роста концентрации CO. Это объясняется тем, что при высоких температурах происходит взаимодействие водорода с диоксидом углерода (обратная реакция водяного газа) с образованием CO.

Повышение концентрации кислорода в воздухе позволяет использовать более богатые смеси, которые при конверсии с воздухом имеют адиабатические температуры горения ниже 1000 К. В случае низкокалорийного биогаза ($[CH_4]/[CO_2] = 1$) при повышении содержания кислорода до 41% и максимальном значении $\phi = 3.6$ содержание водорода в продуктах увеличивается до 31%, а монооксида углерода – до 28.3%; при этом температура горения равняется 1004 К. Максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 0.41 и 0.38 моль/моль биогаза соответственно (см. табл. 1).

В случае высококалорийного биогаза ($[CH_4]/[CO_2] = 3$) при повышении содержания кислорода с 21 до 41% и $\phi = 3.2$ содержание водорода в продукт-газе увеличивается до 39%, а монооксида углерода – до 25%; при этом температура горения равняется 1034 К. Максимальный вы-

ход водорода и монооксида углерода составляет 0.61 и 0.39 моль/моль биогаза соответственно.

Термодинамический анализ частичного окисления биогаза с соотношением $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 3/2$ обогащенным кислородом воздуха при температуре 800°C показал, что $[\text{H}_2]$ и $[\text{CO}]$ в синтез-газе равны 35 и 27% соответственно [55]. Эти значения находятся посередине между рассчитанными нами значениями содержания водорода и оксида углерода, равно как и исходный состав биогаза.

Таким образом, можно заключить, что при обогащении воздуха кислородом с 21 до 41% максимальные выходы водорода и оксида углерода увеличиваются почти в 1.5 раза для низкокалорийного биогаза и почти в 2 раза для высококалорийного. В случае конверсии метана максимальный выход водорода из одного моля метана составляет 0.66 моль/моль при содержании кислорода в смеси с азотом 41%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены режимы воздушной конверсии исходного и осушенного биогаза, а также конверсии с повышенным содержанием кислорода в воздухе. Рассмотрены модельные составы высококалорийного (50 об.% метана) и низкокалорийного (25 об.% метана) биогаза. Проведены расчеты для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К, так как при более низких температурах в продуктах содержится непрореагировавший метан.

Согласно результатам расчетов можно сделать вывод, что при воздушной конверсии низкокалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 22.3 и 20.8 об.%, соответственно, при значении $\phi = 3.2$. В этом случае из одного моля биогаза максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 0.28 и 0.26 моль соответственно. При воздушной конверсии высококалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 26.0 и 16.3 об.%, соответственно, при значении $\phi = 2.8$. В этом случае из одного моля биогаза максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 0.33 и 0.21 моль соответственно.

Наличие влаги в биогазе приводит к снижению температуры процесса, объемного содержания в продуктах водорода и монооксида углерода, а также их выхода. Однако происходит увеличение соотношения $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ по сравнению с конверсией сухого биогаза, что предпочтительнее при использовании полученного синтез-газа в процессе Фишера–Тропша или синтезе метанола.

Повышая концентрацию кислорода в воздухе при конверсии биогаза с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К, можно увеличить содержание и выход водорода в продуктах. При содержании кислорода 41 об.% конверсия низкокалорийного сухого биогаза с $\phi = 3.6$ позволяет получать газ с содержанием 31.0 об.% водорода и 28.3% монооксида углерода. Максимальный выход водорода и монооксида углерода из одного моля биогаза составляет 0.41 и 0.38 моль соответственно. При содержании кислорода 41 об.% конверсия высококалорийного сухого биогаза с $\phi = 3.2$ позволяет получать газ с содержанием 39.0 об.% водорода и 25.0 об.% монооксида углерода. Максимальный выход водорода и монооксида углерода из одного моля биогаза составляет 0.61 и 0.39 моль соответственно.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gomez C.D.C. Biogas as an energy option: an overview / Eds. Wellinger A., Murphy J., Baxter D. The Biogas Handbook. Oxford: Woodhead Publ., 2013. P. 1; <https://doi.org/10.1533/9780857097415.1>
2. Scarlat N., Dallemand J. F., Fahl F. // Renew. Energy. 2018. V. 129. Pt. A. P. 457; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.006>
3. Kasinath A., Fudala-Ksiazek S., Szopinska M. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 150. ID 111509; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111509>
4. Prabhu A.V., Sivaram A.R., Prabhu N., Sundaramahalingam A. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 45. P. 7994; <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1009>
5. Wu L., Wei W., Song L. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 150. ID 111448; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111448>
6. Cristiano D.M., Mohedano R.D.A., Nadaleti W.C. et al. // Renew. Energy. 2020. V. 154. P. 151; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.054>
7. Mishra A., Kumar M., Bolan N. S. et al. // Bioresour. Technol. 2021. V. 338. ID 125514; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125514>
8. Zhang M., Wang Z., Zhang X. et al. // Ibid. 2020. V. 11. ID 100509; <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100509>
9. Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V. 16. № 3. P. 1462; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>
10. Zhao B., Ma J., Zhao Q. et al. // Bioresour. Technol. 2014. V. 161. P. 423; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.079>
11. Wu D., Peng X., Li L. et al. // Fuel. 2021. V. 303. ID 121282; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121282>

12. Kovalev A.A., Kovalev D.A., Littl Y.V., Katraeva I.V. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. № 51. P. 26831; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.124>
13. Сулов Д.Ю., Куцев Л.А. // Хим. и нефт. машиностроение. 2010. № 5. С. 44.
14. Abraham A., Mathew A. K., Park H. et al. // Bioresour. technol. 2020. V. 301. ID 122725; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122725>
15. Scarlat N., Dallemand J.F., Monforti-Ferrario F., Banja M., Motola V. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 51. P. 969; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.062>
16. Quinn J.C., Smith T.G., Downes C.M., Quinn C. // Algal Res. 2014. V. 4. P. 116; <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.11.002>
17. Sánchez-Bayo A., López-Chicharro D., Morales V. et al. // Renew. Energy. 2020. V. 146. P. 188; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.148>
18. Nadaleti W.C. // Ibid. 2019. V. 131. P. 55; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.014>
19. Chein R.Y., Chen W.H., Ong H.C., Show P.L., Singh Y. // Chem. Eng. J. 2021. V. 426. ID 130835; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130835>
20. Rosha P., Rosha A.K., Ibrahim H., Kumar S. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. № 41. P. 21318; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.246>
21. Niu J., Guo F., Ran J., Qi W., Yang Z. // Ibid. 2020. V. 45. № 55. P. 30267; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.067>
22. Siang T.J., Jalil A.A., Hamid M.Y.S. et al. // Fuel. 2020. V. 278. ID 118360; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118360>
23. Cherif A., Nebbali R., Sheffield J.W., Doner N., Sen F. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. № 75. P. 37521; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.032>
24. Uribe-Soto W., Portha J.F., Commenge J.M., Falk L.A. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 74. P. 809; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.008>
25. Tullo A.H. // Chem. Eng. News. 2016. V. 94. № 17. P. 30; <https://doi.org/10.1021/cen-09417-bus2>
26. Jung S., Lee J., Moon D.H., Kim K.H., Kwon E.E. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 143. ID 110949; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110949>
27. Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 53; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040101>
28. Зайченко А.Ю., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 525; <https://doi.org/10.7868/S0040357117050153>
29. Salgansky E.A., Zaichenko A.Y., Podlesniy D.N. et al. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. P. 17270; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.177>
30. Zhao X., Joseph B., Kuhn J., Ozcan S. // Science. 2020. V. 23. № 5. ID 101082; <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101082>
31. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 46; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050034>
32. Лугвищук Д.С., Кульчаковский П.И., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 324; <https://doi.org/10.7868/S0028242118030103>
33. Savchenko V.I., Zimin Y.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // J. CO₂ Util. 2021. V. 47. ID 101490; <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>
34. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. № 57. P. 30039; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.208>
35. Шмелев В.М. Николаев В.М. // Газохимия. 2010. № 5. С. 54.
36. Shapovalova O.V., Chun Y.N., Lim M.S., Shmelev V.M., Arutyunov V.S. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2012. V. 37. № 19 P. 14040; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.002>
37. Aasberg-Petersen K., Dybkær I., Ovesen C.V. et al. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2011. V. 3 № 2. P. 423; <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2011.03.004>
38. Arutyunov V., Nikitin A., Strekova L., Savchenko V., Sedov I. // Catal. Today. 2020. V. 379. P. 23; <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.057>
39. Guerrero F., Espinoza L., Ripoll N. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 145; <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00145>
40. Aziz N.I.H.A., Hanafiah M.M., Ali M.Y.M. // Renew. Energy. 2019. V. 132. P. 363; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.149>
41. Podlesniy D.N., Zaichenko A.Yu., Tsvetkov M.V. et al. // Fuel. 2021. V. 298. ID 120862; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120862>
42. Ripoll N., Salgansky E., Toledo M. // Intern. J. Heat Mass Transf. 2021. V. 177. ID 121472; <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121472>
43. Fierro M., Requena P., Salgansky E., Toledo M. // Chem. Eng. J. 2021. ID 130178; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130178>
44. Turpeinen E., Raudaskoski R., Pongrácz E., Keiski R.L. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2008. V. 33. № 22. P. 6635; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.037>
45. Трусов Б.Г. // Матер. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. Спб: НИИХ СПбГУ, 2002. С. 483.
46. Петров В.В., Варзарев Ю.Н., Старникова А.П., Абдуллин Х.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 37; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20020089>
47. Tabrizi F.F., Mousavi S.A.H.S., Atashi H. // Energy Convers. Manage. 2015. V. 103. P. 1065; <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005>
48. Antzara A., Heracleous E., Bukur D.B., Lemonidou A.A. // Energy Procedia. 2014. V. 63. P. 6576; <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.694>

49. *Тереза А.М., Андержанов Э.К.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 58;
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19080120>
50. *Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N.* // Acta Astronaut. 2020. V. 176. P. 653;
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.03.045>
51. *Adelung S., Maier S., Dietrich R.U.* // Sustain. Energy Technol. Assess. 2021. V. 43. P. 100897;
<https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100897>
52. *Nourbakhsh H., Shahrrouzi J.R., Zamaniyan A., Ebrahimi H., Nasr M.R.J.* // Intern. J. Hydrog. Energy. 2018. V. 43. № 33. P. 15703;
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.134>
53. *Chen W.H., Lin S.C.* // Appl. Energy. 2018. V. 217. P. 113;
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.123>
54. *Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Седов И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 1;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2111008X>
55. *Rafiq M.H., Hustad J.E.* // Renew. Energy. 2011. V. 36. № 11. P. 2878;
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.04.012>

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 541.124.127

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
СМЕСЕЙ СИНТЕЗ-ГАЗА ЗА ОТРАЖЕННЫМИ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ**© 2022 г. В. Н. Смирнов^{1*}, Г. А. Шубин¹, А. В. Арутюнов¹, П. А. Власов¹,
А. А. Захаров¹, В. С. Арутюнов¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: vns1951@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.04.2022;

после доработки 17.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Методом отраженных ударных волн были определены задержки самовоспламенения концентрированных смесей синтез-газа в диапазоне температур $T_0 = 750\text{--}1150$ К при давлениях $P_0 \approx 1$ атм. Эксперименты проводили на установке “Ударная труба”, снабженной калиброванным датчиком давления и спектрально-оптическими средствами измерения. Регистрировали временные профили давления, а также интенсивности излучения хемолуминесцентных реакций $O + H \rightarrow OH + h\nu$ ($\lambda = (308 \pm 2)$ нм) и $CO + O \rightarrow CO_2 + h\nu$ ($\lambda = (410 \pm 3)$ нм) и реакции термического излучения CO_2 ($\lambda = (4.35 \pm 0.07)$ мкм). При воспламенении смеси наблюдался резкий одновременный рост всех сигналов, поэтому задержка может быть определена на основе любого из них. Конкретно задержка определялась из осциллограмм давления как время между приходом отраженной ударной волны на датчик давления и резким скачком давления, связанным с воспламенением смеси. Кинетическое моделирование проводилось с использованием механизма NUIG1.1 и собственного механизма, являющегося модификацией механизма Керомнеса. Согласно проведенному анализу чувствительностей реакции разветвления, $H + O_2 = O + OH$, и обрыва цепи, $H + O_2 (+M) = HO_2 (+M)$, играют наиболее существенную роль при воспламенении синтез-газа. Установлено, что с увеличением доли CO в составе синтез-газа задержка увеличивается по двум причинам: возрастает вклад реакции обрыва цепи $CO + O (+M) = CO_2 (+M)$, а также значение константы скорости основной реакции обрыва цепи $H + O_2 (+M) = HO_2 (+M)$, поскольку CO более эффективен как третье тело (M), чем H_2 . Результаты кинетического моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными – расхождение не превышает 30%.

Ключевые слова: ударные волны, синтез-газ, самовоспламенение, задержка воспламенения, горячие очаги, кинетическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0207401X22110115

1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ состоит преимущественно из водорода и оксида углерода, относительные концентрации которых зависят от способа получения. Кроме указанных компонент промышленный синтез-газ содержит различные примеси, такие как водяной пар, диоксид углерода, метан, азот и др. [1–4].

Синтез-газ используется для производства жидких топлив и ряда крупнотоннажных химических продуктов [1, 5], а также в качестве самостоятельного топлива для газовых турбин [6, 7] и двигателей внутреннего сгорания [8, 9]. Предложено также использовать синтез-газ как добавки к углеводородным топливам [10]. Эти практические приложения и связанные с ними вопросы техники безопасности требуют детальной инфор-

мации о горении и воспламенении синтез-газа в широком диапазоне составов и условий по температуре и давлению. Такая информация может быть получена на основе исследований в проточных и статических реакторах, машинах быстрого сжатия и ударных трубах. Для обобщения и систематизации полученных результатов используются детальные кинетические механизмы, разработанные различными группами ученых. Обзор экспериментальных результатов по горению и воспламенению синтез-газа, полученных до 2017 г., и критический анализ моделей, применяемых для их интерпретации, представлены в работе [11]. Результаты более поздних экспериментов по воспламенению синтез-газа и новую интерпретацию ранее полученных результатов можно найти в работах [7, 12–15].

Следует отметить, что большинство экспериментальных данных по воспламенению синтез-газа получено для достаточно разбавленных смесей; исключение составляют исследования, проведенные в работах [16–18]. В то же время воспламенение концентрированных смесей синтез-газа с кислородом и инертными разбавителями, особенно при низких температурах, представляет значительный интерес как для технологических приложений, так и для вопросов, связанных с безопасным использованием синтез-газа [19].

Следует отметить, что в ударных трубах и машинах быстрого сжатия воспламенение неразбавленных и слабаразбавленных смесей горючих газов, включая синтез-газ, при низких температурах происходит в так называемом мягком режиме (*mild regime*), который характеризуется образованием горячих реакционных очагов (*reaction kernels*) [20–24]. Согласно изложенному в работе [24], пламя, распространяющееся из таких очагов, может либо охватить всю нагретую реакционную смесь, не приводя к гомогенному воспламенению, либо вызвать, на каком-то этапе, гомогенное воспламенение оставшейся непрореагировавшей смеси за счет роста давления. Считается, что очаги возникают из-за неоднородности нагретой смеси по температуре, давлению и составу, а также из-за возможного присутствия твердых взвешенных частиц [24, 25]. Характеристики очагов воспламенения и механизмы их образования остаются во многом неизученными. Наиболее очевидной причиной образования неоднородностей за отраженной ударной волной является взаимодействие потока с пограничным слоем (см., например, работу [26, 27] и цитируемые там ссылки).

Идеальные условия для измерения и моделирования задержек воспламенения в ударных трубах и машинах быстрого сжатия – постоянство давления и температуры. В реальности, однако, давление за отраженной волной возрастает из-за взаимодействия центрального потока с пограничным слоем [28, 29]. Кроме того, рост давления в сечении наблюдения при воспламенении концентрированных смесей может возникать из-за образования горячих реакционных очагов [24]. В машинах быстрого сжатия, наоборот, после достижения максимального давления в конечной точке сжатия происходит его снижение до момента воспламенения за счет передачи тепла от реакционной смеси к стенкам [30, 31]. При этом в определенных условиях также возникают индивидуальные очаги, вызывающие некоторый рост давления во всем объеме сжатого газа.

С другой стороны, в большинстве практических систем давление не возрастает скачком и не остается постоянным с течением времени, например при воспламенении, вызванном ростом давления в ходе горения в замкнутом объеме [32]

или при переходе горения во взрыв и детонацию [33]. Поэтому исследование режимов самовоспламенения с предшествующим ростом давления представляет определенный интерес. Детальное моделирование самовоспламенения при росте давления, осложненного газодинамическими факторами, представляет чрезвычайно сложную задачу. Однако можно попытаться описать задержки самовоспламенения с предшествующим ростом давления в рамках модели гомогенного адиабатического реактора, согласно которой каждый элементарный объем испытывает сжатие при росте давления, но при этом не обменивается теплом с соседними объемами. Для описания экспериментов на ударных трубах эта модель представляется вполне реалистичной ввиду короткого времени задержки (менее 10 мс) и незначительных температурных градиентов до начала самовоспламенения смеси.

Цели настоящей работы – проведение экспериментов по определению задержки воспламенения слабаразбавленных смесей синтез-газа с кислородом при различном соотношении компонент топлива (H_2 и CO) и кинетическое моделирование полученных результатов в рамках модели гомогенного реактора с использованием экспериментально полученных временных профилей давления.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на установке “Ударная труба”, подробно описанной в работах [34, 35]. Ударная труба, изготовленная из нержавеющей стали, имела следующие размеры: внутренний диаметр – 75 мм, длина секции низкого давления – 3.2 м, длина секции высокого давления – 1.5 м. Секцию низкого давления ударной трубы откачивали форвакуумным насосом 2-НВР-5Д до давления 10^{-2} Торр, а затем масляным диффузионным насосом типа НВДС-100 до 10^{-3} Торр. Для повышения степени откачки вакуумная система была оборудована двумя ловушками с жидким азотом. Степень откачки контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2. Секцию высокого давления откачивали одним форвакуумным насосом 3-НВР-1Д через ловушку с жидким азотом до давления 0.1 Торр.

Температуру и давление газа за падающей и отраженной ударными волнами рассчитывали по начальному давлению, составу исследуемой смеси и экспериментально измеренной скорости падающей ударной волны в рамках теории идеального течения газа в ударной трубе [36]. Скорость падающей ударной волны измеряли на двух базах, с помощью трех последовательно установленных датчиков давления: D_1 , D_2 и D_3 . Расстояния между датчиками D_1-D_2 и D_2-D_3 были равны соот-

ветственно 528 и 281 мм, причем датчик D_3 был установлен в 40 мм от окон наблюдения в корпусе ударной трубы, через которые проводились оптические измерения.

Датчики давления были изготовлены из цирконата-титаната свинца с диаметром чувствительного элемента 1 мм, покрыты предохраняющим слоем воска (0.3–0.5 мм) и смонтированы “заподлицо” с внутренней стенкой ударной трубы. Сигналы, генерируемые чувствительными элементами датчиков давления во время прохождения ударной волны, подавались на эмиттерные повторители, а затем — на усилители-генераторы импульсов Г5-15 и частотомеры ЧЗ-33, работающие в режиме измерения времени. Ударная волна генерировалась спонтанным разрывом одной или двух, сложенных в стопку алюминиевых диафрагм толщиной 0.05 мм в зависимости от требуемых условий.

В качестве толкающего газа использовался гелий. Поскольку диафрагмы данной толщины разрывались при примерно одинаковом давлении толкающего газа, то в опытах, где требовалось варьировать температуру за ударной волной (падающей или отраженной) при примерно постоянной плотности ударно-сжатого газа, толкающим газом служили смеси гелия с воздухом различного состава, вплоть до 50%-ного содержания последнего. Чем ниже требуемая температура, тем больше воздуха вводили в толкающую смесь. Исследуемые смеси готовили манометрически и хранили в светонепроницаемых стеклянных баллонах. Для приготовления смесей использовали водород H_2 (99.99%), монооксид углерода CO (99.9%), кислород (99.0%) и аргон в качестве газа-разбавителя (99.998%).

Секция наблюдения имела восемь портов для установки оптических окон, равномерно расположенных по ее окружности таким образом, что одна пара портов образовывала вертикальную оптическую ось, еще одна пара — горизонтальную и две других пары — наклонные оси. Те порты, через которые не требовалось проводить измерения, были закрыты заглушками, изготовленными из нержавеющей стали.

Регистрацию излучения электронно-возбужденных гидроксильных радикалов OH^* ($\lambda = (308 \pm 2)$ нм) и молекул CO_2^* ($\lambda = (410 \pm 3)$ нм), которые образуются в реакциях $O + H \rightarrow OH^*$ и $CO + O \rightarrow CO_2^*$, а также термического излучения CO_2 ($\lambda = (4.35 \pm 0.07)$ мкм) и давления проводили в измерительном сечении на расстоянии 11 мм от торца ударной трубы. Спектральные интервалы в области 308 и 410 нм выделяли с помощью двух двойных кварцевых монохроматоров ДМР-4, направленных по вертикальной и горизонтальной оптическим осям соответственно. Окна были изготовлены

из кварца КУ-2. Приемниками излучения служили фотоумножители ФЭУ-39А. Временное разрешение для записи сигналов излучения от OH^* и CO_2^* составляло ~ 3 мкс. Термическое излучение CO_2 в инфракрасном диапазоне регистрировали с помощью фотоприемника ФСГ-22-3А2, направленного вдоль одной из наклонных оптических осей секции наблюдения. Требуемый спектральный диапазон выделяли с помощью интерференционного фильтра. Окно, через которое проходило ИК-излучение, было изготовлено из фторида кальция. Временное разрешение для канала регистрации термического излучения CO_2 составляло ~ 5 мкс.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты проводили с четырьмя смесями стехиометрического состава: $\alpha CO - (30\% - \alpha)H_2 - 30\% O_2 - 55\% Ar$ с $\alpha = 0, 7.5, 15.0$ и 22.5% при начальных температурах 750–1100 К и давлениях за отраженной ударной волной 0.8–1.3 атм. При указанных давлениях второй классический предел воспламенения этих смесей находится в области температур 920–930 К. Это означает, что при вышеуказанных давлениях в нижней части указанного диапазона температур воспламенение невозможно. Однако во всех проведенных экспериментах давление за отраженной ударной волной плавно возрастало, что, естественно, сопровождалось ростом температуры за счет адиабатического сжатия, поэтому воспламенение происходило при температурах, существенно более низких, чем 920–930 К.

Осциллограммы разных режимов воспламенения приведены на рис. 1–3. При достаточно высоких начальных температурах за отраженной ударной волной ($T_5 > 800$ К) после некоторого периода индукции происходит резкое воспламенение смеси, которое характеризуется крутым одновременным ростом всех регистрируемых сигналов (OH^* , CO_2^* , CO_2 и давления). В этом случае задержка может быть определена из временной зависимости любого из этих сигналов. Конкретно задержка определялась из временного профиля давления как интервал между приходом отраженной ударной волны и скачком давления, связанным с воспламенением смеси. После резкого скачка давления, вызванного воспламенением, наблюдались осцилляции давления. По-видимому, это связано с наложением двух типов колебаний: механических колебаний самого датчика давления (с частотой ~ 100 кГц) и колебаний газа с отражением волн от стенок ударной трубы (с частотой ~ 5 кГц). Следует, однако, отметить, что эти колебания появляются после воспламенения реагирующей смеси и не оказывают влияния на измеряемые задержки воспламенения.

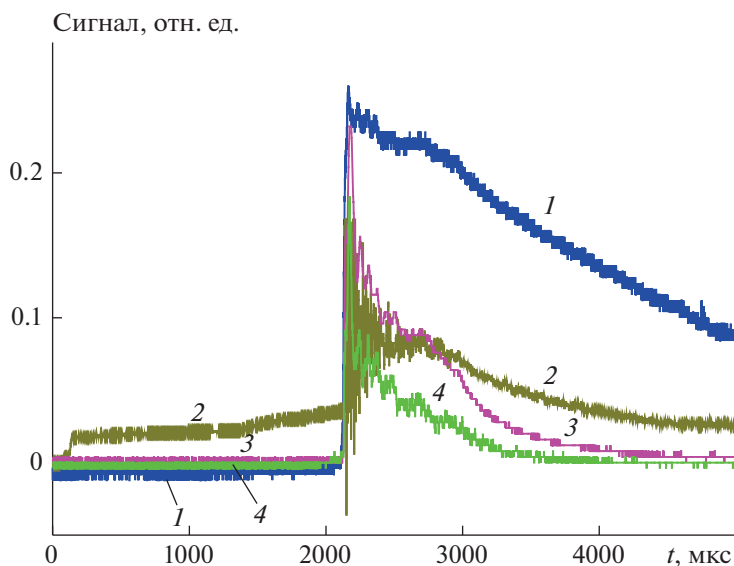


Рис. 1. Осциллограммы: 1 – давления, 2 – ИК-излучения CO_2 ($\lambda = (4.35 \pm 0.07)$ мкм), 3 – свечения электронно-возбужденных CO_2^* (образуется в реакции $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2^*$), 4 – OH^* (образуется в реакции $\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH}^*$), записанные во время воспламенения смеси $15\% \text{H}_2 + 15\% \text{CO} + 15\% \text{O}_2 + \text{Ar}$ за отраженной ударной волной при температуре $T_5 = 823$ К и давлении $P_5 = 0.78$ атм.

При начальных температурах $T_5 < 750$ К воспламенение не наблюдалось: все регистрируемые сигналы излучения оставались на нулевом уровне; давление же сначала плавно росло, а затем также плавно снижалось, что связано с влиянием газодинамических факторов, таких как взаимодействие центрального потока с пограничным слоем и последующий приход в сечение наблюдения волны разрежения от взаимодействия отраженной ударной волны с контактной поверхностью.

В промежуточной области, при $750 < T_5 < 800$ К, имеют место необычные эффекты (рис. 2, 3). В первом случае (рис. 2) излучение от электронно-возбужденных частиц OH^* и CO_2^* практически отсутствует и наблюдается едва заметное отклонение от нулевого уровня, в то время как термическое излучение от образующегося CO_2 (в основном электронном состоянии) медленно нарастает. Давление при этом медленно растет и затем спа-

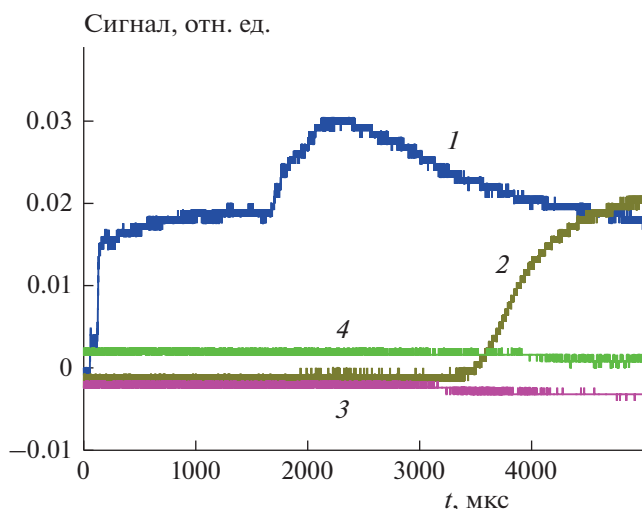


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но при температуре $T_5 = 793$ К и давлении $P_5 = 0.78$ атм.

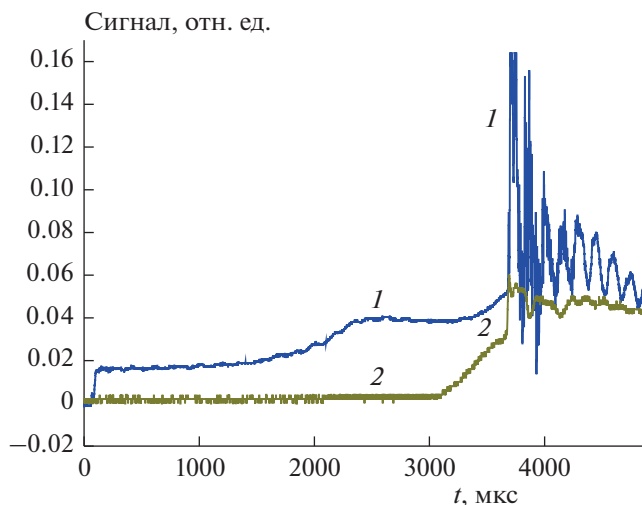


Рис. 3. Осциллограммы давления (1) и ИК-излучения (2) CO_2 ($\lambda = (4.35 \pm 0.07)$ мкм), записанные во время воспламенения смеси $7.5\% \text{H}_2 + 22.5\% \text{CO} + 15\% \text{O}_2 + \text{Ar}$ за отраженной ударной волной при температуре $T_5 = 763$ К и давлении $P_5 = 0.8$ атм.

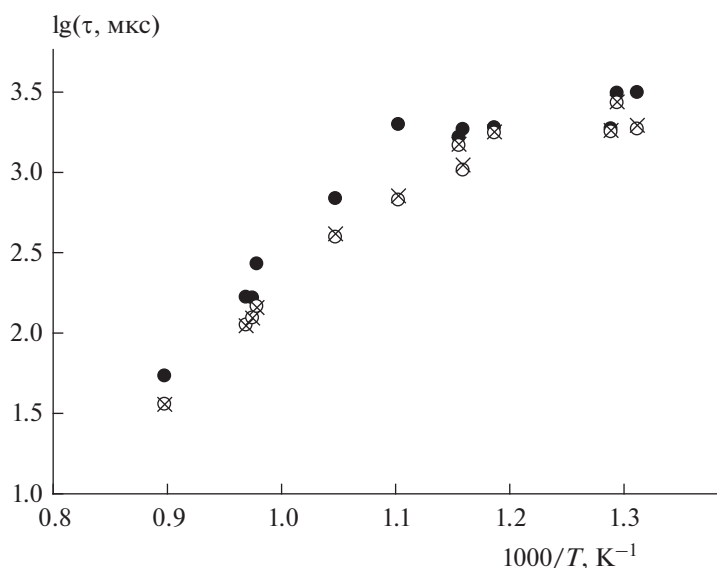


Рис. 4. Температурная зависимость экспериментальных (●) и расчетных (○, ×) задержек воспламенения для смеси 30% H_2 + 15% O_2 + Ar. Расчеты проводились по механизму NUIG1.1 (○) и механизму Керомнеса, модифицированному в настоящей работе (×).

дает, как это происходит при температурах ниже 750 К. Такое поведение можно объяснить очаговым воспламенением без инициирования гомогенного воспламенения [24]. Другими словами, пламя от реакционного очага (очагов), распространяющееся в дефлаграционном режиме по нагретой смеси, постепенно захватывает все сечение наблюдения, после чего образовавшийся диоксид углерода продолжает излучать с постоянной интенсивностью, что проявляется в виде выхода сигнала излучения на плато (рис. 2).

Во втором случае (рис. 3) первоначально дефлаграционное горение с медленным подъемом интенсивности излучения CO_2 переходит в гомогенное воспламенение, что видно из резкого одновременного подъема сигналов давления и термического излучения CO_2 . Согласно сказанному в работе [24], это происходит из-за того, что дефлаграционное горение очага (очагов) приводит к повышению давления и, следовательно, температуры в окружающей непрореагировавшей смеси.

Температурная зависимость экспериментально полученных и рассчитанных задержек воспламенения исследованных смесей представлена на рис. 4–7. Следует отметить, что такое представление является чисто формальным, поскольку наблюдается рост давления и, соответственно, происходит адиабатический разогрев смеси от момента прихода отраженной ударной волны до начала воспламенения. Значение температуры, которая бы обеспечивала наблюдаемую задержку воспламенения для каждого конкретного опыта, оставаясь постоянным во времени, существенно выше начальной температуры, причем это превы-

шение тем больше, чем ниже начальная температура. Этим объясняется отклонение от линейной аррениуссовской зависимости на рис. 4–7.

Анализ рис. 4–7 показал, что с увеличением доли CO в составе смеси происходит увеличение задержки воспламенения. Факторы, объясняющие такое поведение, рассмотрены ниже.

Кинетическое моделирование проводили с использованием недавно предложенного механизма NUIG1.1 [37] и механизма Керомнеса [18], который мы модифицировали, заменив константу скорости обрыва цепи и соответствующие эффективности компонент смеси как третьих тел на величины, приведенные в механизме NUIG1.1 [33]. Это изменение было мотивировано тем, что в механизме Керомнеса не приведены эффективности деактивирующих столкновений некоторых важных компонент, например молекулярного кислорода.

Механизм NUIG1.1 был реализован в рамках модели гомогенного реактора из пакета программ ANSYS ChemKin 18.2. Эта модель позволяет проводить расчеты при заданном временном профиле давления в смеси. В данном случае мы использовали временную зависимость давления, измеренную датчиком давления. В принципе, расчеты могут быть проведены с оригинальным профилем, который записывается цифровым осциллографом в виде таблицы значений давления в точках дискретизации сигнала. Однако такой расчет занимает слишком много времени. По этой причине для ускорения расчетов временной профиль давления аппроксимировали квадратичной зависимостью:

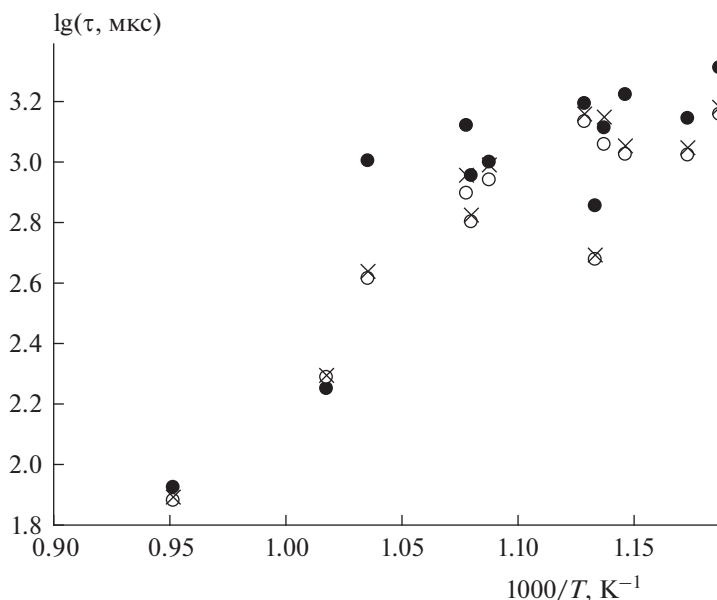


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, но для смеси 22.5% H_2 + 7.5% CO + 15% O_2 + Ar .

$$P(t) = P_0 + P_1 t + P_2 t^2. \quad (1)$$

Как показало сопоставление результатов для оригинального и аппроксимированного профилей, они в большинстве случаев находятся в хорошем согласии.

Расчеты с использованием модифицированного механизма Керомнеса проводили по собственной программе, написанной на языке Turbo Pascal 7.0 [38]. Программа позволяет вычислять временные профили всех компонентов реакционной смеси в условиях изменяющегося давле-

ния с учетом колебательной релаксации молекул и влияния примесей. В этом случае также использовали временной профиль давления, аппроксимированный квадратичной зависимостью.

Для большей части экспериментов расхождение с расчетными результатами не превышало 30%. Это позволяет утверждать, что используемая модель гомогенного реактора пригодна для описания подобных процессов в данных условиях. Расчеты по обоим механизмам, используемым в данной работе, показали близкие результаты, однако несколько лучшее согласие с экспериментальными данными наблюдалось для модифицированного механизма Керомнеса.

Для выявления наиболее существенных реакций, определяющих горение синтез-газа в подобных условиях, был проведен расчет коэффициентов чувствительности для типичных случаев низкой ($T_5 = 775$ К) и высокой ($T_5 = 1000$ К) температур для всех четырех смесей. Для того чтобы выяснить, как влияет состав смеси на чувствительность задержки воспламенения, для ряда ключевых реакций необходимо провести расчеты при фиксированных временных профилях давления для каждой из двух выбранных температур. Поскольку конкретных опытов при таких температурах не проводили, мы использовали профили давления, полученные при наиболее близких температурах: 1002 К (смесь 30% H_2 + 15% O_2) и 776 К (смесь 30% H_2 + 15% O_2).

Результаты расчетов представлены на рис. 8 и 9, нумерация реакций взята из работы Керомнеса [15]. При низких температурах наибольшее влияние оказывают реакции разветвления —

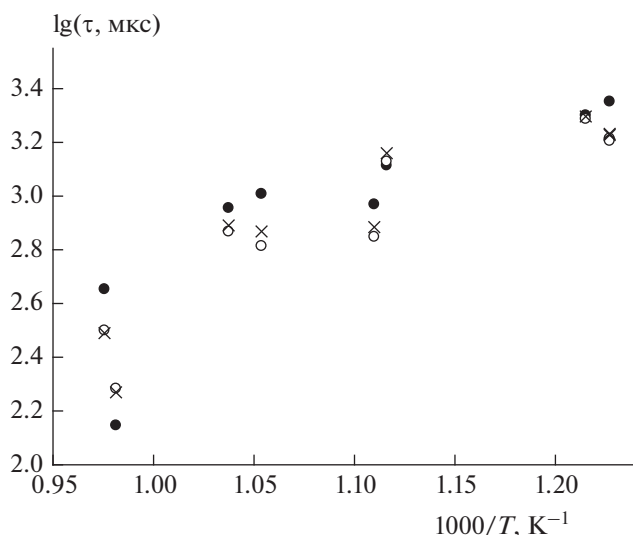


Рис. 6. То же, что и на рис. 4, но для смеси 15% H_2 + 15% CO + 15% O_2 + Ar .

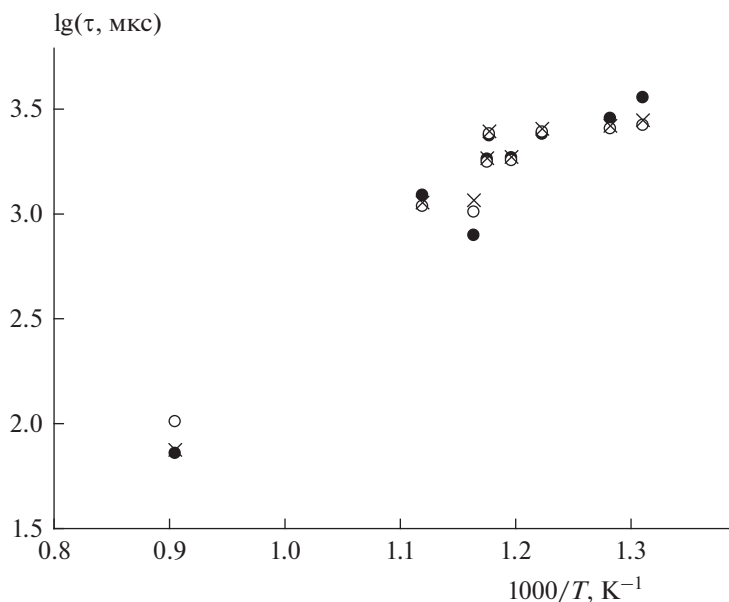


Рис. 7. То же, что и на рис. 4, но для смеси 7.5% H₂ + 22.5% CO + 15% O₂ + Ar.

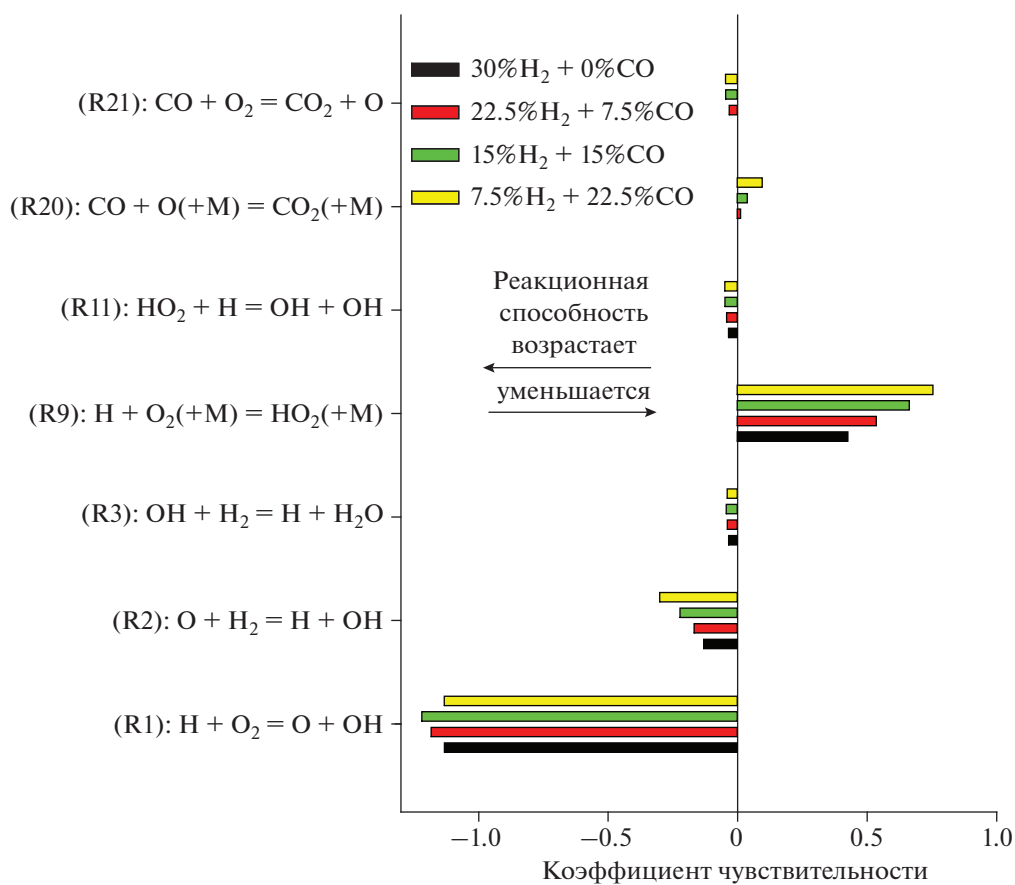


Рис. 8. Коэффициенты чувствительности задержки самовоспламенения к реакциям, оказывающим наиболее существенное влияние при $T = 1000$ К для смесей, исследованных в данной работе. Рост давления (в атм) до момента воспламенения для всех смесей задавался выражением (1): $P(t) = 1.13 + 118.9t + 37435t^2$.

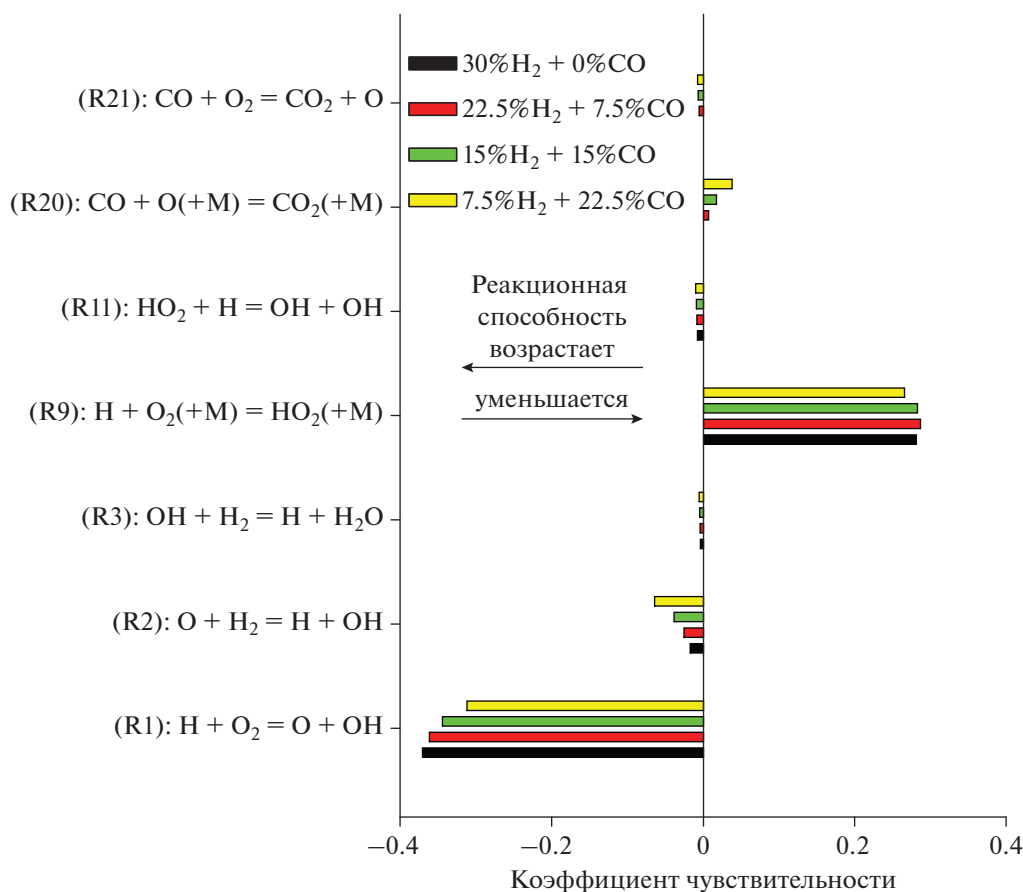
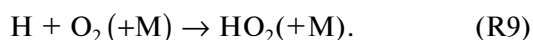


Рис. 9. Коэффициенты чувствительности задержки самовоспламенения к реакциям, оказывающим наиболее существенное влияние при $T = 775$ К для смесей, исследованных в данной работе. Рост давления (в атм) до момента воспламенения для всех смесей задавался выражением (1): $P(t) = 0.68 + 148.9t + 137435t^2$.

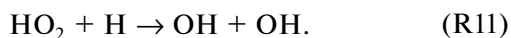
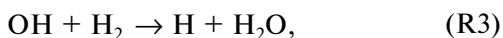
$H + O_2 \rightarrow O + OH$ (R1)
и обрыва цепи –



Следующей по значимости является реакция продолжения цепи

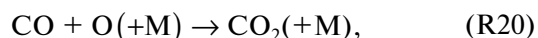


При высоких температурах процесс также определяется реакциями разветвления и обрыва цепи, однако вклад реакции (R9) обрыва цепи уменьшается. Стоит отметить, что с повышением температуры значительно возрастают вклады реакций продолжения цепи:



Анализ чувствительности подтвердил, что увеличение доли CO в составе смеси вызывает удлинение задержки воспламенения. Из рис. 8, 9 вид-

но, что с ростом концентрации CO увеличивается вклад реакции обрыва цепи



являющейся ингибирующим фактором для всего процесса.

Как видно из сопоставления рис. 8 и 9, при низкой температуре чувствительность задержки воспламенения к реакции разветвления (R2) существенно ниже, чем при высокой температуре. Это можно объяснить с помощью диаграммы, представленной на рис. 10 для смеси 15% H₂ + 15% CO + 15% (O₂-Ar).

В верхней части диаграммы в координатах давление–температура (P, T), изображены классический второй предел воспламенения (линия A на рис. 10) –

$$P_{в.п} = RTk_1(T_{в.п})/k_9(T_{в.п}) \quad (2)$$

и кривая адиабатического сжатия (линия B на рис. 10) –

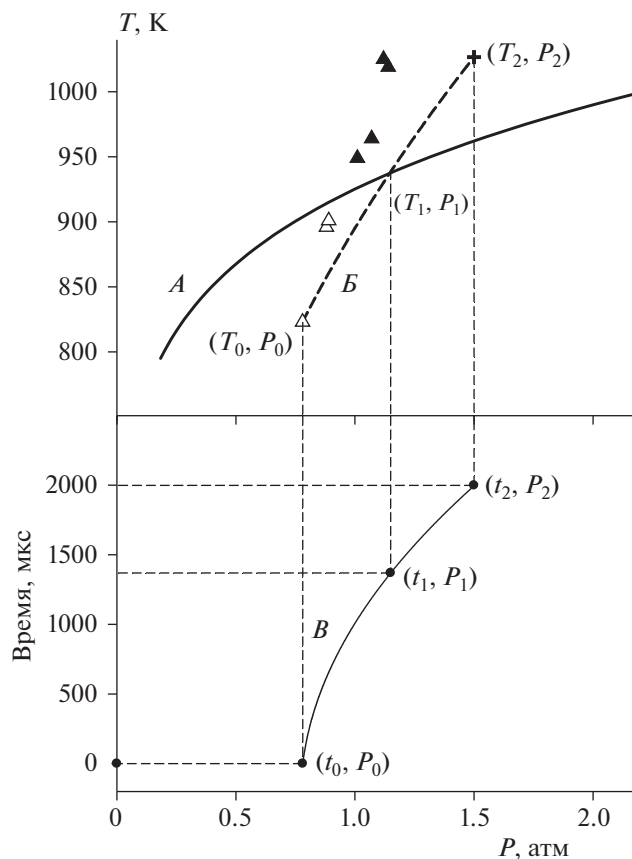


Рис. 10. Начальные параметры экспериментов (T_0, P_0) по задержкам воспламенения за отраженной ударной волной для смеси 15% $\text{H}_2 + 15\% \text{CO} + 15\% \text{O}_2 + \text{Ag}$ и их эволюция со временем: A – классический второй предел воспламенения (выражение (2)), B – кривая адиабатического сжатия смеси (выражение (3)), B – временной профиль давления в сечении наблюдения аппроксимированный квадратичной зависимостью (выражение (1)). Характерные точки кривой роста давления: (t_0, P_0) – момент прихода отраженной ударной волны в сечение наблюдения и соответствующее давление за ее фронтом; (t_1, P_1) – момент пересечения адиабаты сжатия со вторым пределом и соответствующее давление; (t_2, P_2) – момент резкого воспламенения смеси и давление перед воспламенением; \triangle и \blacktriangle соответствуют начальным условиям (P_0, T_0) ниже и выше второго предела воспламенения.

$$T = T_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (3)$$

для опыта с начальной температурой $T_0 = 823$ К и начальным давлением $P_0 = 0.78$ атм. Опыты, для которых начальные параметры $(P_0$ и $T_0)$ лежат ниже предела воспламенения, представлены открытыми символами, остальные – закрытыми. В нижней части диаграммы показана зависимость давления от времени, аппроксимированная квадратичной функцией.

Вначале (при t_0) параметры газа за отраженной ударной волной находятся в области ниже предела воспламенения. Со временем, по мере сжатия, состояние газа движется по адиабатической кривой B и пересекает линию второго предела A в момент времени t_1 в точке (T_1, P_1) , после чего процесс становится разветвленно-цепным, что приводит в конечном итоге к воспламенению в момент времени t_2 . Из диаграммы видно, что при

низкой температуре значительную часть задержки воспламенения занимает период адиабатического сжатия и, соответственно, нагрева смеси в области ниже второго предела (от t_0 до t_1 , см. рис. 10), где реакция имеет неразветвленно-цепной характер и протекает очень медленно. По этой причине в течение данного периода величина константы скорости реакции разветвления цепи не оказывает существенного влияния на процесс, чем и объясняется относительно низкая чувствительность задержки воспламенения к константе скорости реакции разветвления для экспериментов с начальной температурой ниже второго предела воспламенения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты по воспламенению концентрированных смесей водорода и синтез-газа за отраженными ударными волнами в области низких температур показали, что в зависи-

мости от начальной температуры за ударной волной воспламенение может происходить либо в гомогенном режиме с практически одновременным резким ростом давления и концентрации промежуточных частиц и продуктов, либо в очаговом режиме. Последний реализовывался в двух вариантах. Первый вариант характеризуется дефлаграционным распространением пламени от реакционного очага вплоть до полного выгорания всей смеси. Во втором случае рост давления, сопровождающий первоначально дефлаграционное горения из очага (очагов), приводит в конечном итоге к гомогенному воспламенению. Во всех случаях гомогенного воспламенения, даже инициированного очагом, задержки воспламенения хорошо описываются современными кинетическими схемами в рамках модели гомогенного реактора. Это можно объяснить тем, что значения давления и температуры, возникающих во флуктуации, предшествующей возникновению очага, мало отличаются от их средних значений в нагретой смеси. Полученные результаты важны для разработки технологий, основанных на применении синтез-газа, и для выработки рекомендаций по безопасному обращению с ним.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жуйков А.В., Матюшенко А.И.* // Журн. СФУ. Техника и технологии. 2020. Т. 13. № 4. С. 383; <https://doi.org/10.17516/1999-494X-0232>
2. *Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Седов И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 14; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2111008X>
3. *Дорофеенко С.О., Полианчик Е.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 29; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030049>
4. *Mansfield A.B., Wooldridge M.S.* // Combust. and Flame. 2015. V. 162. № 5. P. 2286; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.01.026>
5. *Yu J., Odriozola J.A., Reina T.R.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 12. P. 1015; <https://doi.org/10.3390/catal9121015>
6. *Mathieu O., Petersen E.L. et al.* // J. Eng. Gas Turbines and Power. 2014. V. 136. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1115/GT2013-95156>
7. *He D., Yan W.* // Chinese J. Chem. Eng. 2017. V. 25. № 1. P. 79; <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.06.003>
8. *Bates R.P., Dölle K.* // Adv. Res. 2017. V. 10. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.9734/AIR/2017/32896>
9. *Fiore M., Magia V., Viggiano A.* // Appl. Energy. 2020. V. 276. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115415>
10. *Козлов В.Е., Тутова Н.С., Торохов С.А.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401x20050088>
11. *Slavinskaya N.A., Abbasi M., Starcke J.H. et al.* // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 3. P. 2274; <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02319>
12. *He D., Ding Y., Xiong X. et al.* // J. Propul. Power. 2018. V. 34. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.2514/1.B36722>
13. *Власов П.А., Смирнов В.Н., Рябиков О.Б. и др.* // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 3. С. 4; <https://doi.org/10.30826/CE19120301>
14. *Власов П.А., Смирнов В.Н., Рябиков О.Б. и др.* // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.30826/CE20130101>
15. *Chen Y., Jiang Y., Wen X. et al.* // Fuel Front. Energy Res. 2022. V. 9. 812522; <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.812522>
16. *Mansfield A.B., Wooldridge M.S.* // Combust. and Flame. 2014. V. 161. № 9. P. 2242; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.03.001>
17. *Kalitan D.M., Mertens J.D., Crofton M.W., Petersen E.L.* // J. Propuls. Power. 2007. V. 23. № 6. P. 1291; <https://doi.org/10.2514/1.28123>
18. *Kéromnès A., Curran H.J., Heufer K.A. et al.* // Combust. and Flame. 2013. V. 160. № 6. P. 995; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.01.001>
19. *Rauch R., Hrbek J., Hofbauer H.* // Rev. Energy Environ. 2014. V. 3. № 4. P. 343; <https://doi.org/10.1002/wene.97>
20. *Voevodsky V.V., Soloukhin R.I.* // Proc. 10th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1965. P. 279; [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(65\)80173-4](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(65)80173-4)
21. *Dryer F.L., Chaos M.* // Combust. and Flame. 2008. V. 152. № 1–2. P. 293; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.08.005>
22. *Medvedev S.P., Agafonov G.L., Khomik S.V., Gelfand B.E.* // Ibid. 2010. V. 157 № 7. P. 1436; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.03.003>
23. *Figuroa-Labastida M., Badra J., Elbaz A.M., Farooq A.* // Ibid. 2018. V. 198. P. 176; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.09.011>
24. *Santner J., Goldsborough S.S.* // Ibid. 2019. V. 209. P. 41; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.07.017>
25. *Mathieu O., Pinzón L.T., Atherley T.M. et al.* // Ibid. 2019. V. 208. P. 313; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.07.005>
26. *Kiverin A.D., Minaev K.O., Yakovenko I.S.* // Ibid. 2020. V. 221. P. 420; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.08.013>
27. *Киверин А.Д., Минаев К.О., Яковенко И.С.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 16; <https://doi.org/10.31857/S0207401x20080051>
28. *Li H., Owens Z.C., Davidson D.F., Hanson R.K.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2008. V. 40. № 4. P. 189. <https://doi.org/10.1002/kin.20305>
29. *Hong Z., Pang G.A. et al.* // Shock Waves. 2009. V. 19. № 2. P. 113; <https://doi.org/10.1007/s00193-009-0205-y>

30. *Curran H.J., Sung C.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2014. V. 44. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.04.001>
31. *Goldsborough S.S., Hochgreb S., Vanhove G. et al.* // Ibid. 2017. V. 63. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.002>
32. *Zhao J., Zhou L., Zhang X. et al.* // Combust. and Flame. 2021. V. 230. 111451; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111451>
33. *Фролов С.М.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 31.
34. *Власов П.А., Демиденко Т.С., Смирнов В.Н. и др.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 11. С. 54; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16110133>
35. *Smirnov V.N., Tereza A.M., Vlasov P.A. et al.* // Combust. Sci. Technol. 2017. V. 189. № 5. P. 854; <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1256876>
36. *Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
37. *Wu Y., Panigrahy S., Sahu A.B. et al.* // Combust. and Flame. 2020. V. 226. P. 229; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.12.006>
38. *Smirnov V.N., Vlasov P.A.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 14. P. 9580; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.112>

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 544.45

**ВЛИЯНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ ДОБАВОК К ОКИСЛИТЕЛЮ,
ЗАПОЛНЯЮЩЕМУ КАНАЛ, НА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА**© 2022 г. А. Е. Смыгалина^{1*}, А. Д. Киверин¹¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 02.03.2022;

после доработки 18.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Настоящая работа посвящена исследованию самовоспламенения водорода, истекающего под давлением в канал, заполненный окислительной средой с добавлением нейтральных компонент: водяного пара, гелия, углекислого газа, азота, аргона. Работа выполнена методами численного моделирования процесса с учетом конечного времени раскрытия диафрагмы, разделяющей камеру высокого давления и канал. Проведенные расчеты показали, что с ростом содержания H_2O , He , CO_2 или N_2 в кислороде время задержки воспламенения водорода увеличивается и по достижении предельной степени разбавления его самовоспламенение не происходит. При этом продемонстрировано, что самовоспламенение может развиваться в форме очагов двух типов — охватывающих все сечение канала либо локализованных у его стенки. При этом в ряде случаев очаг у стенки оказывается неустойчивым и затухает до выхода струи водорода из канала. При разбавлении окислителя аргоном наблюдается качественно другой сценарий развития процесса, и с ростом содержания аргона в окислительной среде время самовоспламенения уменьшается. Причем очаговое воспламенение имеет место даже при очень высоком содержании аргона в кислороде — до 99.5%. Этот эффект связан со значительно меньшей теплоемкостью аргона в сравнении с другими нейтральными добавками и, следовательно, с более интенсивным нагревом окислительной среды при струйном истечении водорода в канал.

Ключевые слова: самовоспламенение, водород, кислород, нейтральные добавки, аргон, истечение в канал, численное моделирование.

DOI: 10.31857/S0207401X22110127

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям в области водородной энергетики. Водород является перспективным топливом [1], в том числе по причине отсутствия в продуктах горения водорода оксидов углерода и сажи, что выгодно отличает процесс сжигания водорода от использования широко распространенных углеводородных топлив. При этом водород обладает высокой удельной теплотой сгорания. Однако как само использование водорода, так и его хранение сопряжено с высокой опасностью. Так, например, при хранении водорода в баллонах под высоким давлением возможно развитие нештатных аварийных сценариев, связанных с самовоспламенением водорода при его истечении из разгерметизированного баллона. Помимо практически важной задачи обеспечения безопасного хранения и транспортировки водорода, сам процесс развития горения при истечении водорода под высоким давлением в канал представляет интерес для решения фундамен-

тальной задачи определения особенностей горения водорода, предварительно не перемешанного с окислителем. Здесь важным является понимание того, как возникает и развивается горение. В отличие от предварительно перемешанных смесей, для ингибирования горения водородо-воздушных перемешанных смесей в литературе представлены такие способы, как использование дополнительных присадок к смесям, активных или химически нейтральных [2].

Процесс самовоспламенения водорода при его истечении под высоким давлением в атмосферу достаточно подробно исследован. При этом в опубликованных работах рассматривались особенности влияния различных параметров на процесс самовоспламенения: давления водорода, времени раскрытия диафрагмы, параметров геометрической области, куда истекает водород, а также добавок некоторых веществ к водороду либо в атмосферу окислителя. В пионерской работе [3] введено понятие “диффузионного воспламенения”, которое состоит в том, что при истечении

горючего газа под высоким давлением в среду с окислителем происходит диффузионное перемещение окислителя с горючим и быстрое воспламенение полученной смеси за счет теплового потока от окислителя, нагретого ударной волной. При этом в качестве горючего использовался водород и синтез-газ, а в качестве окислителя — кислород и воздух.

В последующих работах, как экспериментальных [4–9], так и численных [10–14], было исследовано самовоспламенение водорода при варьировании таких параметров, как давление, время раскрытия диафрагмы, длина, радиус и форма сечения трубы, в которую истекал водород. В работах [5, 6, 12–14] рассматривался процесс истечения водорода в трубу, в то время как в работах [7–11] исследовалась эволюция процесса при истечении водорода в открытое пространство, в том числе из трубы. В работе [5] обнаружено, что самовоспламенение в каналах прямоугольного сечения наблюдается при более низких давлениях водорода, чем в случае истечения в канал круглого сечения, при одинаковой площади сечения. Истечение в загрязненное пространство исследовано в работе [9]; при этом сделан вывод о фокусировке возмущений потока за счет загромождений, что приводит к самовоспламенению, и предложены методы для предотвращения таких процессов на практике. В работе [10] показано, что горение струи газа после выхода из канала вероятнее всего вызвано возникновением пристеночных очагов в трубе. Авторы работы [11] показали, что существует критический радиус отверстия, через которое истекает водород, при этом при меньшем радиусе отверстия самовоспламенение отсутствует. Результаты работ [4, 10, 12] указывают на то, что большую роль в наличии или отсутствии самовоспламенения играют давление водорода и время раскрытия диафрагмы. В частности, получено, что чем ниже давление, больше время раскрытия или меньше длина трубы, тем вероятность самовоспламенения ниже. В работе [8] показано, что при уменьшении радиуса трубы происходит увеличение критического давления, необходимого для самовоспламенения, а зависимость критического давления от длины трубы является немонокотонной: при длинах от 0.3 до 1.45 м критическое давление уменьшается, а при длинах от 1.45 до 3 м оно увеличивается. В работах [6, 12] установлено, что механизм самовоспламенения в трубах связан с возникновением очага в пристеночном слое. Далее же, при достаточно большой длине трубы, этот очаг самовоспламенения распространяется к центру струи.

В недавних работах было проведено также исследование с использованием варьирования формы канала, в который истекает водород. Так, в работе [15] рассматривались истечение и самовоспламенение водорода в канале формы L, а в

работе [16] — формы T. Отдельно процесс рассматривался в канале с переменным сечением [17]. Показано, что при использовании труб L-формы или трубы с локальным расширением вероятность самовоспламенения повышается. При использовании труб T-формы малой длины самовоспламенение наблюдается при более низком давлении водорода, чем в случае использования прямых труб. При увеличении длины трубы зависимость от формы трубы становится обратной.

Одним из направлений работы по исследованию самовоспламенения водорода является варьирование состава горючего в камере высокого давления и окислителя в камере низкого давления. Так, в работах [18, 19] показано, что при добавлении к водороду до 2.5 об.% метана вероятность самовоспламенения водорода существенно снижалась. Схожий эффект наблюдался в работах [20–22]. Добавление азота к водороду в камере высокого давления приводит к тому, что необходимое для самовоспламенения давление повышается с увеличением содержания азота [22, 23]. В работе [22] показано, что добавление N_2 , CO, CH_4 к водороду снижает вероятность самовоспламенения, причем этот эффект объясняется уменьшением интенсивности ударной волны и связан с молекулярным весом добавок. Для N_2 и CO этот эффект примерно одинаков и интенсивнее, чем для CH_4 . Эффект разбавления окислителя при струйном истечении водорода исследован в работах [24, 25]. Так, в эксперименте из работы [24] к воздуху добавляли водород и было получено, что минимальное давление для самовоспламенения водорода существенно снижается с увеличением добавки водорода к воздуху. В работе [25] наблюдали обратный эффект: минимальное давление для самовоспламенения росло с увеличением содержания CO_2 в воздухе.

Настоящая работа является продолжением цикла работ авторов [12, 26], выполненных методами математического моделирования. В работе [12] на основе постановки задачи и результатов экспериментального исследования [4] определен механизм самовоспламенения при истечении водорода под давлением в канал, заполненный воздухом. Исследовано влияние скорости раскрытия диафрагмы и начального давления водорода на его самовоспламенение. В работе [26] было проанализировано также влияние состава среды, заполняющей канал (камеру низкого давления). Для этого канал заполнялся кислородом с добавками водяного пара, гелия, углекислого газа, азота. Было продемонстрировано, что разбавление кислорода такими компонентами способствует задержке самовоспламенения и его “вырождению” при достижении определенного содержания добавки.

Настоящая работа продолжает исследование, начатое в работе [26]. Рассмотрено влияние указанных выше добавок на воспламенение водорода при истечении в кислород, а также исследовано влияние добавки аргона в окислитель. В последнем случае наблюдается обратный эффект, и разбавление аргоном способствует интенсификации процесса самовоспламенения. Отметим, что выбор аргона в качестве добавки актуален в силу существующей тенденции использовать аргон вместо азота в воздухе в двигателях внутреннего сгорания [27–30]. В работе [30] отмечены преимущества сжигания водорода в атмосфере $\text{Ar}-\text{O}_2$ в сравнении с его сжиганием в атмосфере N_2-O_2 (воздуха) в условиях, имитирующих процесс в двигателе внутреннего сгорания. Среди таких преимуществ отмечено, что использование Ar приводит к повышению КПД двигателя и расширению пределов использования бедных смесей. Помимо этого, очевидным преимуществом при замещении азота аргоном является отсутствие выбросов оксидов азота NO_x .

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Как было отмечено во Введении, настоящая работа является прямым продолжением работ авторов [12, 26], а также экспериментальной работы [4]. Как и в экспериментах, проведенных в [4], здесь процесс рассматривается внутри цилиндрического канала, схематично изображенного на рис. 1. При этом, как и в [4], камеры высокого и низкого давления имеют одинаковый радиус, равный 9 мм, и длину 8 см. Длина камеры высокого давления оказывается достаточной для того, чтобы волна разрежения, отразившаяся от закрытой стенки *1*, не оказывала влияния на течение в камере низкого давления до выхода струи водорода из нее через открытый конец *3* (рис. 1).

В начальный момент времени камера высокого давления заполнена водородом при температуре 300 К и давлении 60 атм, а камера низкого давления – смесью кислорода с добавками H_2O , He , CO_2 , N_2 и Ar при температуре 300 К и давлении 1 атм. Камера высокого давления отделена от камеры низкого давления плоской диафрагмой толщиной 0.2 мм, раскрывающейся в течение 30 мкс, что соответствует данным экспериментов из работы [4], определяя характерное время раскрытия диафрагмы при начальном давлении водорода 60 атм. При этом скорость раскрытия диафрагмы предполагается постоянной: радиус раскрывающейся области растет линейно во времени от начала раскрытия. На боковой стенке канала (*2* на рис. 1) задается условие прилипания.

Моделирование проводится в двумерной области в цилиндрических координатах с учетом ак-

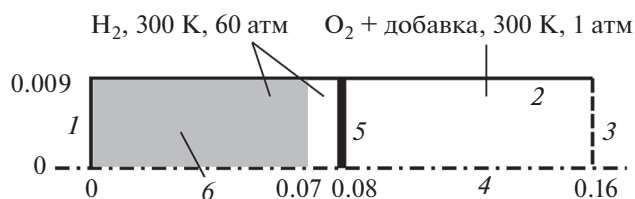


Рис. 1. Расчетная область: *1* – закрытая стенка, *2* – боковая стенка канала, *3* – открытая граница, *4* – ось симметрии, *5* – диафрагма, *6* – область с грубой сеткой. Размеры области указаны в метрах.

сиальной симметрии. Математическая модель представляет собой систему уравнений газодинамики с учетом явлений переноса: вязкости, теплопроводности, диффузии, а также с учетом химического превращения. Численное решение уравнений газодинамики проводится лагранжево-эйлеровым методом, известным как метод “крупных частиц” [31]. Выбранный численный метод имеет второй порядок точности по пространству и первый порядок точности по времени и показывает надежность использования для широкого класса задач в области физики горения и взрыва, выраженную в получении удовлетворительного согласия с экспериментами по переходу горения в детонацию [32, 33], стук в двигателях [34] и, собственно, самовоспламенению водорода при его истечении в канал [12].

Моделирование химического превращения проводится с использованием детального механизма химической кинетики [35], состоящего из 21 реакции между восемью компонентами. Добавки He , CO_2 , N_2 , Ar не участвуют в реакциях; их концентрации учитываются лишь для расчета трехчастичных взаимодействий. Численное решение уравнений химической кинетики проводится методом Гира [36]. Коэффициенты процессов переноса рассчитываются по формулам, приведенным в работе [37].

Для расчета термодинамических параметров и коэффициентов переноса использовались данные для каждого компонента реагирующей смеси (H_2 , O_2 , H_2O , H , O , OH , HO_2 , H_2O_2 , N_2 , Ar), взятые из таблиц данных, прилагаемых к механизму из работы [35]; для CO_2 – из таблиц данных механизма GRI-Mech 3.0 [38]; для He – из таблиц данных механизма AgamsoMech 3.0 [39]. Для Kf термодинамические данные были взяты из базы данных [40], а транспортные – из статьи [41].

Расчетная область разделена на две части: с грубой сеткой (область *6* на рис. 1) и мелкой сеткой (оставшаяся область). Такое разделение дает экономию по времени проведения отдельного расчета и при этом позволяет менее детально описывать динамику процесса в области *6*, не представляющую интерес для самовоспламене-

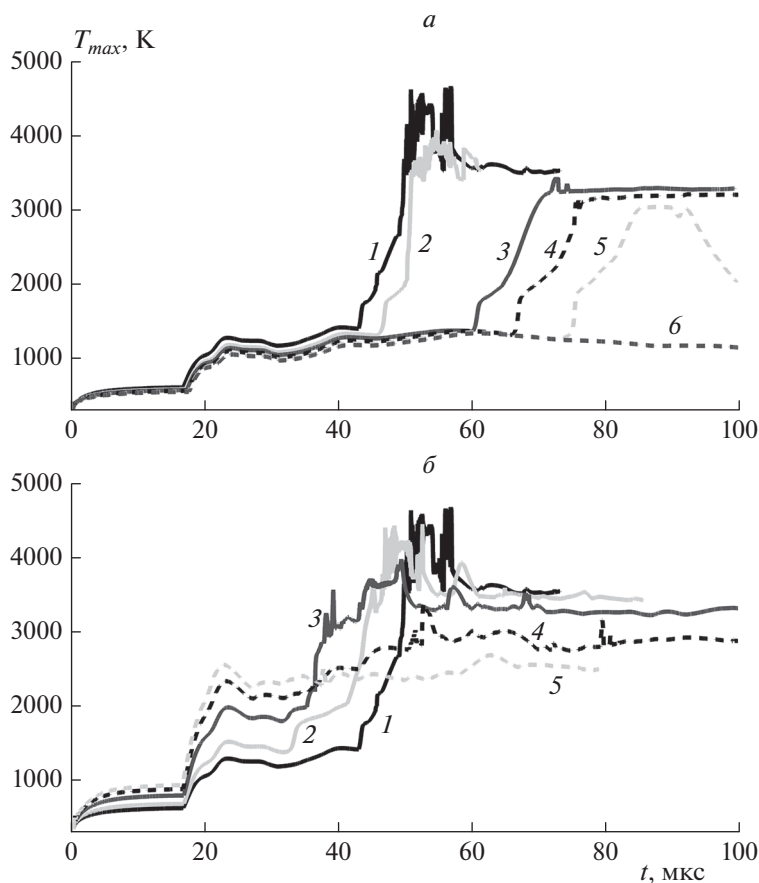


Рис. 2. Максимальная температура в канале в зависимости от времени для случаев добавления CO_2 (а) и Ar (б) к O_2 в канале. Линии 1 – истечение в чистом O_2 . Линии 2–6 на рисунке а – O_2 с добавлением соответственно 20, 30, 40, 50, 55% CO_2 . Линии 2–5 на рисунке б – O_2 с добавлением соответственно 30, 70, 90, 99.5% Ar .

ния водорода, которое имеет место в камере низкого давления. В *Приложении* представлены результаты теста на сходимость, на основе которого была выбрана однородная сетка с шагом 200 мкм в области б и сетка с шагом 50 мкм в оставшейся области. Сокращение времени расчета при использовании локального огрубления расчетной сетки составило 30%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Задержка самовоспламенения при истечении водорода в кислород с добавками H_2O , He , CO_2 , N_2 и Ar

На рис. 2 представлены зависимости максимальной температуры в камере низкого давления (канале) от времени. Рисунок 2а показывает, что при добавлении CO_2 к кислороду происходит замедление самовоспламенения водорода и при содержании CO_2 55% (и выше) оно отсутствует (здесь и всюду ниже имеется в виду процентное содержание по объему). Аналогичная картина наблюдается при разбавлении парами воды, гелием или азо-

том, что обсуждалось ранее в работе [26]. При добавлении к кислороду аргона наблюдается качественно иная зависимость: с увеличением содержания аргона в смеси с кислородом наблюдается ускорение роста температуры, что отражено на рис. 2б. В качестве контрольного варианта на обоих рисунках приведен результат для случая истечения водорода в чистый кислород.

Анализ проведенных расчетов показывает, что для всех рассматриваемых здесь добавок к кислороду самовоспламенение впервые возникает вблизи стенки канала. Для иллюстрации процесса самовоспламенения на рис. 3 представлены $x-t$ -диаграммы для слоя расчетной области непосредственно у самой стенки канала для случая истечения водорода в чистый кислород (а) и в смесь 99.5% Ar/O_2 (б). При этом в последнем случае, несмотря на значительное содержание аргона (99.5%) в окислительной среде, самовоспламенение имеет место.

Для описания процесса самовоспламенения во всех рассмотренных случаях удобно использовать время задержки самовоспламенения. При этом

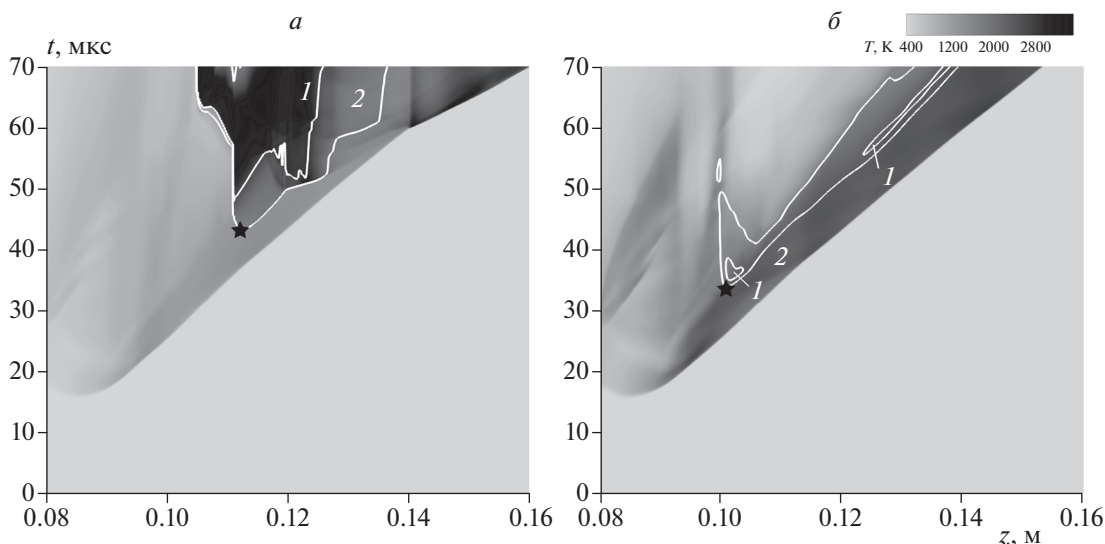


Рис. 3. $x-t$ -Диаграммы эволюции температуры в пристеночном слое в случае истечения водорода в чистый O_2 (а) и смесь Ag 99.5% Ag/O_2 (б). Изолинии 1 и 2 соответствуют 30%- и 5%-ному содержанию H_2O в смеси без учета инертного разбавителя. Звездочки соответствуют началу самовоспламенения согласно выбранному критерию.

в случае разбавления окислителя CO_2 , H_2O , He или N_2 это время задержки можно определить из хронограмм максимальной температуры (рис. 2а), поскольку на них отчетливо заметен резкий рост температуры, соответствующий началу протекания экзотермической реакции горения водорода. При разбавлении кислорода аргоном определенные времена задержки самовоспламенения по рис. 2б затруднено, так как рост температуры при больших степенях разбавления может соответствовать исключительно нагреву смеси без протекания химического превращения. Тем не менее анализ расчетов показывает, что очаг в таких случаях также возникает и локализуется вблизи стенки канала. В таком случае для определения задержки самовоспламенения представляется целесообразным использование $x-t$ -диаграммы и следующего критерия. Будем считать, что самовоспламенение имеет место, когда продукты горения (H_2O) составляют 5% от всего объема газовой смеси без учета разбавителя. На рис. 3 изолинии соответствуют 5%- и 30%-ному содержанию H_2O в смеси без учета инертного разбавителя. Из сравнения данных, представленных на рис. 2 и 3, видно, что в случае истечения водорода в чистый кислород выбранный критерий совпадает с описанным выше критерием по определению времени задержки по резкому росту температуры. В случае смеси с большим содержанием (99.5%) аргона этот критерий позволяет сделать заключение о времени задержки, равном 33.9 мкс, что меньше времени задержки в случае истечения в чистый кислород составляющем 43.0 мкс.

На рис. 4 приведены результаты расчетов по времени задержки самовоспламенения при истечении водорода в кислород с использованием различных добавок в зависимости от степени разбавления. Возникновение самовоспламенения во всех рассмотренных случаях, за исключением вариантов расчета с большим содержанием аргона, происходит у боковой стенки канала преимущественно за счет дополнительного разогрева в области пограничного слоя [12]. Как показано на рис. 4, имеют место три типа очагов: очаг, развивающийся по всей контактной поверхности водорода с окислителем (крупные символы); очаг, локализованный у боковой стенки канала и не охватывающий все сечение канала (мелкие символы); а также очаг, возникающий у боковой стенки и затухающий до выхода струи водорода из канала (незакрашенные символы). Отметим также наличие в некоторых случаях нескольких очагов. Так, при содержании N_2 79–85%, как показывает рис. 4, имеет место ранний, затухающий, и поздний, устойчивый, очаги. Наличие таких очагов имеет место и для некоторых других составов (например, при содержании N_2 70%), при этом ранний очаг не всегда затухает до появления позднего.

Отметим, исходя из данных, представленных на рис. 4, что в случае добавления аргона к кислороду время задержки самовоспламенения сокращается, причем во всех рассмотренных случаях наблюдаются очаги, развивающиеся по всей контактной границе водорода с кислородом. Анализ физико-химических свойств рассматриваемых смесей показал, что такое качественное различие зависимостей задержек самовоспламенения от

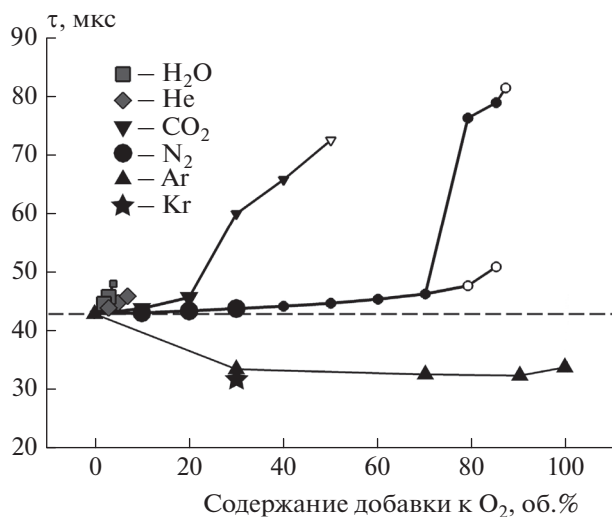


Рис. 4. Время задержки самовоспламенения для разных вариантов добавок к кислороду. Крупные символы означают, что очаг развивается в объеме канала, мелкие – что очаг существует только у стенки, незакрашенные – что очаг затухает, не достигнув открытого конца канала. Штриховая линия соответствует времени самовоспламенения при истечении водорода в чистый кислород.

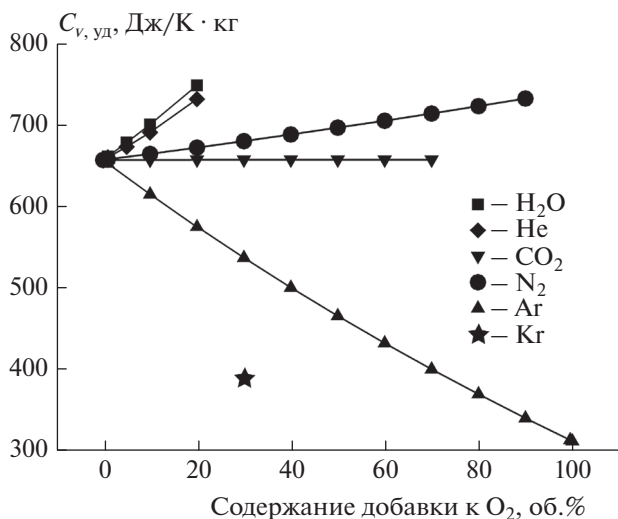


Рис. 5. Удельная теплоемкость при постоянном объеме для смесей кислорода с H₂O, He, CO₂, N₂, Ar и Kr при 300 К и 1 атм.

содержания используемых добавок к окислителю связано с термодинамическими свойствами получаемой смеси окислителя с разбавителем. Так, на рис. 5 приведены зависимости удельной теплоемкости рассматриваемых смесей при 300 К и 1 атм от доли добавки. Видно, что в случае разбавления кислорода аргоном теплоемкость значительно уменьшается при увеличении доли аргона в смеси.

Для случаев использования в качестве разбавителей H₂O, He, N₂ наблюдается обратная тенденция, а при использовании CO₂ теплоемкость смеси почти неизменна во всем рассмотренном диапазоне концентраций.

Теплоемкость определяет, какое количество теплоты Q необходимо подвести для изменения температуры на ΔT : $Q = C_{уд} m \Delta T$. Соответственно, чтобы увеличить температуру на одну и ту же величину, смесям с меньшей теплоемкостью требуется меньшее количество теплоты, чем смесям с большей теплоемкостью. В рассматриваемой задаче теплота передается смеси окислителя с добавками в результате ударного сжатия под давлением струи водорода с учетом действия вязких напряжений. Отметим, что в численном решении расчет внутренней энергии осуществляется с учетом реального значения теплоемкости, что непосредственно влияет на реализацию условий для воспламенения.

Для проверки того факта, что эффект самовоспламенения связан с теплоемкостью смеси, в которую истекает водород, и уменьшение времени задержки самовоспламенения происходит не только для смесей с аргоном, выберем еще одно вещество, подобным образом способствующее уменьшению теплоемкости смеси с кислородом по мере его добавления в смесь. В качестве такого вещества возьмем криптон и рассмотрим процесс истечения водорода в среду 30% Kr/O₂. Удельная теплоемкость $C_{v, уд}$ для такой смеси составляет 388 Дж/К·кг (рис. 5). Анализ результатов расчета показал, что время задержки самовоспламенения является примерно таким же, как и для смеси 30% Ar/O₂ (рис. 4), что дополнительно подтверждает связь эффекта сокращения задержки самовоспламенения с теплоемкостью окислительной среды.

Истечение водорода в канал, заполненный O₂ либо воздухом, с добавками Ar

В настоящем разделе рассмотрим, возникает ли описанный эффект более быстрого возникновения самовоспламенения при добавлении аргона не к кислороду, а к воздуху. На рис. 6а представлены временные зависимости максимальной температуры в канале при добавлении 30, 70 и 90% Ar к воздуху, а также результат для истечения водорода в чистый воздух. Видно, что как и в случае разбавления аргоном кислорода, так и в рассматриваемом здесь случае разбавления аргоном воздуха подъем температуры происходит в присутствии аргона быстрее и времена задержки самовоспламенения сокращаются с увеличением содержания аргона.

На рис. 6б для сопоставления влияния конкретного значения добавки приведены результа-

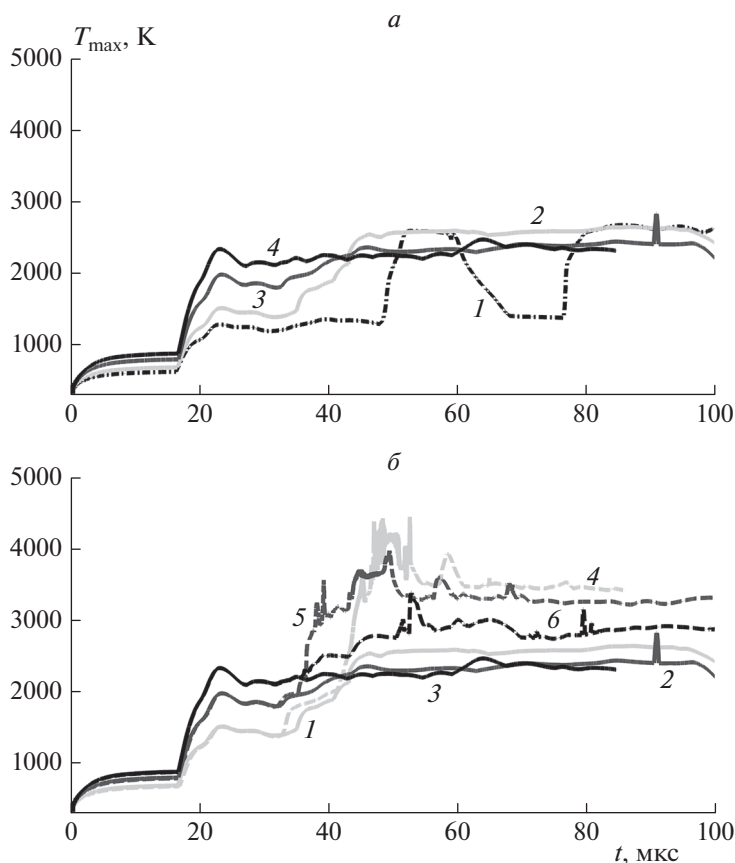


Рис. 6. Максимальная температура в канале в зависимости от времени для вариантов добавления Ag к воздуху (а) и Ag к O₂ либо воздуху (б) в канале. Линии 1–4 на рисунке а соответствуют истечению водорода в чистый воздух и при добавлении 30, 70, 90% Ag к воздуху. Линии 1–3 на рисунке б соответствуют истечению водорода при добавлении 30, 70 и 90% Ag к воздуху, а 4–6 – к кислороду.

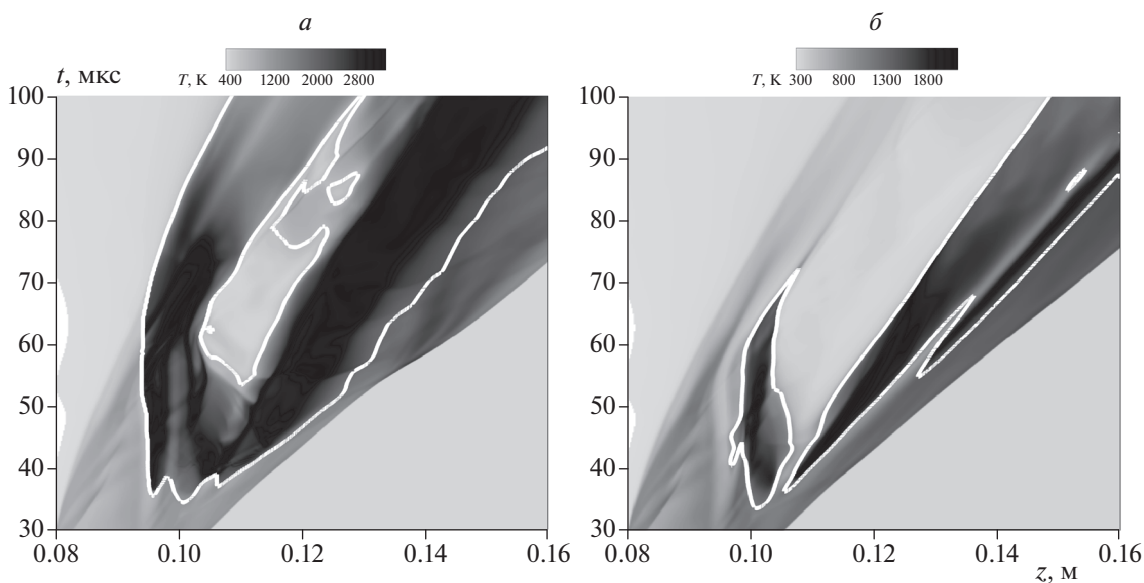


Рис. 7. $x-t$ -Диаграммы для значений температуры на расстоянии шага сетки (50 мкм) от боковой стенки канала при содержании Ag 70% в среде кислорода (а) и воздуха (б). Изолинии соответствуют 5%-ному содержанию H₂O в смеси без учета инертного разбавителя и азота воздуха.

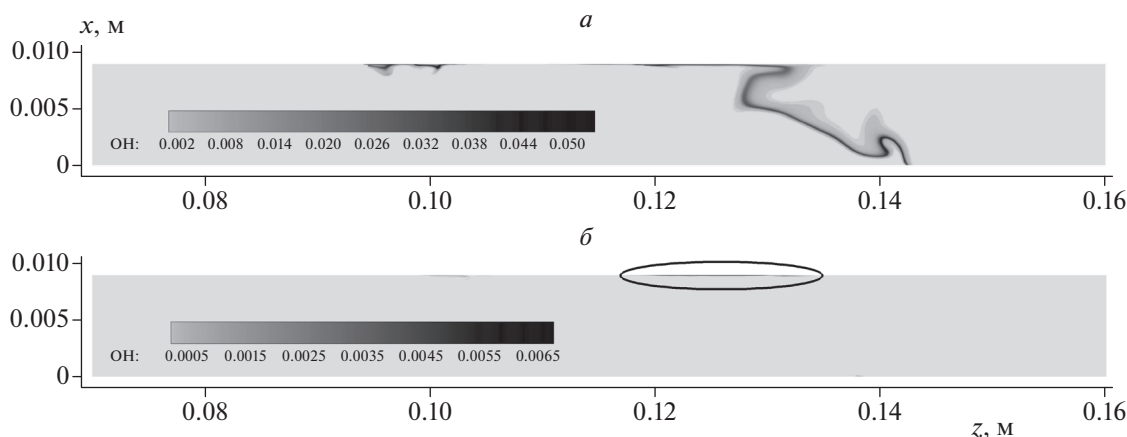


Рис. 8. Поля мольной доли ОН на момент времени 60 мкс для смесей 70% Ar с O₂ (а) либо с воздухом (б). Незаметный очаг у стенки обведен черной линией. Нижняя граница – ось симметрии, верхняя – боковая стенка, правая – выход из канала.

ты при добавлении 30, 70 и 90% Ar к кислороду или воздуху. В рассмотренных случаях при истечении водорода в кислород наблюдается больший рост температуры, чем в случае истечения в воздух. При этом на ранних стадиях, когда формируются струя водорода и ударная волна и когда они взаимодействуют с боковой стенкой канала, результаты в кислороде и воздухе оказываются довольно близкими. На стадии же воспламенения горение водорода в кислороде дает больший тепловой эффект. При этом, как показывают $x-t$ диаграммы, представленные на рис. 7 для вариантов 70%-ного разбавления аргоном, развитие очага в непосредственной близости к боковой стенке канала начинается с ~ 35 мкс. Анализ полей температуры в рассмотренных случаях показывает, что при воспламенении водорода в воздухе с добавлением 70% аргона возникает только очаг у стенки (рис. 8б), тогда как горение во всем сечении канала не развивается. В случае же воспламенения водорода в кислороде с добавлением 70% аргона сначала возникает очаг у стенки и затем, при ~ 50 мкс этот очаг распространяется по сечению канала – по контактной поверхности водорода с кислородом (рис. 8а). Распространение горения вдоль контактной поверхности происходит в основном путем передачи тепла из области первичного очага в соседние слои. В случае использования воздуха в качестве окислителя тепловой эффект реакции относительно невысок, и выделившегося в первичном очаге тепла оказывается недостаточно для инициирования горения в соседних слоях движущейся смеси. В случае же использования кислорода тепловой эффект реакции значительно выше (рис. 8б), что и позволяет очагу охватить все сечение канала. При существенном разбавлении кислорода инертными

компонентами, однако, очаг горения также локализуется вблизи боковой стенки (рис. 4).

Приложение

Представим здесь результаты теста на сходимость решения по размеру расчетной ячейки. В качестве методики проведения теста выберем ту, что использована в работах [12, 13]: сравним зависимости величины $N_{T > 2000 \text{ K}}/N$ от времени для разных сеток, где $N_{T > 2000 \text{ K}}$ – число ячеек вычислительной сетки, в которых температура поднялась выше 2000 К, N – общее число ячеек сетки. Долю ячеек $N_{T > 2000 \text{ K}}$ от общего числа N представим в процентах.

В качестве условий проведения вычислений выберем параметры геометрической области, как для основных расчетов, а в качестве состава в камере низкого давления – 99.5% Ar/O₂, поскольку для данного состава самовоспламенение водорода зависит как от граничного условия – условия прилипания, так и от газодинамических процессов в ядре потока. Кроме того, данный состав неоднократно рассматривается в статье и представляет особый интерес. В области с грубой сеткой (см. рис. 1) зададим размер ячейки 200 мкм.

На рис. 9 представлены результаты теста с постепенным ростом величины $N_{T > 2000 \text{ K}}/N$, связанным только с горением. Видно, что сетка с размером расчетной ячейки 50 мкм дает результат, близкий к результатам, получаемым на сетках с размерами ячеек 25 и 12.5 мкм. Результат же для сетки с размером ячейки 100 мкм заметно отличен от результата, полученного на сетке с размером ячейки 50 мкм. Таким образом, для всех расчетов в данной статье была выбрана сетка с шагом 50 мкм.

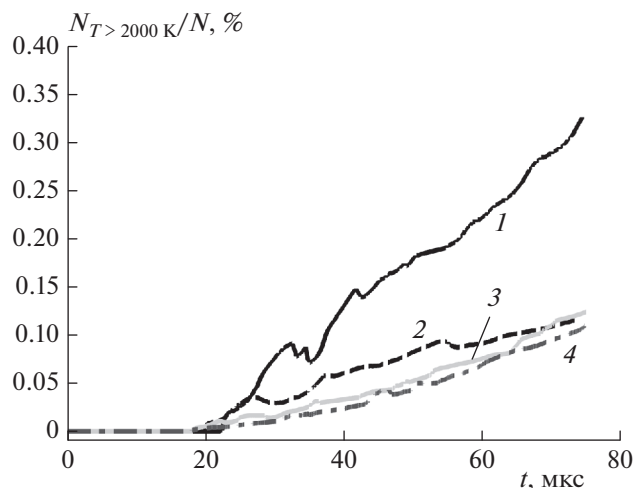


Рис. 9. Зависимости от времени доли ячеек N , в которых $T > 2000$ К. Линии 1–4 соответствуют расчетам на сетках с размерами ячеек 100, 50, 25, 12.5 мкм.

ВЫВОДЫ

В качестве основных выводов настоящей работы отметим следующие:

1. При истечении водорода в канал разбавление кислорода с использованием добавок H_2O , He , CO_2 и N_2 способствует увеличению времени задержки самовоспламенения, и при достижении определенных критических значений содержания добавок самовоспламенение не возникает. В случае использования указанных добавок очаг самовоспламенения возникает у стенки канала и при малых степенях разбавления развивается по контактной поверхности водорода в объеме канала.

2. Разбавление кислорода или воздуха аргоном приводит к ускорению процесса самовоспламенения водорода при его истечении в канал. При этом с ростом степени разбавления окислителя аргоном время задержки самовоспламенения сокращается. При содержании Ar 70% и менее в кислороде очаг возникает у стенки и далее развивается по контактной поверхности водород/окислитель. При таких же добавках Ar к воздуху очаг возникает и развивается только у стенки.

3. Интенсификация процесса самовоспламенения при разбавлении окислителя аргоном связана с относительно низким значением теплоемкости последнего.

4. Охват горением всего сечения канала при истечении водорода в кислород связан с большим тепловым эффектом при горении водорода в кислороде по сравнению со случаем горения водорода в воздухе.

Все полученные результаты могут быть использованы при решении задач обеспечения водородной взрывобезопасности, в том числе для

разработки систем подавления взрыва с использованием инертных или ингибирующих соединений. Помимо этого, полученные результаты могут использоваться для разработки систем сжигания водорода в циклах водородной энергетики, в частности систем управления процессами воспламенения и горения водорода путем варьирования состава среды окислителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов С.М., Иванов В.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 68.
2. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Чанышева Н.В., Абрамов С.К. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 71.
3. Wolanski P., Wojcicki S. // Proc. 14th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1973. P. 1217.
4. Golovastov S., Bocharnikov V. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 10956.
5. Головастов С.В., Бакланов Д.И., Володин В.В. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 5. С. 19.
6. Kim Y.R., Lee H.J., Kim S., Jeung I.S. // Proc. Combust. Inst. 2013. V. 34. P. 2057.
7. Duan Q.L., Xiao H.H., Gao W. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 8281.
8. Wang Z., Pan X., Jiang Y. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 18042.
9. Mironov V.N., Penyazkov O.G., Ignatenko D.G. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 5749.
10. Wen J.X., Xu B.P., Tam V.H.Y. // Combust. and Flame. 2009. V. 156. P. 2173.
11. Golub V.V., Baklanov D.I., Bazhenova T.V. et al. // J. Loss Prev. Process Ind. 2007. V. 20. P. 439.
12. Ivanov M.F., Kiverin A.D., Smygalina A.E. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 11902.
13. Lee H.J., Park J.H., Kim S.D. et al. // Proc. Combust. Inst. 2015. V. 35. P. 2173.
14. Баженова Т.В., Головастов С.В., Голуб В.В. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 11. С. 38.
15. Pan X., Wang Q., Yan W. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 5028.
16. Wang Z., Pan X., Jiang Y. et al. // Saf. Sci. 2020. V. 127. 104694.
17. Duan Q., Zhang F., Xiong T. et al. // J. Loss Prev. Process Ind. 2017. V. 49. P. 184.
18. Zeng Q., Duan Q., Li P. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 3381.
19. Zeng Q., Duan Q., Sun D. et al. // Fuel. 2020. V. 277. P. 118217.
20. Golovastov S.V., Bocharnikov V.M., Samoilova A.A. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 13322.
21. Rudy W., Dabkowski A., Teodorczyk A. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 20388.
22. Zeng Q., Duan Q., Jin K. et al. // Fuel. 2022. V. 308. 122016.
23. Rudy W., Teodorczyk A., Wen J. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 7340.

24. *Gong L., Duan Q., Liu J. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 23558.
25. *Gong L., Duan Q., Liu J. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 7041.
26. *Смыгалина А.Е., Киверин А.Д.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 49.
27. *Mansor M.R.A., Shioji M.* // Combust. and Flame. 2016. V. 173. P. 245.
28. *Hafiz N.M., Mansor M.R.A., Mahmood W.M.F.W.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 11286.
29. *Nasrudin M.A.A., Mansor M.R.A.* // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2019. V. 354. 012056.
30. *Shi S., Tomomatsu Y., Chaturvedi B. et al.* // Appl. Energy. 2021. V. 281. 116109.
31. *Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М.* Метод крупных частиц в газовой динамике. М.: Наука, 1982.
32. *Ivanov M.F., Kiverin A.D., Yakovenko I.S., Liberman M.A.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 16427.
33. *Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Яковенко И.С.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 9.
34. *Liberman M.A., Ivanov M.F., Valiev D.M., Eriksson L.E.* // Combust. Sci. Technol. 2006. V. 178. P. 1613.
35. *O Conaire M., Curran H.J., Simmie J.M. et al.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2004. V. 36. P. 603.
36. *Hairer E., Wanner G.* Solving ordinary differential equations II. Stiff and differential-algebraic problems. N.Y.: Springer, 1996.
37. *Варнац Ю., Маас У., Диббл Р.* Горение. М.: Физматлит, 2006.
38. *Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M. et al.* GRI-Mech 3.0; <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>.
39. *Zhou C.-W., Li Y., Burke U. et al.* // Combust. and Flame. 2018. V. 197. P. 423.
40. *Burcat A.* Thermodynamic Data at the Web Site of the Laboratory for Chemical Kinetics. Ideal Gas Thermodynamic Data in Polynomial Form for Combustion and Air Pollution Use; <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/BURCAT.THR>.
41. *Kim S.U., Monroe C.W.* // J. Comput. Phys. 2014. V. 273. P. 358.

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 533.6.07

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ПОДАВЛЕНИЕ ДЕТОНАЦИИ
В ПОЛУОГРАНИЧЕННОМ СЛОЕ СМЕСИ ВОДОРОД–ВОЗДУХ****© 2022 г. С. П. Медведев^{1*}, О. Г. Максимова¹, Т. Т. Черепанова¹, Г. Л. Агафонов¹,
Э. К. Андержанов¹, А. М. Тереза¹, С. В. Хомик¹**¹*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия***E-mail: podwal_ac@yahoo.com*

Поступила в редакцию 17.05.2022;

после доработки 15.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

Выполнен анализ результатов численного моделирования распространения детонационной волны в слое горючей газовой смеси, ограниченном с одной стороны стенкой, а с другой — объемом, заполненным инертным газом. Расчеты проведены с помощью пакета газодинамического моделирования Gas Dynamics Tool в двумерной постановке для модельного газа с параметрами, соответствующими смеси водород–воздух стехиометрического состава. Выявлены особенности эволюции ячейистой структуры детонационной волны в процессе распространения по полуограниченному слою. Показано, что с увеличением толщины слоя экспоненциально растет расстояние, на котором детонация затухает. Рассмотрена задача ослабления действия взрыва за счет создания промежуточного инертного газового слоя, отделяющего горючую смесь от защищаемой поверхности. Установлено, что детонационная волна эффективно разрушается при толщине инертного слоя, соответствующего размеру детонационной ячейки.

Ключевые слова: детонация, численное моделирование, детонационная ячейка, взрыв, водородно-воздушная смесь.

DOI: 10.31857/S0207401X22110085**ВВЕДЕНИЕ**

Авария на атомной электростанции (АЭС) Three Mile Island (ТМІ), произошедшая в США в 1979 году, дала импульс для развертывания по всему миру масштабных программ экспериментального и теоретического исследования горения и взрыва водородно-воздушных смесей. Был достигнут значительный прогресс в понимании закономерностей аварийных ситуации с участием водорода и получены новые данные по самовоспламенению, горению и детонации [1]. Однако развитие катастрофических событий на АЭС Фукусима (Япония, 2011 г.) показало, что проблема обеспечения водородной взрывобезопасности на атомной электростанции является по-прежнему весьма актуальной. При этом если в случае ТМІ речь шла о медленном горении бедной смеси (около 8% водорода в воздухе) [2], то масштаб разрушений на Фукусиме свидетельствовал о значительно больших нагрузках, которые могли возникнуть при быстром горении или детонации водородно-воздушных смесей около-стехиометрического состава [1, 3]. Для достижения полноты понимания сложных физико-

химических процессов, сопровождающих воспламенение и горение водорода, целесообразно совместное использование результатов теории, численного моделирования и эксперимента. Важно отметить, что при исследовании и прогнозировании аварий на АЭС и производствах с большими количествами водорода проведение крупномасштабных экспериментов требует больших затрат, а иногда и невозможно. Поэтому во многих случаях, учитывая возрастающую мощность компьютерной техники, именно численное моделирование позволяет изучить возможные сценарии развития горения и взрыва водорода.

Авария на Фукусиме была обусловлена сбоем электроснабжения и последующим нарушением теплоотвода, что привело к разогреву и разрушению реактора. В результате цепочки физико-химических процессов, в том числе радиолиза воды, произошло интенсивное выделение большого количества водорода. При этом в пространстве под куполом защитной оболочки АЭС скопился водород, который при смешении с воздухом сформировал полуограниченный горючий газовой слой [3]. Воспламенение и горение этой смеси

привело к разрушению защитной оболочки реакторного зала и выбросу радиоактивных продуктов в атмосферу. При таком сценарии важно не только определить ударно-волновые нагрузки на ограничивающую стенку (защитную оболочку реакторного зала АЭС), как это сделано в работах [3, 4], но и выявить пути уменьшения динамической нагрузки при взрыве водородсодержащей смеси.

Цели работы – анализ результатов численного моделирования развития детонационной волны (ДВ) в полуограниченном слое водородно-воздушной смеси стехиометрического состава и определение критических геометрических параметров, влияющих на распространение и затухание детонации. Рассмотрена задача ослабления действия взрыва за счет создания промежуточного инертного газового слоя, отделяющего горючую смесь от защищаемой поверхности.

ОБЪЕКТ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

При аварийном выбросе водород скапливается под потолком помещения, образуя взрывоопасную смесь с воздухом. При наличии источника воспламенения, например слабого электрического разряда или гетерогенной реакции [5], возможно инициирование различных режимов горения полуограниченного водородно-воздушного слоя, включая возникновение детонационной волны [6]. В двумерной постановке задачи о распространении ДВ вдоль слоя основным геометрическим параметром является его толщина, которая может влиять на распространение и затухание детонации. В работах [7, 8] путем численного моделирования найдена критическая толщина газового слоя для различных смесей, при которой еще возможно стационарное распространение детонации. Расчеты в [7, 8] проведены для гладкого детонационного фронта без учета ячеистой структуры. Однако, как доказано многочисленными экспериментами [1], именно размер детонационной ячейки играет решающую роль в критических явлениях инициирования и распада ДВ. В данной работе численное моделирование детонации в полуограниченном горючем газовом слое проведено с помощью пакета газодинамического моделирования Gas Dynamics Tool (GDT) [9], в котором по алгоритму, изложенному в работе [10], реализуется инициирование ДВ с развитой ячеистой структурой.

Расчеты проведены для модельного газа с параметрами, соответствующими стехиометрической смеси водород–воздух при нормальных условиях. Предполагалось, что газ вязкий и теплопроводный с отношением удельных теплоемкостей $\gamma = 1.35$. Скорость химической реакции (одностадийный механизм) описывали зависи-

мостью от температуры аррениусовского вида:

$k = A[F]^n[O]^m \exp(-T_a/T)$, где $[F]$ и $[O]$ – относительные массовые концентрации топлива и окислителя (кислорода). Параметры, описывающие скорость реакции, выбирались с учетом данных по задержке самовоспламенения исследуемой смеси, рассчитанной по детальному реакционному механизму. Для объекта исследования – смеси $30\% \text{H}_2 + 70\% \text{воздуха}$ при нормальных условиях $T_a = 15000 \text{ K}$, $A = 8 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, $n = 1$, $m = 8$. Моделирование проводилось в двумерной постановке на прямоугольной и неадаптивной сетке с размером расчетной ячейки в 0.2 мм . Число ячеек достигало $28\,000\,000$ при шаге по времени 20 нс .

Расчетная область представляет собой прямоугольник, ограниченный сверху и слева жесткой стенкой. Справа и снизу задано неотражающее граничное условие. Физический размер расчетной области варьировался в зависимости от толщины слоя горючего газа, h_c , который помещался в верхней половине прямоугольника. Величина h_c варьировалась в диапазоне от 50 до 150 мм с шагом 25 мм . В левой части расчетной области расположено участок разгона ДВ длиной 0.6 м , на котором горючий слой ограничен снизу жесткой стенкой. Для инициирования детонации на начальном участке разгона задавалась область длиной 10 мм с давлением 100 атм и температурой 6000 K . На участке разгона вследствие развития неустойчивости формировалась ДВ с развитой ячеистой структурой, которая в дальнейшем распространялась по слою горючей смеси, ограниченному сверху жесткой стенкой, а снизу – воздухом.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуализация результатов численного моделирования в двумерной постановке дает возможность выявить неоднородную структуру фронта детонационной волны и его трансформацию в процессе ее распространения в заданных условиях. В верхней части рис. 1 приведена картина эволюции ДВ при толщине горючего слоя $h_c = 125 \text{ мм}$. На выходе из участка разгона (кадр 1) формируется ДВ с развитой ячеистой структурой. Поперечный размер ячеек на участке разгона составляет $8\text{--}10 \text{ мм}$, что соответствует экспериментальным значениям для стехиометрической смеси водород–воздух при нормальных условиях. Отметим, что преувеличивать значение этого совпадения не следует, поскольку ячеистая структура детонации имеет существенно трехмерную природу. Тем не менее, так же как и в трехмерном случае, двумерные ячейки генерируются в результате столкновения поперечных ударных волн. Поэтому, несмотря на ограничения, присущие двумерной постановке задачи, и в этом случае критические условия ини-

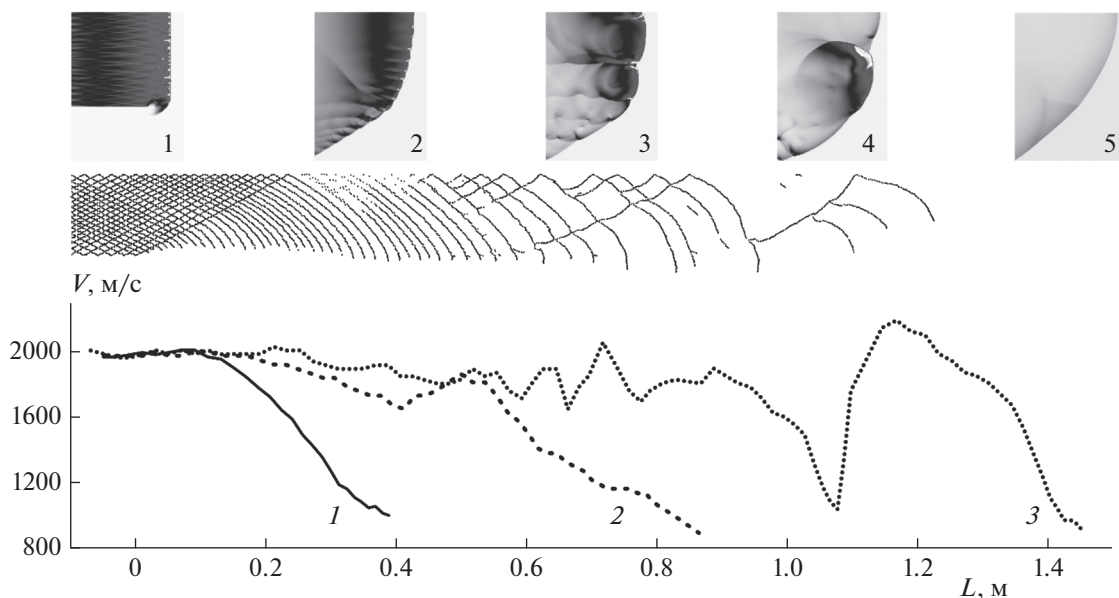


Рис. 1. Эволюция фронта ДВ и траектории тройных точек в слое толщиной 125 мм. Скорость фронта волны приведена для различных величин h_c : 1 – 75 мм, 2 – 100 мм, 3 – 125 мм.

циирования или затухания ДВ так или иначе связаны с возникновением или распадом ячеистой структуры.

Для достижения наибольшей информативности обработку результатов расчетов проводили с интервалом времени в 1 мкс. В результате получали траектории локальных областей максимального давления (аналогов тройных точек), моделирующих ячеистую структуру детонации, которая для рассматриваемого случая приведена на рис. 1. Сопоставление расчетных кадров 1–5 с картиной “следовых отпечатков” дает информацию о различных стадиях процесса распространения ДВ по полуограниченному горючему слою. Видно, что после выхода из разгонного участка на течение в ДВ действует боковая волна разрежения. В результате ячеистая структура нарушается. Траектории тройных точек не пересекаются и ячейки трансформируются в полосы, ширина которых растет по мере распространения волны.

Для удобства анализа в нижней части рис. 1 для различных величин h_c приведены зависимости скорости распространения фронта V вдоль стенки от расстояния L , отсчитываемого от выхода из разгонного участка. Как видно из рис. 1 (кривая 3), несмотря на отличия “полосатой” структуры от классической ячеистой, усредненная величина V близка к скорости детонации Чепмена–Жуге $D_{CJ} = 1920$ м/с вплоть до значения $L = 0.9$ м. Это обусловлено инициированием горячих точек при отражении серии волн от стенки. В окрестности стенки формируется локальная ячеистая структура, которая, в свою очередь, под-

вергается воздействию волны разрежения, распространяющейся от границы горючий газ – воздух. Конкуренция этих процессов приводит к исчезновению ячеистой структуры при $L \approx 0.9$ м. После этого фронт волны начинает замедляться, однако на расстоянии около $L = 1.1$ м возникает очаг высокого давления уже не на стенке, а в средней части горючего слоя (кадр 4), который инициирует сильную поперечную волну, и скорость фронта последней, измеряемая в окрестности стенки, вырастает до величины, превышающей D_{CJ} . Этой одиночной поперечной волне оказывается недостаточно для поддержания детонации и, начиная с $L = 1.3$ м, наблюдается затухающая ударная волна с гладким фронтом (кадр 5). За расстояние, на котором происходит затухание, L_q , примем местоположение фронта волны на стенке, при котором его скорость падает до величины менее 1000 м/с и в дальнейшем только уменьшается без эффекта реинициирования детонации.

Влияние толщины горючего слоя на динамику затухания детонации иллюстрируют кривые 1, 2 зависимости $V(L)$, приведенной на рис. 1. Каждое уменьшение величины h_c на 25 мм приводит к почти двукратному сокращению расстояния затухания. При этом для случаев $h_c = 100$ и 75 мм также наблюдаются процессы реинициирования за счет генерации поперечной волны давления при отражении от стенки. Эффект реинициирования отсутствует при толщине горючего слоя 50 мм и меньше. В этом случае затухание детонации происходит под воздействием боковой волны разре-

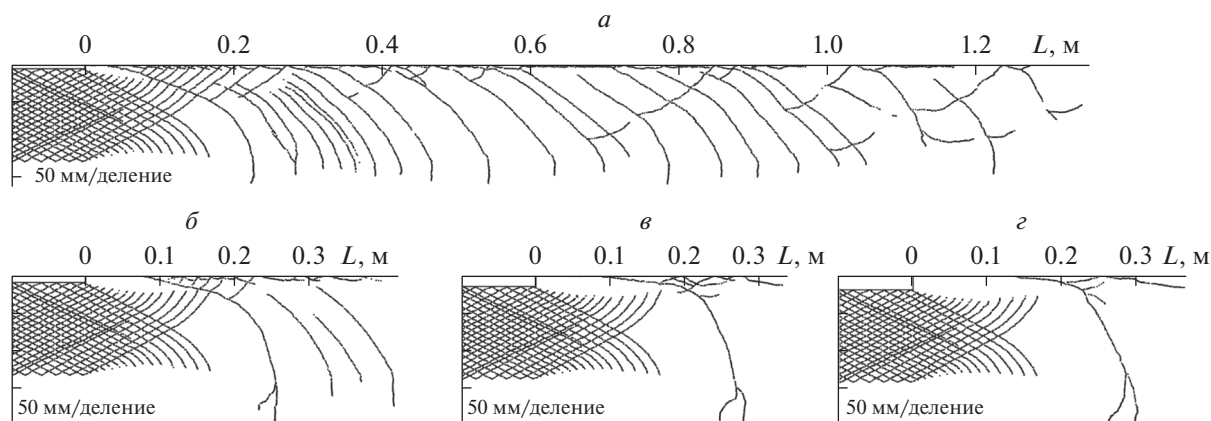


Рис. 2. Эволюция ячеистой структуры в слое толщиной $h_c = 125$ мм при различной толщине инертного слоя h_i : а – 5 мм, б – 10 мм, в – 15 мм, г – 20 мм.

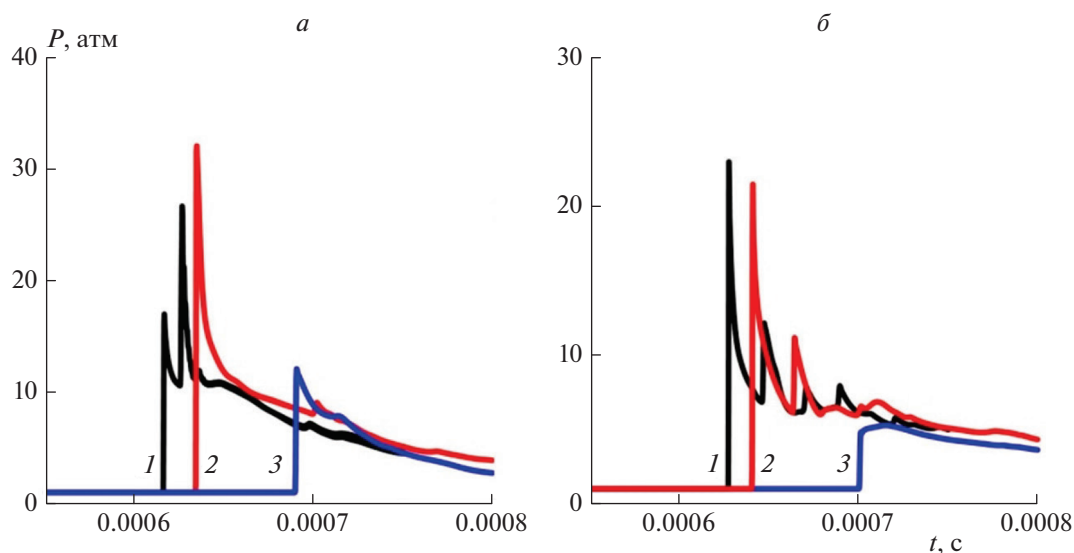


Рис. 3. Профили давления на расстоянии $L = 0.6$ м при различной толщине инертного слоя: а – на ограничивающей стенке, б – на границе горючий газ – воздух; $h_i = 0$ (1), 5 (2), 10 мм (3).

жения. Отметим также, что при $h_c = 150$ мм расстояние L_q увеличивается до 2.5 м.

Одним из путей уменьшения динамической нагрузки является размещение демпфирующей прослойки между нагружаемым объектом и массивом детонирующего газа. Таким защитным экраном может служить слой инертного газа в области между жесткой стенкой и горючим газовым слоем. Влияние толщины инертного слоя h_i на развитие детонации в горючем газе при $h_c = 125$ мм представлено на рис. 2. Расчетная область дополнялась на всем протяжении секции разгона ДВ прямоугольным твердым телом толщиной h_i , примыкающим к верхней границе, как это показано на рис. 2 на участке левее $L = 0$. За участком

разгона (при $L > 0$) по всей длине расчетной области располагался слой инертного газа (воздуха) соответствующей толщины, отделяющий горючую смесь от верхней стенки. Как видно из рис. 2а, при относительно малой величине $h_i = 5$ мм детонационная волна затухает на таком же расстоянии, что и в отсутствие инертного слоя. Увеличение толщины слоя до $h_i = 10$ мм (рис. 2б) приводит к резкому уменьшению расстояния гашения ДВ до $L_q = 0.4$ м. Дальнейшее увеличение толщины инертного слоя (рис. 2в, г) не приводит к значительным изменениям величины L_q .

При интерпретации полученных эффектов необходимо учитывать, что на начальной стадии в демпфирующем газовом слое формируется ударная волна, падающая на ограничивающую по-

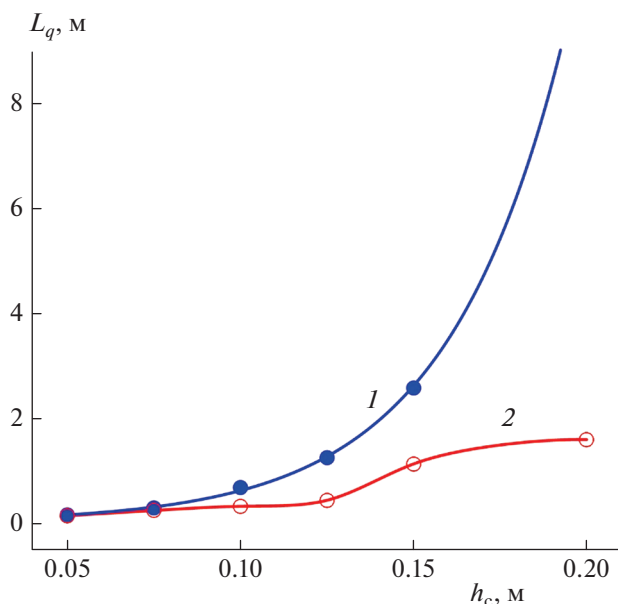


Рис. 4. Зависимость расстояния L_q от толщины горючего слоя при $h_i = 0$ (1) и 10 мм (2).

верхность под определенным углом. Отражение этой и серии последующих волн приводит к локальному росту давления, что является фактором, способствующим поддержанию детонации в горючем слое при малой величине $h_i = 5$ мм. С увеличением толщины инертного слоя до 10 мм проникающая в него ударная волна затухает и не поддерживает детонацию на расстоянии более 0.4 м от начала инертной области. Таким образом, проведенный анализ показывает, что инертные слои толщиной 10 мм и более эффективно подавляют детонацию.

Профили давления, представленные на рис. 3, иллюстрируют эффективность инертного газового слоя для снижения динамической нагрузки на ограничивающую стенку. Как видно, при $h_i = 5$ мм, как и в отсутствие инертного слоя, наблюдается профиль давления, типичный для детонационной волны в стехиометрической смеси водород–воздух с давлением в плоскости Чепмена–Жуге около 16 атм. При наличии слоя с $h_i = 10$ мм ДВ вырождается в волновой комплекс ударная волна – фронт реакции с избыточным давлением 10–11 атм, которое быстро уменьшается по мере дальнейшего распространения. Гашение ДВ наблюдается как на стенке (рис. 3а), так и на границе горючая смесь – воздух (рис. 3б).

На рис. 4 приведены рассчитанные зависимости расстояния L_q , на котором происходит затухание детонации, от толщины горючего газового слоя, h_c . Результаты расчетов в отсутствие инертного слоя (кривая 1) описываются экспоненциальной функцией следующего вида:

$$L_q = 0.032 \exp(29.3h_c).$$

При наличии инертного слоя с $h_i = 10$ мм наблюдается сокращение величины L_q в 3–5 раз. При этом кривая 2, характеризующая результаты расчетов, имеет перегиб в интервале между значениями $L_q = 0.125$ и 0.15 м, после чего возрастание величины L_q значительно замедляется. Отсюда следует, что для эффективного сокращения расстояния затухания детонации в произвольном горючем слое необходимо, чтобы толщина инертной области была не меньше размера детонационной ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов численного моделирования распространения детонационной волны в полуограниченном слое смеси водород–воздух проведен с использованием методики построения траекторий точек пересечения ударных волн, отражающих ячеистую структуру детонации. Полученный поперечный размер детонационных ячеек при стационарном распространении ДВ соответствует экспериментальным значениям для стехиометрической смеси водород–воздух. Несмотря на ограничения, накладываемые двумерной постановкой численного моделирования, используемый подход выявляет закономерности распространения, реинициирования и затухания ДВ. Показано, что после выхода стационарной детонационной волны в полуограниченный горючий газовый слой ячеистая структура разрушается из-за воздействия боковой волны разрежения, распространяющейся со стороны инертного газа. Однако при толщине горючего слоя более 50 мм наблюдаются эффекты реинициирования детонации в пристеночной области, где возможно зарождение поперечных волн давления. Установлено, что с увеличением толщины слоя экспоненциально растет расстояние, на котором детонация затухает.

Рассмотрена практически важная задача ослабления действия взрыва за счет создания промежуточного инертного газового слоя, отделяющего горючую смесь от защищаемой поверхности. Показано, что детонационная волна эффективно разрушается при толщине инертного слоя, соответствующего размеру детонационной ячейки.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания (регистрационный номер 122040500073-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gelfand B.E., Silnikov M.V., Medvedev S.P., Khomik S.V.* Thermo-Gas Dynamics of Hydrogen Combustion and Explosion. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
2. *Abramson P., Anderson L., Baker J. et al.* Analysis of Three Mile Island – Unit 2 Accident. Report NSAC-80-1. Electric Power Research Institute, CA: NSAC, 1980.
3. *Kuznetsov M., Yanez J., Grune J., Friedrich A., Jordan T.* // Nucl. Eng. Des. 2015. V. 286. P. 36.
4. *Гальбурт В.А., Иванов М.Ф., Минеев В.Н. и др.* // Мат. моделирование. 2002. Т. 14. № 1. С. 73.
5. *Козлов С.Н.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 40.
6. *Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Яковенко И.С.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 9.
7. *Иванов М.Ф., Фортвов В.Е., Борисов А.А.* // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 3. С.108.
8. *Шебеко Ю.Н., Корольченко А.Я., Еременко О.Я.* // Там же. 1987. Т. 23. № 6. С. 89.
9. *Zibarov A.V.* // ASME. PVP. 1999. V. 397. № 1. P. 117.
10. *Хомик С.В., Медведев С.П., Борисов А.А. и др.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 4. С. 48.

ВЛИЯНИЕ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБОЛОЧКИ СОСУДА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

© 2022 г. **А. М. Куперман**¹, **А. Ю. Сергеев**^{1*}, **Р. А. Турусов**¹, **В. И. Солодилов**¹

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

*E-mail: sergeevandrey89@gmail.com

Поступила в редакцию 16.05.2022;

после доработки 14.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

Исследован способ повышения герметичности емкостей для хранения водорода, изготовленных из полимерных композитных материалов, путем введения в структуру композита тонких металлических слоев. Показано, что наличие в стеклопластике промежуточного слоя отожженной алюминиевой фольги не изменяет модуль упругости и прочность материала при растяжении. Исследованы изгибные и сдвиговые характеристики, а также вязкость разрушения этого материала.

Ключевые слова: герметичность, проницаемость, фольга, трещиностойкость, полисульфон.

DOI: 10.31857/S0207401X22110073

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в рамках мероприятий по развитию водородной энергетики в Российской Федерации, направленных на увеличение производства и расширение сферы применения водорода в качестве экологически чистого топлива, актуализировались проблемы безопасного хранения и транспортировки водорода. Водород, в отличие от нефти и газа, относится к топливу, получаемому искусственно. При этом 1 кг водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении занимает объем 11.2 м³, т.е. его объемная плотность при нормальных условиях равна $\rho = 0.089$ кг/м³.

Особенно актуально применение водородного топлива в высокоэффективных энергетических установках, в которых используется принцип детонационного горения [1–4]. В настоящее время различают следующие способы его хранения: в сжатом газообразном виде, в сжиженном виде и с использованием твердых носителей [5–9]. Последний способ разделяют на физиосорбцию и хемосорбцию. Физиосорбция – процесс адсорбции водорода на поверхности материала. К материалам, для которых характерен процесс физиосорбции, относятся: металлоорганические каркасы (MOFs), цеолиты и углеродные материалы. Хемосорбция – процесс, в котором молекула диссоциирует между атомами водорода и диффундирует в структурную решетку материала. К твер-

дым носителям, с помощью которых осуществляется хранение по способу хемосорбции, относятся металлические гидриды (MgH₂) и комплексные гидриды (NaAlH₄, LiAlH₄, LiBH₄, NaBH₄ и т.д.). Комплексные гидриды, состоящие из легких элементов, таких как натрий (Na) и литий (Li), получили особое внимание в качестве твердотельного носителя для хранения водорода, поскольку обычный гидрид металла состоит в основном из тяжелых элементов.

К настоящему моменту наиболее эффективным промышленным способом хранения водорода является его хранение в баллонах в сжатом под давлением 70 МПа виде. Процесс сжатия позволяет достичь величины объемной плотности до 30 кг/м³. Данный способ широко используется в области наземного транспорта из-за технической простоты, эффективности и доступности.

На сегодняшний день выделяют пять основных типов конструкций емкостей для хранения газов, различающихся между собой себестоимостью изготовления и массой: цельнометаллические (тип I), металлокомпозитные (два подтипа: тип II и тип III), полимеркомпозитные (тип IV) и безлейнерные композитные баллоны (тип V).

В металлокомпозитных емкостях металлический лайнер (вкладыш) имеет меньшие предельные упругие деформации, чем композитная оболочка. Поэтому толщина усиливающей оболочки должна ограничивать уровень предельных дефор-

маций металла лейнера. Кроме того, при использовании металлического лейнера внутри металлокомпозитного баллона, изготовленного методом намотки, возникает проблема наводороживания металла и, в частности, сварных швов. Таким образом, металлические баллоны и лейнеры для хранения водорода следует изготавливать из специальных, стойких к водороду сплавов. Это обусловлено тем, что водород, взаимодействуя с имеющимся в стали углеродом, превращает его в углеводороды, что приводит к резкому ухудшению свойств стали.

Полимеркомпозитные баллоны, содержащие лейнер из термопластичного материала, являются альтернативным техническим решением. Лейнеры такого типа изготавливаются методом раздувания заготовки в прессформе или ротационного формования с использованием специальных марок полиэтилена, полиамида и других термопластов. Полимеркомпозитные емкости, содержащие лейнер из термопласта, имеют довольно высокие предельные деформации и стойкость к циклическим нагрузкам [10–13]. Однако массовая эффективность их меньше по сравнению с безлейнерными емкостями.

Безлейнерные емкости, состоящие полностью из композитных материалов, имеют наиболее высокую массовую эффективность [14]. Однако композитные материалы характеризуются меньшей герметичностью по сравнению, например, с однородными полимерами и металлами. К фундаментальной научной проблеме пониженной герметичности армированных полимеров относятся те определяющие качества и свойства рассматриваемых материалов, физико-химические процессы и явления, без которых невозможно само создание и существование класса армированных пластиков, а именно:

1) адгезионное взаимодействие полимерной матрицы и армирующих волокон, усадка материала матрицы при ее отверждении и различие в упругих свойствах и коэффициентах линейного расширения матрицы и армирующих волокон при охлаждении приводят с неизбежностью к формированию всесторонних растягивающих микронапряжений в ней. Эти микронапряжения создают сравнительно рыхлое состояние матрицы в армированном полимере, понижая тем самым герметичность последних;

2) анизотропия термоупругих параметров армированного полимера и двухсвязность формы намоточных изделий являются причинами возникновения радиальных растягивающих микронапряжений в композите. Микронапряжения вместе с микронапряжениями, приводящие в ряде случаев к образованию макро- и микротрещин, являются фундаментальной причиной пониженной герметичности намоточных композитов. Иногда в процессе изго-

товления намоточного композита эти напряжения оказываются разрушающими.

Таким образом, повысить герметичность полимерных композитных материалов можно двумя способами: за счет создания благоприятного поля остаточных напряжений [15–17] либо внедрения герметизирующих слоев из металла или полимера [18–20]. В настоящей работе рассматривается вариант повышения герметичности оболочки баллона, основанный на том, чтобы поместить внутрь стенки из композита весьма тонкий (30 мкм) слой алюминия. Тонкий герметизирующий слой практически не воспринимает на себя нагрузку от внутреннего давления газа и будет работать совместно с силовой оболочкой.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Определение прочности алюминиевой фольги

Для создания герметизирующего слоя в армированных пластиках использована алюминиевая нагартованная холоднокатанная фольга марки АД1. Прочность, модуль упругости и предельное удлинение исходной и отожженной при 300 °С фольги определяли на образцах в виде полос шириной 20 мм, длиной рабочей зоны 100 мм и толщиной 30 мкм. Во время испытания фиксировали диаграмму нагружения напряжение (σ) – относительное удлинение (ϵ). Испытания проводили на машине Instron 3365 (Great Britain). Скорость перемещения зажимов составляла 10 мм/мин. Прочность определяли по максимальному напряжению, максимальное относительное удлинение соответствовало разрушению материала.

2.2. Определение герметичности образцов по гелию

Для определения проницаемости образцов использовали метод Дайнеса–Баррера, который основан на прямом количественном определении проникшего через полимерный листовой или намоточный материал газа за определенный период времени. Исследование проницаемости по газам проводили на установке, схема которой показана на рис. 1. Установка состоит из газового хроматографа 1, к которому подключена диффузионная ячейка 2, помещенная для повышения безопасности при проведении эксперимента при повышенном давлении в металлический защитный экран 3. Соединение диффузионной ячейки с хроматографом осуществлялось через четырехходовой кран 4. Кроме того, в состав установки входят баллон с гелием 6 и баллон с газом-носителем (азотом) 5.

В качестве измерительного элемента использовался газовый хроматограф модели ЛХМ-72. Он позволяет оценить концентрацию газообразных примесей в газе-носителе, попадающих при

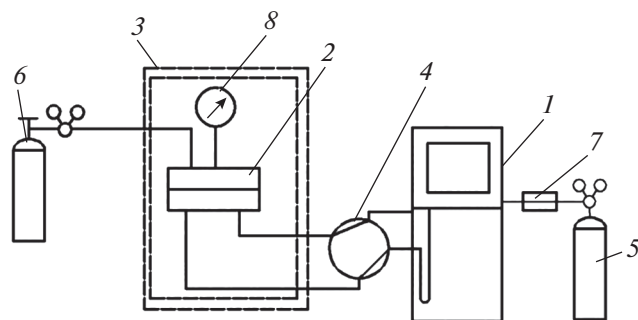


Рис. 1. Схема диффузионной установки: 1 – хроматограф, 2 – диффузионная ячейка, 3 – металлический защитный экран, 4 – четырехходовой кран, 5 – баллон с газом-носителем, 6 – баллон с гелием, 7 – осушительные патроны, 8 – образцовый манометр.

проникновении через образец в диффузионную ячейку 2 (рис. 1), с помощью высокочувствительного детектора по теплопроводности – катарометра.

Осушительные патроны 7 (рис. 1) представляют собой цилиндрические емкости, последовательно заполненные несколькими слоями силикагеля, цеолита и активированного угля. Они служат для дополнительного осушения и очистки от возможных примесей газа-носителя.

Диффузионная ячейка (рис. 2) представляет собой конструкцию, состоящую из фланцев 1 и 2, образующих вместе с образцом дискообразной формы 4 две камеры: верхнюю, в которую подают через штуцер 7 гелий, давление которого контролируют манометром 8, и нижнюю – измерительную, соединяемую через штуцеры 6 с газовым хроматографом. Между камерами помещают образец исследуемого листового материала, деформация которого в результате создания избыточного давления гелия предотвращается индентором 3 с отверстиями. Уплотнение по периферии дискообразного образца выполнено в виде двойного шип-паза с шириной уплотняющей поверхности в 10 мм. Соединение камер осуществляется с помощью четырех радиально попарно расположенных болтов 9.

Диффузионную ячейку в сборе помещали в металлический защитный экран. Соединение диффузионной ячейки с хроматографом осуществляли через четырехходовой кран 4 (рис. 2). Кран имеет два положения. В первом положении измерительная камера диффузионной ячейки отключена от газового хроматографа, а во втором положении она подключена к газовой линии хроматографа и детектору. В последнем случае весь гелий, проникающий через материал и находящийся в измерительной камере ячейки, потоком газа-носителя выдувается и транспортируется в детектор хроматографа. Уплотнение образцов в диф-

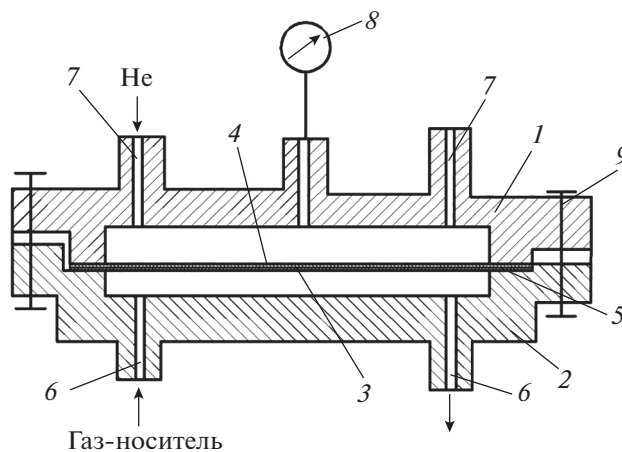


Рис. 2. Схема диффузионной ячейки: 1 – верхний фланец ячейки, 2 – нижний фланец ячейки, 3 – диск с отверстиями, предохраняющий материал от механического разрушения при повышенном давлении (индентор), 4 – исследуемый образец, 5 – уплотнительный узел – двойной шип-паз, 6 – штуцеры для входа и выхода газа-носителя, 7 – штуцер для подключения баллона с гелием и создания избыточного давления, 8 – манометр, 9 – болты с гайками для герметизации ячейки.

фузионной ячейке осуществляли кольцевыми прокладками из фторопласта.

Образцы для испытаний имели форму дисков диаметром 80 мм, вырезанных из пластин стеклопластиков разной толщины. Для получения образцов пластин использовали однонаправленный препрег на основе стеклянного ровинга РВМПН-10-400-14 (НПО “Стеклопластик”, Россия). В качестве связующего применяли эпоксициановую смолу ЭД-20 (Armplast, Россия), которую модифицировали 10 мас.% диглицидилового эфира диэтиленгликоля ДЭГ-1 (АО “ХИМЭКС Лимитед”, Россия) или 10 мас.% полисульфона ПСК-1 (АО “НИИПМ”, Россия). Отвердителем служил триэтаноламинотитанат ТЭАТ-1 (АО “ХИМЭКС Лимитед”, Россия). Пластины получали методом прямого прессования препрега. Для получения образцов с фольгой обезжиренный слой фольги укладывали на слой препрега, затем на слой фольги накладывался слой препрега и после сформированный образец отверждали в прессе при температуре 160 °С и давлении 16 МПа в течение 8 ч.

Всего получено три партии стеклопластиков разной толщины. Образцы первой партии стеклопластиковых материалов на основе оксидного связующего ЭД-20 + 10 мас.% ДЭГ-1 имели толщину от 0.6 до 4.1 мм; образцы второй партии на основе матрицы состава ЭД-20 + 10 мас.% ПСК-1 – от 0.8 до 5.0 мм; образцы третьей партии на основе оксидного связующего ЭД-20 + 10 мас.% ДЭГ-1 с фольгой – от 0.8 до 3.0 мм.

Испытания по определению проницаемости материалов по гелию проводили при температуре $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ в режиме изменения избыточного давления гелия в верхней камере диффузионной ячейки от 0.49 до 2.45 МПа. Определяли количество проникшего гелия и рассчитывали величину потока (I) проникшего газа в $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ через материал при заданном давлении по формуле

$$I = \frac{V}{S\Delta t}, \quad (1)$$

где S , см^2 – площадь рабочей поверхности образца материала; V , см^3 – количество гелия, проникшего через материал за промежуток времени, равный Δt , с.

Поток газа через пластину толщиной δ определяется с использованием уравнения Фика:

$$I = \frac{P(p_1 - p_2)}{\delta}, \quad (2)$$

где $P = Dk$ – коэффициент проницаемости материала по газу, D – коэффициент диффузии материала, k – коэффициент растворимости газа в материале; $p_1 - p_2 = \Delta p$ – перепад давлений на образце.

Тогда из (2) имеем

$$P = \frac{\delta I}{(p_1 - p_2)}. \quad (3)$$

2.3. Определение физико-механических свойств стеклопластиков с герметизирующим слоем алюминиевой фольги

Для того чтобы выявить преждевременное образование трещин, в частности, в пограничном слое между алюминиевой фольгой и стеклопластиком, была проведена серия испытаний образцов при различных видах нагружения. Так же, как и для плоских образцов, кольцевые образцы стеклопластиков получали на основе стеклянного ровинга РВМПН-10-400-14 и эпоксидной смолы ЭД-20, которую модифицировали 10 мас.% ДЭГ-1. Кольцевые образцы изготавливали методом намотки ровинга, пропитанного связующим, на цилиндрическую оправку диаметром 150 мм. Ширина образцов ограничивалась промежуточными кольцевыми вставками большего диаметра. Расстояние между промежуточными вставками составляло 10 мм (подробно технология намотки описана в работе [21]).

В процессе намотки в стеклопластик закладывали отожженную алюминиевую фольгу, которая служила герметизирующим слоем. При этом перед укладкой фольги в армирующую структуру ее предварительно обезжировали в ацетоне.

Режим отверждения стеклопластиков аналогичен описанному выше. После отверждения и охлаждения в термошкафу оправки с кольцевыми образцами стеклопластиков разбирали. В резуль-

тате получили кольца трех толщин: 1.3 мм (для испытаний на растяжение, изгиб и вязкость разрушения), 2.5 мм (для испытаний на изгиб), 4.5 мм (для испытаний на сдвиг).

Качество полученных образцов из стеклопластика оценивали по количеству армирующих волокон и пористости материала, которые определяли расчетным методом. Содержание армирующих волокон во всех образцах составило примерно 55 об.%, пористость – менее 3 об.%. Плотность образцов, измеренная гидростатическим взвешиванием, составляла около 2000 кг/м^3 .

Кольцевые образцы стеклопластиков толщиной 1.3 мм испытывали на растяжение с помощью 72-кулачкового приспособления и на полудисках [22, 23]. Это приспособление представляет собой устройство для равномерного нагружения кольцевого образца армированного пластика, которое достигается за счет синхронного перемещения кулачков, передающих нагрузку на внутреннюю поверхность образца при перемещении толкателя. Нагружение образцов осуществляли на испытательной машине типа Instron при скорости нагружения 10 мм/мин.

Прочность σ_p при растяжении кольцевых образцов, испытанных по обоим методам, определяли по формуле

$$\sigma_p = F_p/2A, \quad (4)$$

где F_p – нагрузка, соответствующая разрушению образца, A – площадь образца.

Площадь образцов рассчитывали по формуле

$$A = bh, \quad (5)$$

где b – ширина образца, h – толщина образца.

В случае испытаний армированных пластиков методом трехточечного изгиба изменение геометрических размеров образцов, т.е. изменение соотношения l/h , где l – длина образца приводит к изменению механизмов их разрушения. В зависимости от соотношения l/h образцы могут разрушаться от нормальных (изгиб) или от касательных (сдвиг) напряжений.

Кольцевые образцы стеклопластиков (с герметизирующим слоем из фольги и без него) толщиной 1.3 мм разрезали на сегменты, так чтобы соотношение $l/h \approx 30$. Аналогично на сегменты разрезали кольцевые образцы толщиной 2.5 мм, в которых фольгу располагали в различных слоях: наружном, среднем и внутреннем. При этом фольга при испытании находилась соответственно в зоне сжатия, сдвига или растяжения. Соотношение l/h для таких образцов составляло около 20.

Перед разрезанием на сегменты часть кольцевых образцов подвергали предварительному многократному (до 10 раз) нагружению усилием, составляющим 50–70% от разрушающего в 72-кулач-

ковом приспособлении. Это имитировало процесс заполнения—опустошения баллона газом.

Испытания проводили на машине Instron 3365. Скорость перемещения зажимов составляла 10 мм/мин.

Расчет прочности при изгибе проводили по формуле

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3Pl}{2bh^2}, \quad (6)$$

где P — действующая сила, при которой происходит разрушение образца.

Прочность при сдвиге определяли по методу короткой балки на сегментах, вырезанных из колец толщиной 4.5 мм. Соотношение $l/h = 7$. Так же как и для образцов стеклопластиков, испытываемых на трехточечный изгиб, часть кольцевых образцов подвергали предварительному многократному нагружению в 72-кулачковом приспособлении в тех же условиях. Скорость перемещения зажимов также составляла 10 мм/мин.

Расчет прочности при сдвиге проводили по формуле

$$\tau_{\text{сдв}} = \frac{3P}{4bh}. \quad (7)$$

Измерение удельной вязкости разрушения стеклопластиков, G_{IR} , проводили путем раскалывания двухконсольной балки. Использовали сегменты колец толщиной 1.3 мм и длиной около 150 мм. Начальную трещину задавали с помощью лезвия в среднем слое образца без герметизирующего слоя и в слое, в котором находилась алюминиевая фольга. Так же, как и для остальных образцов, проведено 10 циклов нагружения и разгрузки.

Трещиностойкость армированных пластиков, G_{IR} , определяли при помощи “метода углов” на образцах в виде двухконсольной балки [24]. Схема нагружения образца и измеряемые параметры показаны на рис. 3. Скорость перемещения зажимов составляла 50 мм/мин. Число циклов нагружения—разгрузки при испытании каждого образца варьировали от 4 до 6. В ходе испытания регистрировали зависимости силы F от перемещения зажимов. По диаграммам нагружения для каждого цикла определяли силу F , необходимую для расчета энергии G_{IR} . По фотографиям измеряли углы изгиба консолей образца.

Расчет удельной вязкости расслоения G_{IR} проводили по формуле

$$G_{IR} = F(\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2)/b, \quad (8)$$

где F — сила, при которой начинается движение трещины; α_1 и α_2 — углы изгиба консолей.

Для каждого вида материалов испытывали по два образца.

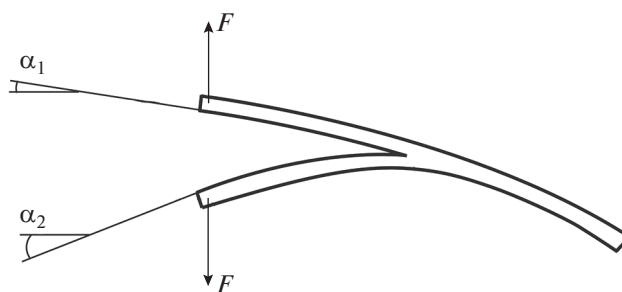


Рис. 3 Схема нагружения образцов при расслоении двухконсольной балки.

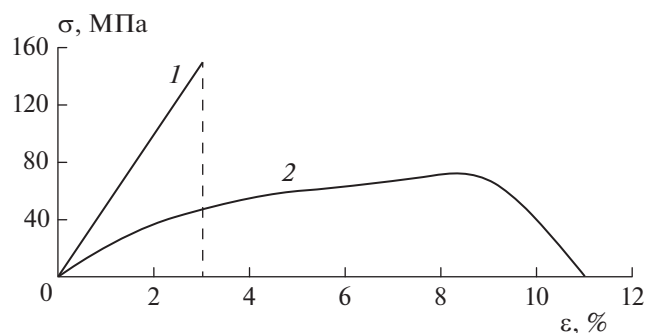


Рис. 4 Диаграммы растяжения алюминиевой фольги: 1 — исходный образец, 2 — образец после отжига.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было отмечено, деформативность фольги — один из определяющих факторов для придания оболочке прочности и герметичности в условиях изменяющихся нагрузок. Интерес представляло сравнение предельных деформаций образцов из алюминиевой фольги в состоянии поставки и после термообработки.

На рис. 4 показаны диаграммы нагружения полосок исходной фольги (кривая 1) и фольги, прошедшей отжиг при 300 °С (кривая 2). Видно, что в результате такой термообработки существенно повышается уровень предельных деформаций: с 3 до 10%, при этом снижается прочность материала с 150 до 70 МПа. Дальнейшие исследования проводились только на отожженной фольге.

Результаты определения герметичности образцов стеклопластиков показаны в табл. 1. Испытание образца № 1 в первой партии (стеклопластик на основе эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной активным разбавителем ДЭГ-1) при избыточном давлении 0.49 МПа показало, что образец имел сквозные макродефекты (фазовый поток), и поэтому при других давлениях его далее не испытывали. Сквозные макродефекты регистрировали посредством погружения диффузионной ячейки в воду, отсоединения линии газа-носителя

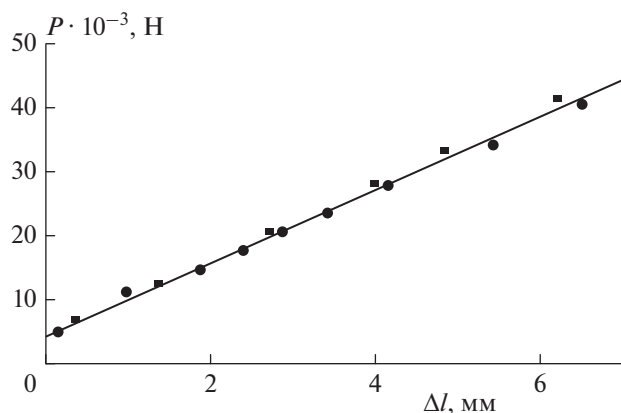


Рис. 5. Типичные диаграммы растяжения кольцевых образцов стеклопластиков с помощью полудисков: ■ — контрольный образец, ● — образец с фольгой.

ля и наблюдения за истечением газа через штуцер б (рис. 2) в воду с образованием видимых пузырьков. Проницаемость стеклопластиков зависит от толщины образца. Так, для образца № 2 (толщина — 1.2 мм) усредненная проницаемости P_{He} составила $2.33 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{Па}$, для образца № 3 (толщина — 2.1 мм) — $0.29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{Па}$, для образца № 4 (толщина — 4.1 мм) — $3.63 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{Па}$. Изменение коэффициента проницаемости при разных давлениях и толщинах, вероятно, связано с влиянием напряженно-деформированного состояния на проницаемость стеклопластиков.

Еще более низкой проницаемостью обладают образцы второй партии (стеклопластик на основе эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной полисульфоном ПСК-1). Образцы № 1 и № 3 имели усредненный коэффициент проницаемости $P_{He} = 0.059 \cdot 10^{-12}$ и $0.048 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{Па}$ соответственно. Такую низкую проницаемость можно связать не только с напряженно-деформированным состоянием, но и с фазовой структурой эпоксистермопластичных матриц [25, 26]. При концентрации ПСК-1 10 мас.% в ЭД-20 во время отверждения происходит фазовый распад изначально гомогенного связующего [25]. При этом образуются взаимопроникающие фазы, одна из которых обогащена ПСК-1. Таким образом, протяженная фаза полисульфона также будет способствовать снижению проницаемости материала.

При испытаниях образцов третьей партии (в армирующую структуру стеклопластиков введен слой фольги) не зарегистрирован поток газа, что свидетельствует о высокой степени герметичности исследуемых материалов.

На рис. 5 показаны типичные диаграммы растяжения однонаправленных кольцевых образцов стеклопластиков толщиной 1.3 мм, полученные при нагружении полудисками. Как видно из

представленных графиков, зависимости для образцов с фольгой и без нее полностью идентичны. Стеклопластики деформируются упруго до момента разрушения.

Как известно, в ряде случаев при определении прочности кольцевых образцов по формуле (4) получают заниженные значения по сравнению с альтернативными методами. Прочность образцов определяли путем умножения предельной деформации, измеренной с использованием тензоаппаратуры при нагружении полудисками, на модуль упругости. Кроме того, существует зависимость прочности и модуля упругости от толщины и диаметра образцов [27, 28]. Причина снижения измеренной прочности заключается в особенности напряженно-деформированного состояния образца, исследуемого по данному методу, в котором наряду с радиальными и окружными напряжениями возникают и касательные напряжения [29]. Величина касательных напряжений зависит от толщины и радиуса оболочки, а также анизотропии свойств композита. При этом в оболочке, равномерно нагруженной внутренним давлением газа или жидкости, касательные напряжения отсутствуют. Таким образом, партию кольцевых образцов испытывали независимо акустическим методом [30] для определения окружного модуля упругости. Модуль упругости колец составил 52 ГПа. Прочность образцов, как с фольгой, так и контрольных, составила 1.8 ГПа.

Аналогичные результаты по определению прочности кольцевых образцов были получены также при испытании кольцевых образцов на растяжение с помощью 72-кулачкового приспособления, обеспечивающего, в отличие от метода испытаний полудисками, равномерное поле распределения напряжений. Разрушающие нагрузки оказались одинаковыми для контрольных образцов и образцов со слоем фольги и показали прочность, составившую 1.8 ГПа.

Значения прочности при изгибе стеклопластиков, полученные для образцов толщиной 1.3 мм ($l/h \approx 30$), представлены в табл. 2. Видно, что прочность при изгибе контрольных образцов на 20% выше прочности стеклопластиков с фольгой в среднем слое независимо от того, исходные ли это образцы или подвергавшиеся 10-кратному нагружению.

Аналогичным испытаниям при изгибе (табл. 3) были подвергнуты кольцевые образцы толщиной 2.5 мм ($l/h \approx 20$), в которых фольгу располагали в разных слоях: наружном, среднем и внутреннем. При этом фольга при испытании находилась соответственно в зоне сжатия, сдвига или растяжения. Следует отметить, что прочность контрольных образцов в этом случае оказалась примерно на 30% ниже по сравнению с предыдущим. Это можно объяснить уменьшением соотношения l/h

Таблица 1. Проницаемость по гелию образцов прессованных стеклопластиков

№ партии	№ образца	Средняя толщина δ , мм	Перепад давления гелия на образце Δp , МПа	Поток проникшего газа $I \cdot 10^7$, см ³ /см ² · с	Коэффициент проницаемости по гелию, $P_{He} \cdot 10^{12}$, м ² /с · Па	
1	1	0.6	0.49	Фазовый поток	—	
			2	1.2	0.49	10
	0.98	25	3.00			
	1.47	30	2.40			
	1.96	36	2.13			
	2.45	43	2.04			
	19.61*	340	2.01			
	3	2.1	0.49	1.1	0.46	
			0.98	1.3	0.27	
			1.47	1.8	0.25	
			1.96	2.6	0.27	
			2.45	2.9	0.24	
			19.61*	24	0.25	
	4	4.1	0.49	4.3	3.47	
			0.98	10	4.05	
			1.47	14	3.78	
			1.96	18	3.64	
			2.45	21	3.40	
			19.61*	170	3.44	
	2	1	0.8	0.49	0.2	0.03
				0.98	0.7	0.055
1.47				1.2	0.063	
1.96				1.8	0.071	
2.45				2.2	0.070	
19.61*				17	0.067	
2		1.5	0.49	1.0	0.300	
			0.98	1.8	0.270	
			1.47	2.5	0.250	
			1.96	3.5	0.260	
			2.45	4.5	0.266	
			19.61*	36	0.266	
3		3.0	0.49	0.05	0.030	
			0.98	0.16	0.050	
			1.47	0.24	0.050	
			1.96	0.35	0.052	
			2.45	0.45	0.053	
			19.61*	3.6	0.053	
3		1	0.8	2.45	—	—
		2	3	2.45	—	—

* Для давления 19.61 МПа расчет выполнен при условии сохранения линейного вида зависимости $I = f(p)$.

Таблица 2. Значения прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ сегментов колец стеклопластиков толщиной 1.3 мм ($l/h \approx 30$)

Наименование образцов	$\sigma_{изг}$, ГПа	
	исходные	после 10-кратного нагружения
Образцы с фольгой	1.20	1.24
Контрольные	1.50	1.60

Таблица 3. Значения прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ сегментов колец стеклопластиков толщиной 2.5 мм ($l/h \approx 20$)

Тип образца	$\sigma_{изг}$, ГПа	
	исходные	после 10-кратного нагружения
Фольга во внутреннем слое (растяжение)	1.09	1.09
Фольга в среднем слое (сдвиг)	0.88	1.05
Фольга в наружном слое (сжатие)	1.10	1.14
Контрольные (без фольги)	1.18	1.16

Таблица 4. Значения прочности при сдвиге $\tau_{сдв}$ сегментов колец стеклопластиков толщиной 4.5 мм

Тип образца	$\tau_{сдв}$, МПа	
	исходные	после 10-кратного нагружения
Образцы с фольгой	51	51
Контрольные	62	62

Таблица 5. Значения вязкости разрушения G_{IR} стеклопластиков

№ образца	G_{IR} , кДж/м ²		
	контрольные	исходные*	после 10-кратного нагружения*
1	0.75	0.38	0.86
2	0.49	0.36	0.52

* Образцы с фольгой.

(с 30 до 20) и соответствующим увеличением влияния напряжений сдвига. Наличие фольги в различных слоях образца также приводит к снижению прочности примерно на 10%. Особенно это проявляется для образцов с фольгой в среднем слое, в котором предполагаются максимальные напряжения сдвига. Однако 10-кратное предвари-

тельное нагружение образцов до нагрузки в 60% от разрушающей привело к увеличению прочности на сдвиг по сравнению с исходной более чем на 20%.

В табл. 4 приведены значения прочности при сдвиге, которые определялись методом короткобалочного сдвига на сегментах, вырезанных из колец толщиной 4.5 мм ($l/h = 7$). Прочность контрольных образцов (не содержащих слоя фольги) примерно на 20% выше, чем для стеклопластика с герметизирующим слоем. Такая разница в прочности при сдвиге может быть связана как с разной адгезионной прочностью для клеек эпоксидная матрица – алюминиевая фольга и эпоксидная матрица – стеклянные волокна, так и с полем напряжений, возникшим в герметизирующем слое. Предварительное циклическое нагружение образцов стеклопластиков не повлияло на их прочность.

Значения вязкости разрушения стеклопластиков представлены в табл. 5. Результаты измерений оказались неожиданными. С одной стороны, введение фольги в средний слой образца приводит к снижению G_{IR} на 20–40%, с другой – после 10-кратного предварительного нагружения этот показатель возвращается к первоначальному значению.

Как отмечено выше, практически при любом виде нагружения наблюдается рост прочности и трещиностойкости стеклопластиков, содержащих в качестве герметизирующего слоя алюминиевую фольгу, после циклического нагружения. Известно, что при многократной деформации металлов происходит накопление дислокаций (микродефектов в кристаллической решетке) на их поверхности. Возможно, что растущие микротрещины, образующиеся вблизи герметизирующего слоя, могут взаимодействовать с дислокациями на поверхности фольги и изменять свой путь. В результате увеличения длины пути трещины необходимо больше энергии для ее распространения. Учитывая высокую адгезионную прочность в системе алюминиевая подложка – эпоксидный полимер, можно предположить, что возникновение и движение дислокаций оказывают непосредственное влияние на распространение микротрещин в районе герметизирующего слоя. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на результатах проведенных исследований, можно отметить, что наличие в стеклопластике промежуточного слоя отожженной фольги не влияет на прочность материала при растяжении. Прочность при изгибе и прочность при сдвиге, а также вязкость разрушения снижаются на 10–20% при введении в армирующую структуру материала герметизирующего слоя. Возможно, это удастся преодолеть с помощью

специальной обработки поверхности фольги. Предварительное нагружение стеклопластиков, имитирующее нагрузку–разгрузку баллонов, не ухудшает свойства композитов, как контрольных образцов, так и со слоем фольги.

Работа выполнена по госзаданию ФИЦ ХФ РАН (регистрационный номер 122040400099-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атанов Г.А., Ежов В.М., Куликов С.В., Папанов О.А., Червонная Н.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 31.
2. Ежов В.М., Куликов С.В., Мяжков Ю.П. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 66.
3. Смыгалина А.Е., Киверин А.Д. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 49.
4. Бетев А.С., Киверин А.Д., Медведев С.П., Яковенко И.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 17.
5. Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Коробцев С.В. и др. // Chem. Problems. 2018. Т. 16. № 4. С. 453.
6. Алексеева О.К., Козлов С.И., Самсонов Р.О., Фатеев В.Н. // Альтернативное топливо. 2009. Т. 4. № 10. С. 10.
7. Abe J.O., Popoola A.P.I., Ajenifuja E., Popoola O.M. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2019. № 44. P. 15072.
8. Ouyang L., Chen K., Jiang J., Yang X., Zhu M. // J. Alloys Comp. 2020. № 829. P.154597.
9. Gangu K.K., Maddila S., Mukkamala S.B., Jonnalagadda S.B. // J. Energy Chem. 2018. P. 1.
10. Demichev V.I., Sergeev A.Y., Motova T.A. et al. // Mech Compos Mater. 2022. № 57. P. 785; <https://doi.org/10.1007/s11029-022-09999-w>
11. Zhang Q., Hu Hui, Jia X. et al. // Compos. Struct. 2020. № 236. P. 111915.
12. Liao B.B., Wang D.L., Hamdi M., Zheng J.Y. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2019. № 44. P. 22494.
13. Dao D.Q., Luche J., Bustanante-Valencia L. // Fire Technol. 2014. V. 52. № 2. P. 397; <https://doi.org/10.1007/s10694-014-0423-4>
14. Type V pressure vessels liner-less all composite tanks. Composite Technology Development, Inc.; <https://www.ctd-materials.com/engineered-materials/kiboko/>
15. Елаков А.Б., Турусов Р.А., Богачев Е.А., Сергеев А.Ю. // Науч.-техн. ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24. № 2. С. 149; <https://doi.org/10.18721/JEST.240213>
16. Sergeev A., Turusov R., Gorenberg A., Kuperman A. // MATEC Web Conf. 2018. V. 251. P. 04053; <https://doi.org/10.1051/mateconf/201825104053IPICSE-2018>
17. Sergeev A.Y., Turusov R.A., Baurova N.I. et al. // Mech. Compos. Mater. 2015. № 51. P. 321; <https://doi.org/10.1007/s11029-015-9503-x>
18. Wei R., Wang X., Chen C., Zhang X. et al. // Mater. design. 2017. № 116. P. 188.
19. Ogasawara T., Arai N., Fukumoto R., Ogawa T. et al. // Adv. Compos. Mater. 2014. V. 23. № 2. P. 129; <https://doi.org/10.1080/09243046.2013.844756>
20. Ляхно В.Ю., Гарбуз А.С., Гнездилова Л.В. и др. // ПТЭ. 2009. № 5. С. 150.
21. Solodilov V.I., Gorbatkina Yu.A. // Mech. Compos. Mater. 2006. V. 42. № 6. P. 513; <https://doi.org/10.1007/s11029-006-0062-z>
22. D2290 – 16 Standard Test Method for Apparent Hoop Tensile Strength of Plastic or Reinforced Plastic Pipe.
23. ГОСТ 25.603-82 Метод испытания на растяжение кольцевых образцов при нормальной, повышенной и пониженной температурах. М.: Стандартиформ, 2005.
24. Solodilov V.I., Bashenov S.L., Gorbatkina Yu.A., Kuperman A.M. // Mech. Compos. Mater. 2003. V. 39. № 5. P. 401; <https://doi.org/10.1023/B:MOCM.0000003291.33589.df>
25. Shapagin A.V., Budylin N.Yu., Chalykh A.E. et al. // Polymers. 2021. V. 13. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.3390/polym13010035>
26. Tretyakov I.V., Vyatkina M.A., Cherevinskiy A.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. № 85. P. 876; <https://doi.org/10.3103/S1062873821080293>
27. Turusov R.A., Kuperman A.M., Andreev V.I. // Adv. Mater. Res. 2018. V. 1102. P. 155; <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1102.155>
28. Турусов Р.А., Куперман А.М. // Механика композит. матер. и конструкций. 1998. Т. 4. № 3. С. 62.
29. Partsevskii V.V. // Polym. Mech. 1970. № 6. P. 973; <https://doi.org/10.1007/BF00856917>
30. Sergeev A.Y., Baurova N.I. // Polym. Sci. Ser. D. 2017. № 10. P. 62; <https://doi.org/10.1134/S1995421217010191>

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует оригинальные и обобщающие работы, вскрывающие физическую сущность химических превращений. **В каждой статье должна быть указана цель и решаемые для достижения этой цели задачи.** Принимаются статьи в основном по следующей тематике.

Элементарные процессы (передача энергии, перенос заряда, химические превращения).

Строение химических соединений, реакционная способность. Влияние внешних полей и среды на химическое превращение; молекулярная динамика и молекулярная организация.

Динамика и кинетика фото- и радиационно-индуцированных процессов.

Механизм химических реакций в газовой и конденсированной фазах и на межфазных границах.

Цепные и тепловые процессы воспламенения, горения и детонации в газах, в двухфазных и конденсированных системах; ударные волны.

Новые физические методы исследования химических реакций, химическая физика биологических процессов; химическая физика полимерных материалов; химическая физика наноматериалов.

Статьи зарубежных авторов публикуются в английской версии журнала.

Статьи, поступившие в редакцию на русском языке, публикуются в английской версии журнала (Russian Journal of Physical Chemistry B) по решению редколлегии.

I. Схема построения статьи для журнала (набирать текст в формате DOC, шрифт Times New Roman; 14 шрифт, 1.5 интервала для статьи, включая аннотацию, список литературы, страницу “Подписи к рисункам”):
УДК 535.71 (в левом углу, набрать курсивом)

ЗАГЛАВИЕ СТАТЬИ (набрать прописными полужирными буквами)

И. О. Фамилия (авторы)

Место работы авторов (название института и РАН (т.е. Российской академии наук)
писать полностью, без указания почтового адреса, набрать курсивом)

E-mail: электронный адрес одного из авторов (набрать по центру курсивом)

Поступила в редакцию

после доработки

принята в печать

(верхние три строки набрать прямо, по центру, без подчеркиваний и многоточий;
даты проставляются редакцией)

Текст аннотации (**без слова “аннотация”, без абзаца**) на русском языке (14 шрифт, 1.5 интервала)

Ключевые слова: (без абзаца, 14 шрифт, 1.5 интервала; сами слова набрать прямо, в конце поставить точку)

Текст статьи (14 шрифт, 1.5 интервала; название раздела набирать прописными полужирными буквами, подраздела – строчными полужирными, подподраздела – строчными светлыми; в конце точка не ставится).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (набрать по центру светлыми прописными буквами)

В самом конце статьи расположить английскую аннотацию с названием статьи и ФИО авторов, а затем английский список литературы.

На отдельных страницах: список литературы для русской и отдельно английской версий (**нумерация без квадратных скобок**), подписи к рисункам, рисунки (каждый), таблицы (каждая), английский текст аннотации.

II. Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания).

КНИГА

Ширяев А.С. Экологические и демографические проблемы здоровья. М.: Медицина, 1976. Ч. 2.

Для переводных книг одновременно с выходными данными русского перевода даются выходные данные на языке оригинала (авторы, название, издательство, город, год).

ЖУРНАЛ

Реутов С.И., Сафронов К.Б. // *Вопр. экономики.* 1985. № 1. С. 57.

Шарапов В.Н., Васильева А.М. // *Докл. АН СССР.* 1984. Т. 279. № 2. С. 471.

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

Салонов Ю.М., Суворов В.Н. Методы оценки эффективности взаимозамещения производственных ресурсов: А.с. 163513. СССР // *Б.И.* 1986. № 13. С. 44.

МАТЕРИАЛЫ СИМПОЗИУМОВ, КОНФЕРЕНЦИЙ

Kauffman C.W., Chuanjun Y., Nicholls J.A. et al. // Proc. 19th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1982. P. 591.

ПАТЕНТ

Оформляется как авторское свидетельство.

ПРЕПРИНТ

Спиридонова В.И. Препринт № 453. М.: ИНИОН, 1984.

ДЕПОНИРОВАНИЕ

Спиридонова В.И. Понятие свободы у М. Крозье и его критика. М.: 1984, 24 с. Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.

ДИССЕРТАЦИЯ, АВТОРЕФЕРАТ

Мельник Л.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1983.

Примечание: если авторов более пяти, необходимо давать *первые три фамилии и др.*

При подготовке статей необходимо соблюдать следующие правила

1. Статьи должны быть тщательно отредактированы, оформлены и распечатаны на лазерном принтере (не принимаются статьи с плохо и мелко набранными символами в формулах и индексах). Объем статьи не должен превышать авторский лист, обзорной статьи — полтора авторских листа. В объем статьи входят: аннотация, текст, таблицы, библиография, подписанные подписи и рисунки (*не более одного рисунка на каждые 3.5 стр. текста*, рис. 1а и 1б считаются за два рисунка); в тексте статьи необходимо давать (*в скобках*) оригинальное написание иностранных фамилий, кроме всемирно известных. **Авторы могут предоставить свой вариант перевода статьи.**

Ссылки на рисунки и таблицы набираются с пробелами (рис. 1, табл. 2 вместо рис.1,табл.2). Кавычки и скобки не отделяются пробелами от заключенных в них слов: (при 300 К), (а). Между знаком номера и числом ставится пробел: (№ 2).

2. Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 7 стр. (2 рис.) текста, а в “Письма в редакцию” — 2 стр.

3. **В редакцию предоставляется (jcr@chph.gas.ru) статья с полным комплектом документов.** В конце статьи ставятся подписи авторов. *К статье отдельным файлом прилагаются данные авторов* (фамилия, имя, отчество, домашним и служебным телефонами и электронным адресом), указав лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку. **Необходимые для публикации документы — акт экспертизы и направление от института**, в котором выполнена работа; справка аспиранта, если таковой присутствует среди авторов, а также договоры о передаче авторского права (*только в электронном виде отдельными файлами*), *подписанными всеми авторами статьи (дата проставляется редакцией)*: по форме, которую вы можете найти (и “скачать”) на сайте <http://j.chph.ru> или сделать запрос в редакцию по адресу jcr@chph.gas.ru. **Правила для авторов и образец оформления статьи** расположены на сайте <http://j.chph.ru>.

Заключение договора является основой для передачи рукописи в производство, поскольку указанным договором автор гарантирует не только предоставление определенных прав на ее использование, но и оригинальность статьи, передачу статьи только одному издателю.

3.1. Порядок предоставления электронной версии.

Файлы электронной версии статьи, содержащие текстовую часть и табличный материал, предоставляются в формате DOC, шрифт (размер 14) Times New Roman, интервал между строками — 1.5. Иллюстрации должны быть выполнены отдельными файлами. **Папке, содержащей файлы, и самим файлам статьи присвоить имя (с использованием только латинских букв) по транслитерации фамилии первого автора произведения.**

4. Текст статьи печатается без помарок и вставок *через 1.5 компьютерных интервала 14 шрифтом, сноски — 12 шрифтом через 2 интервала (редактор Word, формат DOC)* с полями 3 см с левой стороны, 2 см — снизу и сверху, 2 — справа. На странице не более 28–30 строк по 60–65 знаков в строке. Страницы нумеруются по порядку *в правом верхнем углу* без литерных наращений (т.е. 7, 8 и т.д., а не 7, 7а и т.д.). **Рукописи, направленные авторам на доработку, подлежат возврату в редакцию в рекомендованный срок с произведенными изменениями и исправлениями в тексте. Подробный ответ рецензенту должен быть отдельным файлом, в котором на каждое замечание рецензента приводится ответ авторов.**

5. Каждая таблица должна быть пронумерована и напечатана на отдельной странице (**если в статье одна таблица, она тоже нумеруется**). Слово “Таблица” и ее номер набираются светлым курсивом; название (отдельный список не нужен) располагается над таблицей и набирается полужирным шрифтом, **в конце точка не ставится**. В тексте статьи набирать — табл., исключая начало предложения, где это слово пишется полностью. Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

6. В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Обращаем внимание авторов: если нет возможности дать полную ссылку, можно указать сайт данной работы. *В тексте статьи ссылки обозначаются порядковой цифрой и в квадратных скобках. Не допускаются обозначения нескольких литературных источников одной цифрой.* Необходимо предоставить в редакцию *два варианта списка литературы, соответственно для русской и английской версий*, по возможности снабдив их указанием идентификатора цифрового объекта (doi). Также необходимо предоставить **аннотацию** на английском языке.

7. **Рисунки (и таблицы) размещаются отдельно от текста** в конце статьи. Рисунки должны быть с хорошим разрешением в масштабе, позволяющем четко различать надписи, обозначения и символы точек. **Заключать рисунок в рамку не нужно.** Переменные по осям желательно обозначать не длинной надписью, а символами, объясняя их значение в тексте или в подписи к рисунку (*все вместе на отдельной странице*). Не рекомендуется загромождать рисунок лишними деталями: вставки необходимо по возможности убрать, большинство надписей выносятся в подпись к рисунку, а на рисунке заменяется цифрами (*курсив*). **Надписи и единицы измерения должны быть на русском языке.** Если рисунок состоит из нескольких частей, каждая из них обозначается русскими курсивными буквами *a, b, v* и т.д. и располагается *сверху по центру* над каждой частью. На полях рукописи (*слева*) указывается место **рисунка и таблицы** (напротив первой ссылки на него в тексте). Подпись под рисунком: Рис. 1, на следующей строке – к статье Петрова и др. В тексте статьи следует писать – рис. 1 (строчные светлые буквы), на странице “Подписи к рисункам” – **Рис. 1.** (с прописной буквы, полужирными, после цифры поставить точку). **Если в статье один рисунок, он тоже нумеруется.**

8. Химические и математические формулы и символы. Шрифт нижних и верхних индексов должен быть чуть меньше символов на строке. *Следует избегать громоздких математических обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо корней*, а также *exp* – для экспоненциальной зависимости. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, *номер формулы ставится у правого края страницы. Нумеровать нужно лишь те формулы, на которые имеются ссылки в статье.* **Разметка одного экземпляра распечатки:** надстрочные и подстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом дугами снизу и сверху соответственно: $C^{\textcircled{S}}$, $H_{\textcircled{r}}$. Запрещается пользоваться русскими буквами в формулах, индексах и обозначениях.

9. При разметке статьи нужно выполнить следующее: *греческие* буквы подчеркивать красным карандашом снизу (одной чертой), *векторные* величины – синим (без стрелки над буквой), буквы латинского *рукописного* шрифта следует отмечать на полях и подчеркивать желтым карандашом (например, *Ж* рукоп.).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные и строчные) буквы латинского алфавита, имеющие сходные начертания (*C, c; K, k; P, p; O, o; S, s; U, u; V, v* и т.д.), буквы *I(i)* и *J(j)*, букву *I* и римскую единицу *I*, а также арабскую цифру *1* и римскую *I*, *|* (вертикальная черта), цифру *1* и штрих в индексах, латинское эль *l* и *e*. *Прописные* буквы подчеркиваются простым карандашом двумя черточками снизу $\underline{\underline{C}}$, а *строчные* – сверху (\bar{c}).

Математические символы типа *sin, sh, Re, lim, inf, max, exp*, ноль, а также химические элементы необходимо отмечать квадратной скобкой снизу простым карандашом (например, $\lg l = \underline{\square} 0, \underline{\square} Fe$).

Следует избегать значков типа *x* (крестик), *O* (кружок). *Сокращения названий соединений, научных терминов и выражений, кроме общепринятых* (ЭПР, ЭДС и т.д.), – не допускаются.

10. Авторы должны исключить неприемлемые практики, перечисленные ниже:

- фабрикация и фальсификация данных;
- плагиат: неправомерное использование чужих идей и работ без соответствующего указания источника и получения разрешения на их использование;
- повторная публикация: подача статей в несколько журналов;
- дублирующие публикации (самоплагиат: направление и публикация похожих или идентичных рукописей в разные журналы, часто на разных языках).

11. Все материалы, поступившие для публикации, проходят анонимное рецензирование.

12. После принятия рукописи к публикации автор не может вносить существенных изменений и дополнений.

13. Корректуры русской и английской версий высылаются только по электронной почте.

14. Оттиски русской и английской версий высылаются по электронной почте.

15. Решение о публикации или отклонении авторских материалов принимается редакционной коллегией.

16. Редакция не вступает в дискуссию с авторами отклоненных статей.

17. Рукописи не возвращаются.

18. Редакция оставляет за собой право не рассматривать статьи, оформленные не по правилам.

19. Журнал издается Pleiades Publishing, Ltd. на английском языке под названием **Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics**.